

N ° d'ordre : 3892

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Electronique

Par

DANG Minh Trung

Sous la direction de

Lionel HIRSCH et Guillaume WANTZ

**ELABORATION DE CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES
A BASE DE POLYMERES CONJUGUES,
ETUDES DES SYSTEMES RETICULABLES**

Soutenue le : 26 Novembre 2009

Après avis de :

M. Thomas HEISER	Professeur, InESS, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Roberto LAZZARONI	Professeur, SCMN, Université de Mons-Hainaut	Rapporteur
<i>Devant la Commission d'examen :</i>		
M ^{me} . Christine DAGRON-LARTIGAU	Maître de Conférences, IPREM, Université de Pau	Examineur
M. Olivier J. DAUTEL	Chargé de Recherche, ICG, Université de Montpellier	Examineur
M. Pascal FOUILLAT	Professeur, IMS, Université Bordeaux 1	Examineur
M. Thomas HEISER	Professeur, InESS, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Lionel HIRSCH	Chargé de Recherche, IMS, CNRS	Directeur de thèse
M. Roberto LAZZARONI	Professeur, SCMN, Université de Mons-Hainaut	Rapporteur
M. Jean Paul PARNEIX	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux	Examineur
M. Guillaume WANTZ	Maître de Conférences, Institut Polytechnique de Bordeaux	Directeur de thèse

Kính dâng hương hồn ông bà nội và cô tám

Dành cho ba mẹ, em gái Thiên Trân, chị Thu Nguyệt, chị Ngọc Hiếu

A la mémoire de mes grands parents, à ma tante

A mes parents, mes sœurs Thiên Trân, Thu Nguyệt, Ngọc Hiếu

Remerciements

Toute ma reconnaissance va en premier lieu à Lionel Hirsch et Guillaume Wantz, directeurs de thèse, avec qui j'ai eu la chance unique de travailler, d'être dirigé, d'être enseigné. Merci de m'avoir initié au photovoltaïque, de m'avoir appris à faire des cellules solaires organiques. Mon manuscrit de thèse n'aurait jamais vu le jour sans l'aide précieuse de leur part. Je tiens à les remercier sincèrement pour leur disponibilité, leur gentillesse, et leur patience. Grâce à eux cette thèse a pu être menée et dirigée dans d'excellentes conditions.

Je voudrais remercier des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail. Je tiens à remercier Messieurs Thomas Heiser et Roberto Lazzaroni d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Leur interrogation ainsi que les discussions ont contribué à améliorer ce manuscrit. Je tiens également à remercier Christine Dagron-Lartigau et Olivier Dautel d'avoir accepté d'examiner ce travail. Merci pour votre discussion utile lors de la soutenance. Je remercie en particulier Olivier Dautel pour toutes les molécules qu'il a synthétisées, merci pour avoir participé à la correction de la thèse. J'adresse mes remerciements à Messieurs Pascal Fouillat et Jean-Paul Parneix d'avoir participé au jury. Je remercie en particulier Mr Jean-Paul Parneix pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « électronique organique » du laboratoire IMS (ELORGA).

Je tiens à remercier Eric Cloutet pour les discussions intéressantes sur les polymères. J'éprouve ma reconnaissance aux membres de l'équipe ELORGA pour leur coup de main, leur sympathie. Merci à Adrien Schombourger pour sa disponibilité qui favorise le déroulement des manipulations. Je pense à Mathieu Urien, Pascal Tardy, Cheng Che Chu, Laurence Vignau ainsi que tous les doctorants passés dans l'équipe. Merci également à tous les stagiaires passés dans l'équipe, ce fût un grand plaisir en particulier de travailler avec Jesus Cantu.

Merci à l'équipe Bioélectronique et Nathalie Isac pour leur gentillesse, pour les discussions pendant le temps du café. Merci à Simone Dang Van pour sa sympathie.

Un grand merci à mes enseignants qui m'ont toujours encouragé : Nguyen Thi Lenh Anh, Tran Cong Nghiep, Nguyen Thi Toan, Huynh Thi Kieu Xuan...

Merci à mes chers amis Tran Nguyen Ngoc Loan, Ta Tien Lai, Dang Quy Hung, Vo Bao Hung, La Thi Hoai Trang, Ngo Thi Huong Viet, Pham Phuoc Dien...

Pour finir, un immense merci à mes parents, ma famille.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse concerne l'élaboration des cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués. Dans un premier temps, l'objectif a consisté à établir un protocole expérimental de fabrication des dispositifs. Nous avons donc choisi d'utiliser une structure classique (ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al) de façon à pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Nous avons mené une étude systématique sur l'influence de l'atmosphère ambiante lors des étapes de pesées et de dépôt de la couche active. Nous avons poursuivi cette étude sur plusieurs paramètres : la masse molaire du polymère, le solvant utilisé, la vitesse d'accélération lors du dépôt et le recuit thermique. Nous avons montré que les rendements s'améliorent par l'insertion d'une couche transparente de PEDOT : PSS qualifié « haute conductivité ». L'efficacité de cette couche peut s'exploiter seulement dans certaine limite : le recuit au delà de 120°C conduit à la possible décomposition de ce PEDOT : PSS. De même, l'insertion d'une couche ultramine de LiF (1nm) augmente le rendement des cellules. Après avoir mis au point de protocole de fabrication des cellules solaires, nous nous sommes intéressés à l'étude des molécules réticulables pour l'amélioration de la durée de vie des dispositifs. Il s'agit des dérivés de polythiophène et pérylènediimide portant des groupements réticulables. Nous avons montré que ces molécules sont facilement réticulées par voie sol-gel ou radiation UV. Néanmoins, les performances photovoltaïques demeurent extrêmement faibles, à cause de l'attaque de la couche d'ITO par l'acide, l'effet néfaste de catalyseur et l'encombrement stérique causé par des chaînes latérales.

Abstract

This contribution deals with the elaboration of polymer-based photovoltaic solar cells. At first, this work was devoted to validate the experimental procedure in our laboratory. We fabricated cells consisting of the conjugated polymer poly (3-hexylthiophene) (P3HT, electron donor) blended with a fullerene derivate [6, 6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM, electron acceptor). The optical, morphological and photovoltaic properties of cells with a structure of ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al has been investigated. We showed the influence of the ambient atmosphere during weighing of compounds or during solution processing. We also studied many parameters such as the active layer thickness, the polymer molecular weight, the solvent nature and the spinning acceleration time. We studied the effect of solvent and thermal annealing treatment on the performance of organic solar cells. The power conversion efficiency was significantly improved by insertion of a layer PEDOT: PSS qualified as “high conductivity grade”. This specific PEDOT: PSS limits the annealing temperature at 120°C since it dramatically decomposes at higher temperature. The addition of an ultra-thin LiF layer (1 nm) improved significantly the performances. We studied the potential of crosslinkable molecules as active layer: polythiophene and perylene derivatives with specific crosslinkable moities in order to improve the durability of devices. These molecules were able to crosslink by sol-gel method or UV- irradiation. However, the power conversion efficiency of cells was extremely low due to the attack of ITO by acid or due to catalysts involved.

SOMMAIRE

LISTE DE FIGURES	13
LISTE DES TABLEAUX.....	17
INTRODUCTION.....	19
<i>CHAPITRE I : PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE.....</i>	23
I. Généralité sur l'énergie photovoltaïque	23
I.1. Contexte énergétique.....	23
I.2. Le soleil et l'énergie solaire	24
I.3. Terminologie « photovoltaïque » - les dates importantes.....	25
I.4. Topo sur les différentes technologies existantes	27
I.4.1. Filières silicium	28
I.4.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures).....	28
I.4.3. Cellules III-V multijonctions	29
I.4.4. Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)	29
I.4.5. Filière organique : un saut technologique potentiel	29
II. Cellules solaires organiques	31
II.1. Semiconducteur organique	31
II.1.1. Pourquoi seuls les semiconducteurs permettent la conversion photovoltaïque ?	31
II.1.2. Origine de conduction des molécules organiques conjuguées.....	32
II.1.3. Conduction par sauts	35
II.1.4. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique	35
II.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques	39
II.2.1. Absorption des photons- Génération des excitons.....	39
II.2.2. Diffusion des excitons	40
II.2.3. Dissociation des excitons	40
II.2.3.1. Cellule de type Schottky	40
II.2.3.2. Jonction donneur/accepteur.....	41
II.2.4. Transport et collection des charges vers les électrodes	42
II.3. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires	43
II.3.1. Le gisement solaire.....	43
II.3.2. Caractéristique courant-tension I(V)	45
II.3.2.1. Courant de court-circuit J_{cc}	45
II.3.2.2. Tension à circuit ouvert V_{co}	45
II.3.2.3. Facteur de forme FF.....	46
II.3.2.4. Rendement quantique externe EQE	46
II.3.2.5. Rendement de conversion en puissance η	47
II.3.2.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique	47
II.4. Architecture d'une cellule solaire organique.....	48
II.4.1. Structure monocouche	48
II.4.2. Structure bicouches	49

II.4.3.	Structure à hétérojonction volumique.....	51
II.4.4.	Structure p-i-n.....	52
II.4.5.	Cellules tandem.....	54
II.4.6.	Hétérojonction moléculaire.....	56
II.5.	Avantages et inconvénients.....	56

CHAPITRE II : ELABORATION DE CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES61

I.	Matériaux.....	62
I.1.	Poly (3-hexylthiophène) (P3HT) comme donneur d'électron.....	62
I.1.1.	Orientation du P3HT et le transport de charge.....	63
I.1.2.	Méthode de dépôt : spin-coating, dip-coating et drop-casting.....	64
I.1.3.	Relations entre morphologie des couches minces et mobilité des charges.....	65
I.2.	Fullerène (PCBM) comme accepteur d'électron.....	68
II.	Fabrication des dispositifs - Mise au point des conditions expérimentales.....	68
II.1.	Géométrie d'une cellule solaire organique-Conditions de mesures.....	68
II.2.	Préparation des électrodes.....	70
II.2.1.	Cathode ITO/PEDOT : PSS.....	70
II.2.2.	Anode d'aluminium.....	72
II.3.	Mise en forme de la couche active.....	73
II.3.1.	Pesage : Air ou Azote.....	73
II.3.2.	Dépôt : Air ou Azote.....	74
II.3.3.	Contrôle de l'épaisseur.....	77
II.4.	Paramètres pour le contrôle de la morphologie.....	80
II.4.1.	Régiorégularité du P3HT et Performances photovoltaïques.....	81
II.4.2.	Masse molaire.....	82
II.4.3.	Rapport massique donneur : accepteur.....	84
II.4.4.	Recuit thermique.....	87
II.4.5.	Solvant.....	97
II.4.5.1.	Absorption UV-vis.....	105
II.4.5.2.	Microscopie à Force Atomique.....	107
II.4.5.3.	Performances photovoltaïques.....	108
II.4.5.4.	Conclusion.....	109
II.4.6.	« Solvent annealing ».....	110
II.4.6.1.	Influence de « solvent annealing » sur la morphologie.....	110
II.4.6.2.	«Solvent annealing» et performances photovoltaïques.....	112
II.4.7.	Ajout d'additifs - approche hybride.....	112
III.	Utilisation de différentes formulations du PEDOT : PSS pour la préparation de cellules solaires à base de P3HT : PCBM.....	114
III.1.	Généralité sur PEDOT : PSS.....	114
III.2.	Différentes formulations de PEDOT : PSS et cellules solaires photovoltaïques.....	116
III.3.	Compréhension de comportement de PEDOT : PSS (High conductivity).....	121
III.4.	Intercalation d'une couche de LiF.....	124
III.5.	Utilisation de Calcium.....	125
III.6.	Conclusion.....	127

CHAPITRE III : CELLULES SOLAIRES A BASE DE POLYMERES RETICULABLES131

I.	Contexte et Bibliographie	131
I.1.	Bibliographie.....	132
I.2.	Stratégie	137
II.	Polythiophène silylé DO302	138
II.1.	Mise en évidence de la réticulation	139
II.2.	Cellules solaires à base de DO302	141
II.3.	Conclusion	144
III.	Polymère silylé DO421	145
III.1.	Mise en évidence de l'hydrolyse-polycondensation par FTIR.....	146
III.2.	Réticulation de DO421 : Absorption UV-visible	147
III.3.	Analyse thermogravimétrique	149
III.4.	Cellule solaire à base de DO421	150
III.4.1.	Cellules DO421 : PCBM et DO421_F : PCBM	150
III.4.2.	Ajout de THF dans le cas P3HT : PCBM.....	151
III.4.3.	Ajout de TBAF dans le cas P3HT : PCBM	152
III.4.4.	Conclusion.....	154
IV.	Molécule DO266.....	154
V.	Autres molécules « réticulables » étudiées.....	156
V.1.	Polymère DO288.....	156
V.2.	Polymère DO326.....	159
VI.	Conclusion	162
	CONCLUSION GENERALE	165
	ABREVIATIONS.....	169
	REFERENCES.....	173

Liste de figures

Figure 1 : Rendements photovoltaïques records 2009 AM1.5 Spectrum (1000 W/m ²) à 25°C (ICE 60904-3:2008, ASTM G-173-03-Global) ⁴	27
Figure 2 : Chargeur solaire portatif (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies ¹⁸	30
Figure 3 : Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation (Image reprise dans la référence ²¹)	33
Figure 4 : Schéma de bande d'un polymère π conjugué (Image reprise dans la référence ²¹)	34
Figure 5 : Polythiophène à l'état neutre (en haut) et polaron positif dans un polythiophène (en bas)	35
Figure 6 : Structures des polymères conjugués les plus connus dans les cellules solaires photovoltaïques.	36
Figure 7 : Structure des petites molécules les plus connues dans les cellules photovoltaïques.	38
Figure 8 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque D/A	39
Figure 9: Diagramme énergétique de l'interface donneur/accepteur (Image reprise dans la référence ⁹⁵)	41
Figure 10 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03) (Image reprise dans la référence ¹²²)	44
Figure 11 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque	45
Figure 12 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	47
Figure 13 : Structure d'une cellule fabriquée par C. W. Tang ¹³²	50
Figure 14 : Structure des cellules solaires réalisées par Hiramoto ¹⁵⁴	52
Figure 15 : Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9% ¹⁶³	53
Figure 16 : Première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto, (image reprise dans ¹⁶⁵)	54
Figure 17 : Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem ¹⁶⁴	55
Figure 19 : Enchaînements possibles des poly (3-hexylthiophène)s (P3HTs)	62
Figure 20 : Conformation des triades à base de P3HT	62
Figure 21 : (a) Structure cristalline de Polythiophène. (b) Texture "Plane-on" (à gauche) et "Edge-on" (c) (à droite) ¹⁹²	63
Figure 22 : AFM (gauche) et la mobilité OFET de P3HT régiorégulier déposé par différentes techniques à partir de solutions dans le chloroforme ²⁰⁰	65
Figure 23 : Structure type des cellules solaires organiques réalisées pour cette étude	69
Figure 24 : Spectre en transmission d'une plaque de Verre/ITO (pointillé-rouge) et d'une plaque de Verre/ITO/PEDOT : PSS (30 nm) (trait continu-bleu).	70
Figure 25 : Schéma d'une plaque de verre/ITO avant et après gravure	71
Figure 26 : Performances photovoltaïques des cellules solaires élaborées dans deux différents environnements : air ambiant ou boîte à gants d'azote ; avec et sans recuit thermique des couches actives.	75
Figure 27 : Caractéristiques I-V des cellules ITO/PEDOT : PSS/P3HT/PCBM/Al fabriqués dans deux différents environnements.	76

<i>Figure 28 : Epaisseur de la couche PEDOT : PSS + P3HT : PCBM en fonction de vitesse d'accélération. L'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS est d'environ 30 nm</i>	78
<i>Figure 29 : Epaisseur de la couche PEDOT : PSS/P3HT : PCBM en fonction de la vitesse de rotation ; Epaisseur de la couche de PEDOT : PSS est de 100 nm</i>	79
<i>Figure 30 : Dépendance de l'épaisseur en fonction de la concentration de P3HT : PCBM et en fonction de la masse moléculaire du P3HT. En abscisse est portée la concentration (en mg/ml) de la solution en P3HT.</i>	79
<i>Figure 31 : Morphologie idéale de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique.</i>	80
<i>Figure 32 : Efficacité moyenne de dispositifs à base de P3HT : PCBM pour différentes durées de recuits à 150°C</i> ²³³	81
<i>Figure 33 : Images de microscope optique des composites P3HT : PCBM (55:45) après 3 heurs de recuit à 150°C.</i> ²³³	82
<i>Figure 34 : Influence de la masse molaire sur la morphologie étudié par DRX (a) et AFM (b)</i> ²⁵⁵	83
<i>Figure 35 : Diffractogramme des films de P3HT:PCBM avec différentes concentrations : 50 (b), 37 (c), 28 % (d). Ces films sont déposés sur le substrat Verre/ITO/PEDOT :PSS</i> ²⁶³	85
<i>Figure 36 : Spectre UV-visible pour le P3HT (en solution et à l'état solide) et les films de P3HT :PCBM pour différentes concentrations de PCBM</i> ²⁶⁸	85
<i>Figure 37 : XRD data of P3HT:PCBM blends as a function of annealing temperatures</i> ²⁶²	88
<i>Figure 38 : Absorption UV-visible du film P3HT : PCBM (a) recuit à 130°C pendant les durées différentes</i> ²⁶⁵ (b) recuit à différentes température ²⁹⁴	89
<i>Figure 39 : Effet de recuit thermique sur les performances photovoltaïques. La durée du recuit a été fixée à 5 minutes. Les valeurs ont été obtenues sous éclaircissement standard (AM 1.5 @ 100 mW/cm²)</i>	94
<i>Figure 40 : Résistance série des cellules solaires en fonction de la température de recuit. L'épaisseur de la couche active est de 160 nm.</i>	95
<i>Figure 41 : Rendements des cellules solaires traitées à différentes température : (A) chloroforme et (B) trichlorobenzène</i>	96
<i>Figure 42 : Diffraction des rayons X de films de P3HT :PCBM (1 :2) déposés à partir de Chlorobenzène (à gauche) et de tétrahydronaphthalène (à droite)</i> ²⁸²	100
<i>Figure 43 : Absorption UV-visible du mélange P3HT :PCBM (1 :2) déposé à la tournette à partir de CB et THN</i> ²⁸²	101
<i>Figure 44 : Représentation schématique du rôle des solvants « additif » sur la couche active constituant polymère et fullerène</i> ³⁴⁷	103
<i>Figure 45 : Solvants utilisés et leur température d'ébullition</i> ³⁵⁸	105
<i>Figure 46 : Spectres d'absorption des films P3HT : PCBM, déposé s à partir de différents solvants</i>	106
<i>Figure 47 : Images AFM (phase) des films déposés à partir des solutions préparées avec CB (en haut) et THN (en bas), les films non –traités (à gauche) et recuit à 175°C (à droite)</i>	107
<i>Figure 48 : Performances photovoltaïques de différents types de dispositifs. Sans (carré vide, rouge) et avec recuit (carré-plein, bleu)</i>	109
<i>Figure 49 : Images AFM: Topographies: [(a) "slow-grown" et (b) "fast-grown"]. et Phase: [(c) slow- et (d) fast-grown]</i> ³⁶³	111
<i>Figure 50 : Effet de la vitesse de croissance et du traitement thermique sur l'absorption du P3HT :PCBM.</i> ³⁶²	111
<i>Figure 51 : Structures de Cu(CN)4PP</i> ³⁷⁶ (a) et DPA ³⁷⁷ (b).....	113
<i>Figure 52 : Structures chimique des copolymères diblocs</i> ³⁷⁹	113

Figure 53 : Structures chimique des copolymères thiéno-thiophène ³⁸⁴	114
Figure 54 : Poly (3,4-ethylenedioxydthiophene : polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS)	115
Figure 55 : Performances photovoltaïque des cellules avec différentes anodes ainsi que les épaisseurs de couches constituantes.....	118
Figure 56 : Performances photovoltaïque des cellules avec différentes anodes ainsi que les épaisseurs de couches constituantes.....	119
Figure 57 : Performances photovoltaïques des cellules solaires préparées avec PEDOT : PSS (HC), en fonction de la température	120
Figure 58 : Paramètres photovoltaïque des cellules ITO/PEDOT : PSS (HC)/P3HT : PCBM/Al avec différentes températures de recuit de PEDOT : PSS.	122
Figure 59 : Variation des performances des cellules solaires en fonction de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS pour le HC à gauche et le C à droite	123
Figure 60 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension d'une cellule dans l'obscurité (vide) et sous éclairment (plein) à 100 mW/cm ² . Représentation en échelle linéaire à gauche et semi-logarithmique à droite	126
Figure 61 : Structure de dérivé de PCBM avec deux groupement diacétylènes.....	132
Figure 62 : Structure des fullerènes, l'image optique des mélanges P3HT : fullerène après le recuit à 150°V, 600 minutes (en bas). Rendements des cellules solaires en fonction du temps de recuit à 150°C (en haut).....	132
Figure 64 : « Thermocleavage » de polythiophène ⁴²⁵	133
Figure 65 : Structure moléculaire d'un polythiophène ponté et les performances photovoltaïques associées ⁴⁴⁰	133
Figure 66 : Structure de copolymère branché	134
Figure 68 : Stabilité thermique en fonction de la durée de recuit (en haut) ; Changement morphologiques suivi par TEM (en bas) ⁴¹⁷	135
Figure 69 : Image microscope optiques (a) P3HT: PCBM et (b) P3HNT: PCBM après recuit thermique à 150°C	136
Figure 70 : Structure de copolymère synthétisé par Bumjoon J. Kim ⁴²³	136
Figure 71 : Représentation schématique de la réticulation via les chaînes latérales du donneur.	137
Figure 72 : Exemple d'un polythiophène précurseur sol-gel : a) structure chimique; modélisation moléculaire du polymère; b) avant hydrolyse/polycondensation; c) après hydrolyse/ polycondensation.	138
Figure 73 : Structure de polythiophènesylilé.....	138
Figure 74 : Spectre IR du DO302 avec différents traitements.....	139
Figure 75 : Spectres d'absorption UV-visible en film de DO302.....	140
Figure 76 : Présentation schématique de la réticulation par la vapeur d'acide chlorhydrique.	141
Figure 77 : Montage expérimental pour la réticulation par la vapeur d'acide chlorhydrique. Image d'une cellule attaquée par l'acide Chlorhydrique.	141
Figure 78 : Courbe caractéristique IV d'une cellule à base de DO302 : PCBM non-réticulée.....	142
Figure 79 : Courbes I(V) d'une cellule réticulée.....	143
Figure 80 : Performances photovoltaïques des cellules solaires à base de P3HT : DO302 : PCBM. Avec et sans recuit thermique.	144
Figure 81 : Structure de DO421 et DO386	145
Figure 82 : Spectre UV-visible de DO421 en comparaison avec DO386	146

<i>Figure 83 : Spectre IR du DO302 avec différents traitements.....</i>	147
<i>Figure 84 : Spectres UV-Visible de DO421 et DO421_F.....</i>	148
<i>Figure 85 : Spectre UV-visibles de DO402 avec différents traitements, avant et après lavage.....</i>	148
<i>Figure 86 : Analyse thermogravimétrique de deux polymère DO421 et DO421_F.....</i>	149
<i>Figure 87 : Démonstration de la résistance d'une couche DO421 réticulé contre le solvant.....</i>	149
<i>Figure 88 : Performances photovoltaïques du mélange DO421 : PCBM en fonction de la température de recuit.</i>	150
<i>Figure 89 : Spectres UV-visible des couches DO386 : PCBM avec différentes concentration de TBAF et épaisseurs des couches</i>	152
<i>Figure 90 : Solution de PCBM (à gauche) et PCBM+TABF (1 M) (à droite) dans ODCB.....</i>	153
<i>Figure 91 : Structure chimique de DO266</i>	154
<i>Figure 92 : Spectre d'absorption UV-visible et de fluorescence du DO266 avant et après la réticulation</i>	155
<i>Figure 93 : Représentation schématique de la réticulation de DO266 par sol-gel.....</i>	155
<i>Figure 94 : Structure de DO288 (à gauche) ; Représentation schématique de la réticulation de DO288 (à droite).....</i>	157
<i>Figure 95 : Rendements photovoltaïques des cellules ITO/PEDOT : PSS/DO288 : PCBM/LiF/Al</i>	157
<i>Figure 96 : Rendements photovoltaïques des cellules ITO/PEDOT : PSS/DO288 /C₆₀/LiF/Al</i>	158
<i>Figure 97 : Structure de DO326 et Spectre d'absorption du DO326 (90 % HT).....</i>	159
<i>Figure 98 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO326 (90%HT) : PCBM.....</i>	160
<i>Figure 99 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO326</i>	161

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Evénements notables dans l’histoire du photovoltaïques</i>	25
<i>Tableau 2 : Travail de sortie des éléments, exprimé en eV^{120,121}</i>	43
<i>Tableau 3 : Mobilité des charges dans le P3HT mesurées en configuration OFET en fonction des solvants et des techniques de dépôts. Entre parenthèse, nous avons reporté la température d’ébullition des solvants</i>	67
<i>Tableau 4 : Performances photovoltaïques obtenus pour la structure ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al</i>	73
<i>Tableau 5 : Principales caractéristiques des solvants utilisés</i>	77
<i>Tableau 6 : Rendements photovoltaïques répertoriés dans la littérature pour le couple P3HT : PCBM en fonction des paramètres expérimentaux.</i>	91
<i>Tableau 7 : Tableau récapitulatif des différents solvants utilisés dans la littérature. Etude de l’effet de solvant sur les cellules solaires (☼) et les transistors(Δ), études sans réalisation de dispositif (§)</i>	98
<i>Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différents solvants utilisés dans la littérature. Etude de l’effet de solvant sur les cellules solaires (☼) et les transistors(Δ) (solvants et mélange de solvants), études sans réalisation de dispositif (§)</i>	102
<i>Tableau 9 : PEDOT :PSS (Baytron P) et ses caractéristiques¹⁰⁹</i>	115
<i>Tableau 10 : Différentes formulation de PEDOT : PSS et ses principales caractéristiques données par les fournisseurs</i>	116
<i>Tableau 11 : Epaisseur des couches actives et de PEDOT : PSS des échantillons de la Figure 55</i>	117
<i>Tableau 12 : Epaisseur des couches actives et de PEDOT : PSS des échantillons de la Figure 56</i>	119
<i>Tableau 13 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires avec et sans LiF</i>	124
<i>Tableau 14 : Comparaison des performances des cellules avec Al et Ca/Al anodes. $d_{(PEDOT : PSS-P3HT : PCBM)} = 168 \pm 5 \text{ nm}$</i>	125
<i>Tableau 15 : Performances photovoltaïques des cellules solaires avec et sans traitement thermique ITO / PEDOT : PSS+P3HT : PCBM ($171 \pm 5 \text{ nm}$) / anode</i>	126
<i>Tableau 16 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO386 : PCBM, avec et sans ajout de THF, avec et sans recuit thermique à 130°C</i>	151
<i>Tableau 17 : Influence de TBABr sur les performances photovoltaïque à base de P3HT : PCBM</i>	154

Introduction

Une cellule solaire photovoltaïque organique est composée d'une couche active de matériaux organiques, prise en sandwich entre deux électrodes. Cette couche peut en particulier être composée de polymère semiconducteur. Cette nouvelle génération de cellules solaires photovoltaïque, repose sur la découverte, en 1977, des polymères semi-conducteurs par A. McDiarmid, H. Shirakawa et A. Heeger qui leur a valu en 2000, le prix Nobel de Chimie. Les couches organiques à base de polymères présentent l'avantage d'être déposées par voie liquide, générant ainsi de plus faibles coûts de production grâce aux techniques dérivées du monde de l'impression. De ce fait, il devient possible d'augmenter de façon importante les surfaces exploitables, compensant ainsi en partie la perte associée à de plus faibles rendements de conversion de ces cellules photovoltaïques organiques.

Cette thèse est intitulée «Elaboration de cellules photovoltaïques organiques à base des polymères conjugués, étude de systèmes réticulables ». Un premier chapitre est consacré à décrire un panorama sur les cellules solaires photovoltaïques. Cette partie essaye de faire le point sur le domaine du photovoltaïque organique. Le travail présenté dans le deuxième chapitre est plus particulièrement axé sur l'étude des cellules solaires organiques en configuration réseaux interpénétré à base de matériaux très présents dans la littérature, i.e. **Poly (3-hexylthiophene)** (P3HT) et le **[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester** (PCBM). Cela nous a permis de démontrer la validité de notre protocole d'élaboration.

La production d'énergie électrique utilisant des matériaux organiques semiconducteurs reste un défi technologique majeur. L'un des freins au développement économiques de ce type de cellules est leur faible stabilité comparée aux cellules en silicium. C'est aussi dans cette problématique que se situe ce travail de recherche, qui consiste à mettre en œuvre de nouvelles molécules en tant que la couche photoactive. Le concept ici exploré est celui de matériaux réticulables, i.e. capables de créer un réseau de liaisons covalentes renforçant la structure. Ces travaux seront présentés au dernier chapitre.

Chapitre I

Photovoltaïque organique

Chapitre I : Photovoltaïque organique

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord l'importance de l'énergie photovoltaïque. Un panorama sur les différentes technologies actuelles est également présenté. Nous soulignons ensuite des généralités sur les cellules solaires organiques. Une description des origines du phénomène conducteur rencontré dans les matériaux π -conjugués est présentée. Les différentes étapes de la conversion photovoltaïques sont également décrites. Enfin, nous discutons sur les différentes architectures des cellules solaires organiques.

I. Généralité sur l'énergie photovoltaïque

I.1. Contexte énergétique

Le scénario de référence de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) prévoit que les besoins mondiaux en énergie primaire vont augmenter de 55 % entre 2005 et 2030, ceci dû notamment à une croissance exponentielle des pays émergents. Face à cette demande toujours croissante et à l'épuisement des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), qui restent néanmoins actuellement les sources primaires majoritaires de production d'électricité dans le monde (60%)¹, le recours aux énergies alternatives est devenu une priorité. Après les crises pétrolières dans les années 1970, l'énergie nucléaire a été très fortement développée, notamment en France, où elle représentait encore en 2005 près de 80 % de la production d'électricité¹. Cependant, les catastrophes de *Three Mile Island* (Etats-Unis) et de *Tchnernobyl* (Ukraine) associées au problème du retraitement des déchets radioactifs poussent certains gouvernements à diversifier progressivement leurs sources d'énergie. Le recours aux énergies dites « renouvelables » est donc devenu une évidence et des efforts considérables pour le développement de ces énergies ont été consentis depuis quelques années dans de nombreux pays.

Les énergies renouvelables se définissent, selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, marées, vent,...) et qui, contrairement aux énergies fossiles, sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre². Parmi ces énergies renouvelables, on peut citer par exemple l'énergie éolienne, l'énergie marémotrice, la géothermie ou encore l'énergie solaire photovoltaïque dont fait l'objet ce travail de recherche.

I.2. Le soleil et l'énergie solaire

L'humanité a toujours agi sans mesure pour exploiter les ressources naturelles comme si celles-ci étaient inépuisables. Elles le seraient sans doute pour une planète peuplée de quelques millions d'humains mais ce n'est plus le cas avec six milliards d'individus. La prise de conscience que les coffres-forts de la nature s'épuisent inexorablement est récente, mais les comportements sont longs à modifier. Sauf pour le bois, il faut des millions d'années pour que la nature fabrique des combustibles comme le charbon, le pétrole, ou le gaz naturel.

Or, la terre baigne dans l'énergie solaire. Cette énergie est tellement présente qu'on l'oublie souvent. Pourtant, avec $1,56 \times 10^{18}$ kWh/an, l'énergie solaire incidente représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergies (environ $1,1 \times 10^{14}$ kWh). Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une grande part de nos besoins énergétiques futurs.

L'énergie solaire est disponible partout sur Terre. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh/jour en Europe du Nord, 4 à 6 kWh/jour en région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA), ou entre les tropiques. Si les variations saisonnières été/hiver ne sont que de 20% entre les tropiques, elles sont d'un facteur 2,5 dans le nord de la France. L'exploitation de cette énergie peut se faire de deux manières : le thermique et le photovoltaïque.

La filière thermique

L'énergie solaire est récupérée sous forme de chaleur par des capteurs plans à liquide caloporteur. On chauffe ainsi l'eau sanitaire, les maisons, les piscines... Les rendements sont de 30 à 60% et les températures atteignent 60 à 80°C.

La filière photovoltaïque

Le module photovoltaïque, quant à lui, convertit directement entre 3% et 41% de cette énergie en courant électrique continu. La ressource est abondante (5% des déserts suffiraient pour alimenter la planète), mais la source (le soleil) n'est pas toujours disponible (nuit, nuages), ce qui implique un stockage ou le transport de cette énergie, maillons faibles du système. C'est pourquoi une autre voie, sans stockage, est le toit photovoltaïque raccordé au réseau électrique. La maison est alimentée par le toit ou le réseau selon l'ensoleillement et vend son surplus d'énergie au réseau.

I.3. Terminologie « photovoltaïque » - les dates importantes

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien Alessandro VOLTA, connu pour ses travaux sur l'électricité. Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner. Le Tableau 1 résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque.

Tableau 1 : Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques

1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre l'effet photovoltaïque
1883	Fritts réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (<i>Bell Lab</i> , USA) and Cu ₂ S/CdS (<i>Air Force</i> , USA)
1955	<i>Hoffman electronics</i> (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à \$1500/W
1958	Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh
1970	Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par Alferov, Andree <i>et al.</i> en URSS
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université Delaware, USA ; à base de Cu ₂ S
1980	La première cellule à base de Cu ₂ S/CdS délivrant un rendement > 10%
1982	Première unite de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules <i>Arco</i> Si
1985	Les cellules à base de Si donnent un rendement > 20% sous le rayonnement solaire
1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (<i>NREL</i> , USA)
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (<i>EPFL</i> , Switzerland)
1998	Cellules couches minces Cu(InGa)Se ₂ atteignent un rendement de 19% (<i>NREL</i> , US)
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (<i>UCSB</i> , USA)
2008	Un rendement homologué de 5,9% sur une surface active de 2 cm ² obtenu par Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC ₇₀ BM (<i>UCSB</i> , USA)
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC ₇₀ BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA)

Les forces du photovoltaïque sont ³:

- ✚ de reposer sur des technologies microélectroniques et couches minces bien connues, en conservant une bonne marge de progrès et d'innovations. Le photovoltaïque envahit progressivement certaines niches, en progressant en volume de plus de 30% chaque année depuis 1999 ³ ;
- ✚ de pouvoir s'intégrer partout, pour fournir de petites puissances (de 1 à 5000 W) sans connexion au réseau. Dans certains cas aucune autre filière ne peut entrer en compétition avec le photovoltaïque ;
- ✚ d'être un générateur « simple » et très fiable. Les modules à base de matériaux inorganiques (Si) sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs. L'expérience montre qu'ils ont une durée de vie bien supérieure. En effet, il n'y a pas de pièce d'usure car aucun élément n'est en mouvement. L'entretien concerne essentiellement la batterie pour les installations autonomes et l'onduleur pour les installations reliées au réseau. Ainsi la quasi-totalité des bouées et balises maritimes est passée par de l'énergie photovoltaïque. Contrairement à toutes les solutions utilisées auparavant (diesel, piles, éoliennes), aucune énergie de secours n'est prévue, la fiabilité du fonctionnement dépassant 99,9% ;
- ✚ de pouvoir s'intégrer facilement, sans gênes particulières (bruit, esthétique si certains progrès sont réalisés). Les modules peuvent se substituer à des toits ou façades, comme élément de bâtiment en verre produisant de l'énergie ;
- ✚ d'avoir un potentiel illimité. 5% de la surface des déserts suffiraient pour alimenter la planète entière ;
- ✚ plus que le prix du kWh, c'est le coût de la substitution à une autre solution qui est important. Le photovoltaïque se substitue à la création d'un réseau électrique et est moins cher en zone rurale que ce réseau. Cette technologie est de plus en plus utilisée pour apporter de l'énergie électrique aux nombreuses populations qui en sont encore privées.

Les points faibles ³

Le développement du photovoltaïque est rapide, mais représente encore peu vis à vis du bilan énergétique mondial. L'ensemble des modules existant en 2004 produit autant d'énergie qu'une tranche d'une centrale nucléaire. Ce n'est donc pas une solution significative pour répondre immédiatement aux enjeux nationaux actuels : passer de 15 à 21% la contribution des énergies

renouvelables dans la production d'électricité nationale entre 2000 et 2010. Le stockage demeure le maillon faible. Une solution est de diminuer le coût et d'allonger la durée de vie des batteries. Le temps de retour énergétique de la batterie est un autre point faible. Pour finir, il est nécessaire de développer des filières technologiques permettant de produire des panneaux solaires à grande échelle et à faible coût.

I.4. Topo sur les différentes technologies existantes

Ce paragraphe se propose de situer l'état d'avancement des différentes filières actuelles. Les matériaux actuellement utilisés ou étudiés sont passés en revue en commençant par le silicium massif/monocristallin puis en décrivant le vaste secteur des couches minces : silicium amorphe, composés polycristallines, ... Les développements attendus dans chacune de filière sont présentés ainsi que les recherches en cours sur d'autres types de matériaux et de structure.

La *Figure 1* rassemble les rendements record des principales filières photovoltaïques actuelles. On y trouve les cellules au silicium monocristallin, polycristallin et amorphe, les cellules au diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), au tellure de cadmium (CdTe), mais aussi les cellules à base de composés III-V.

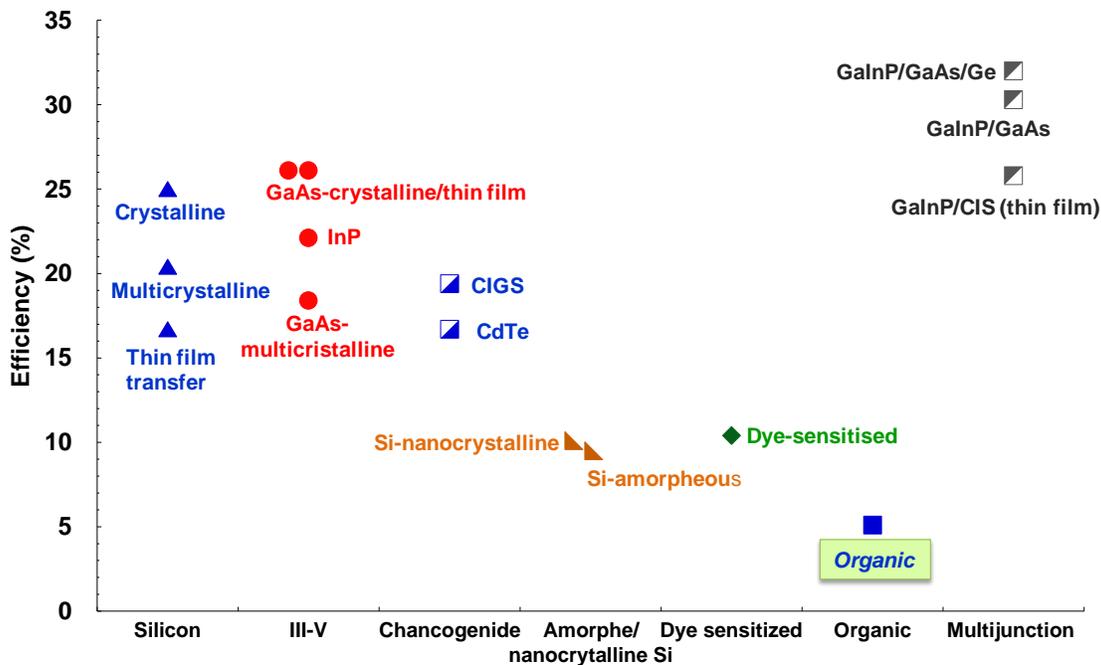


Figure 1: Rendements photovoltaïques records 2009 AM1.5 Spectrum (1000 W/m²) à 25°C (ICE 60904-3:2008, ASTM G-173-03-Global) ⁴

I.4.1. Filières silicium

Les cellules au silicium (Si) sont à la base actuellement de près de 98% de la production photovoltaïque. Les cellules peuvent être faites à partir de plaquette de silicium cristallisé (c-Si) dans deux catégories distinctes : le silicium monocristallin et le silicium polycristallin, dont le gap est de 1,1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le polycristallin mais permet de rendements plus élevés, avec près de 25 % contre 20,4 %⁴ de rendements record sur les cellules en laboratoire. Ces deux filières dominant actuellement largement le marché (91%). Afin de réduire les coûts de production importante liée entre autre aux pertes de matière lors de la découpe des plaquettes, se développent des technologies qui utilisent directement le tirage de rubans de Si à partir de bains fondus. Ces nouvelles techniques sont encore cependant très en retrait par rapport aux technologies classiques à l'heure actuelle (2,9%). L'évolution de cette filière est donc spectaculaire et associe une croissance industrielle à une innovation permanente en matière de méthodes de fabrication afin d'augmenter les rendements et diminuer les coûts. Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté a-Si, qui possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin, du fait de processus d'absorption des photons plus efficaces, dits directs. Cela permet envisager la fabrication de cellules à l'aide de couche mince, de l'ordre du micron d'épaisseur, qui permet de réduire significativement les coûts de production. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin 9,5 %⁴ cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium mono et poly cristallin (4%). L'intérêt majeure des modules à base d'a-Si est de fonctionner sous de faibles éclaircissement, ainsi ces dispositifs sont intégrés dans les applications « en intérieur » (*in-door*) par exemple, où les autres cellules sont inutilisables. La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, micro et nanocristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10,1 %⁴ constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche mince appelé « Silicium on glass ».

I.4.2. Filières CIS et CdTe (les chalcogénures)

Les recherches se sont aussi portées vers d'autres matériaux que les siliciums, mieux adaptés à une utilisation en couches minces tout en délivrant de hauts rendements. Deux filières se sont imposées progressivement, l'une base de tellure de cadmium (CdTe), et l'autre sur les alliages Cu(In,Ga)Se₂ (Cuivre indium/gallium sélénium noté CIGS) appelée filière CIS. Des rendements

records de 16,7 %⁴ pour CdTe et de près de 19,4 %⁴ pour CIS ont été obtenus. Ces matériaux sont dotés d'une absorbance optique plus élevée que celle du Silicium cristallin, ce qui permet leur utilisation sous une faible épaisseur (de 1 à 2 μm).

I.4.3. Cellules III-V multijonctions

Des améliorations peuvent être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. Il s'agit d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser⁵. Ainsi, la filière des dispositifs multi-jonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne encore principalement aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie.

Des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétique solaires (*ISE*) ont réussi pour la première fois à transformer la lumière du soleil en électricité avec un rendement de 41,1 %. La nouvelle cellule photovoltaïque à multijonction de 5mm² de surface et constitué de trois semiconducteur de type III-V (GaInP/GaInAs/Ge) est en mesure de convertir en électricité 41,1 % d'une lumière concentrée 454 fois⁶.

I.4.4. Cellules solaires hybrides à colorants (ou cellules de Grätzel)

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Grätzel à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a développé au début des années 90 des cellules solaires qui se composent d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique. Le meilleur rendement certifié reporté est de 10,4 % pour une cellule de 1 cm² réalisée par la société Sharp⁴.

I.4.5. Filière organique : un saut technologique potentiel

Alors que l'on utilise de plus en plus des matériaux organiques semiconducteurs dans le domaine de l'optoélectronique et celui de l'éclairage à l'aide des diodes électroluminescentes organiques⁷⁻⁹, et dans le développement de transistors pour des circuits électroniques organiques^{8,10,11}, le domaine du photovoltaïque n'est pas en reste^{7,12-17}.

Les cellules solaires organiques présentent des avantages énormes sur « leur grandes sœurs »-les cellules en silicium ou multi-jonction semi-conductrice. Cette nouvelle technologie permet la

production des cellules solaires organiques légères, fines, flexibles, sur de grandes surfaces, pour des coûts de productions très bas grâce aux techniques d'impression grande-surface bien connues.



Figure 2 : Chargeur solaire portatif (à gauche) et cellules solaires transparentes développées par la société Konarka Technologies ¹⁸

La société Konarka Technologies basée dans le Massachusetts, leader industriel de cette technologie, espère rendre l'utilisation de l'énergie solaire plus accessible et plus simple d'emploi grâce par exemple à son nouveau chargeur solaire portatif ¹⁸ (Figure 2). Pliable en forme de rouleau, le produit n'en est encore qu'au stade de la pré-production. Par ailleurs, Konarka a annoncé la mise au point de cellules solaires transparentes, ce qui rendrait le solaire intégré aux bâtiments plus attrayant aux yeux du grand public. Konarka estime que ces cellules solaires souples pourront servir à d'autres applications comme par exemples servir à alimenter en énergies les tentes des militaires, les appareils mobiles, ainsi que divers capteurs. Cependant, ces matériaux flexibles ont deux points faibles : la durée de vie et le rendement. Ils ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels (inorganiques) qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. Par ailleurs, Konarka a déclaré qu'ils avaient obtenu un rendement de 6%, contre 15% à 20% pour les cellules solaires en silicium. De tels rendements sont obtenus en laboratoire, on peut donc en déduire que les produits dévoilés ici doivent avoir rendement nettement inférieur. Néanmoins ces premiers produits montrent l'intérêt de la technologie photovoltaïque à base de polymères et la nécessité d'augmenter les efforts de recherche dans ce domaine.

II. Cellules solaires organiques

II.1. Semiconducteur organique

II.1.1. Pourquoi seuls les semiconducteurs permettent la conversion photovoltaïque ?

Quand un photon interagit avec un électron, le photon transfère intégralement son énergie à un électron à condition que le niveau énergétique final de l'électron soit autorisé et libre.

- **Pour un métal**, tous les niveaux supérieurs à l'énergie de Fermi (E_F) sont autorisés et libres (à 0 K). A température ambiante, la quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés. Toutes les longueurs d'onde peuvent donc être absorbées. Pourtant, cet électron reviendra à son énergie initiale en un temps très bref (de 10^{-12} à 10^{-13} s), l'énergie étant immédiatement transformée en chaleur. L'énergie apportée par le rayonnement au métal est donc perdue sous la forme de phonons au travers d'un processus appelé thermalisation de l'électron. Donc, un métal absorbera le rayonnement mais il ne sera pas possible d'utiliser l'énergie reçue par les électrons autrement que sous forme thermique.
- **Pour un isolant**, le photon ne pourra interagir avec un électron que s'il peut fournir à ce dernier une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite (E_g) afin qu'il atteigne les premiers niveaux autorisés et libres. Dans le cas d'un isolant, $E_g \geq 5-6$ eV. Il faut donc que l'énergie des photons $E_{ph} \geq 5-6$ eV soit donc une longueur d'onde $\lambda \leq 250$ nm. De fait, seule une infime partie du rayonnement solaire ne peut être absorbée dans un isolant. Pour utiliser ces matériaux pour la conversion photovoltaïque, il faudra leur adjoindre des colorants (cellules hybrides).
- Pour un semiconducteur, la largeur de la bande interdite est plus faible que pour les isolants et varie, pour les matériaux, d'environ 0,6 à 2 ou 3 eV. Comme dans le cas des isolants, pour que les photons du spectre solaire puissent être absorbés, l'énergie du photon E_{ph} doit être supérieure à E_g . Exemple : pour le silicium, tous les photons d'énergie $E_{ph} > 1,12$ eV soit de longueur d'onde $\lambda < 1100$ nm pourront fournir de l'énergie à un électron pour l'amener de la bande de valence à la bande de conduction.

En conclusion, seuls les matériaux semiconducteurs possèdent la structure électronique ad hoc permettant de générer, à partir de rayonnement solaire, des paires électron-trou utilisables pour la conversion photovoltaïque.

II.1.2. Origine de conduction des molécules organiques conjuguées

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une bande d'énergies interdites dans la structure électronique. Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature et notamment de l'article de A.J. Attias ¹⁹ "Polymère conjugués et polymères conducteurs électroniques" (A. J. Attias, Polymère conjuguées et polymère conducteur électronique, Technique de l'ingénieur, traité électronique E1 862) et de l'ouvrage de A. Moliton ²⁰ "Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants". (Springer 2003)

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (*Figure 3*).

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC).

La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la

HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises (Figure 3).

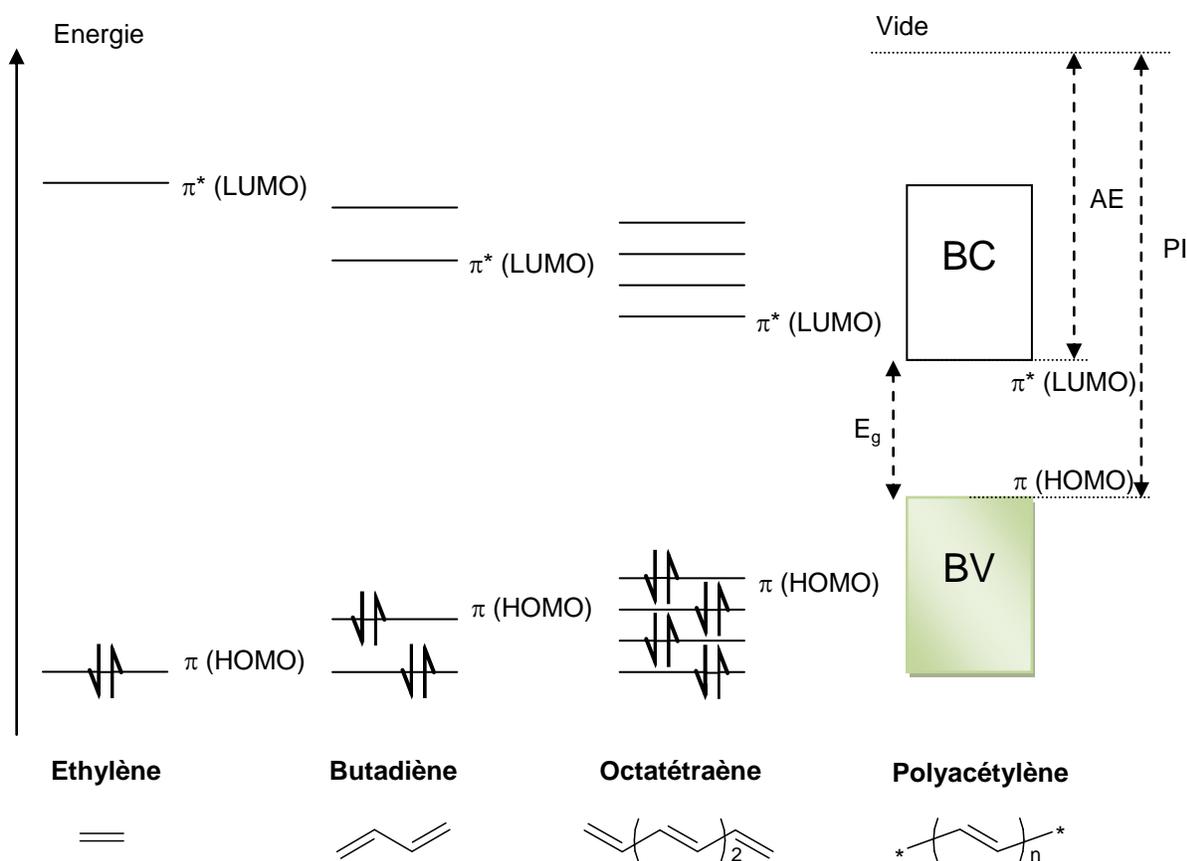


Figure 3 : Diagramme schématisé de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation (Image reprise dans la référence²¹)

Une description rigoureuse établie par des calculs quantiques dans le cas du poly-para-phénylène (PPP) a été effectuée par J. L. Brédas²². Ces calculs ab-initio tiennent compte, dans un premier temps, de la molécule monomère isolée pour le calcul des orbitales moléculaires (OM) π et π^* . Dans un second temps, Jean Luc Brédas considère un enchaînement unidimensionnel de ces monomères pour tenir compte des effets de couplages des OM π adjacentes. Dès lors, les interactions électroniques intra-chaînes considérées ne peuvent évidemment pas rendre compte

du solide organique tridimensionnel dans lequel il faut tenir compte des interactions intermoléculaires. Il est d'ailleurs évident que le transport électronique inter-chaîne est moins aisé que le transfert intra-chaîne. Par ailleurs, l'effet de la longueur des chaînes de polymères (effet bathochrome avec l'allongement des chaînes) variant au sein d'un même polymère synthétisé, donnera un effet d'élargissement dans la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes. En définitive, ces effets suppriment la discontinuité brutale en bord de bande obtenue lors du raisonnement dans le strict cadre du modèle de la chaîne isolée: on obtient alors des queues de bandes semblables à celles observables dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes ou polycristallins.

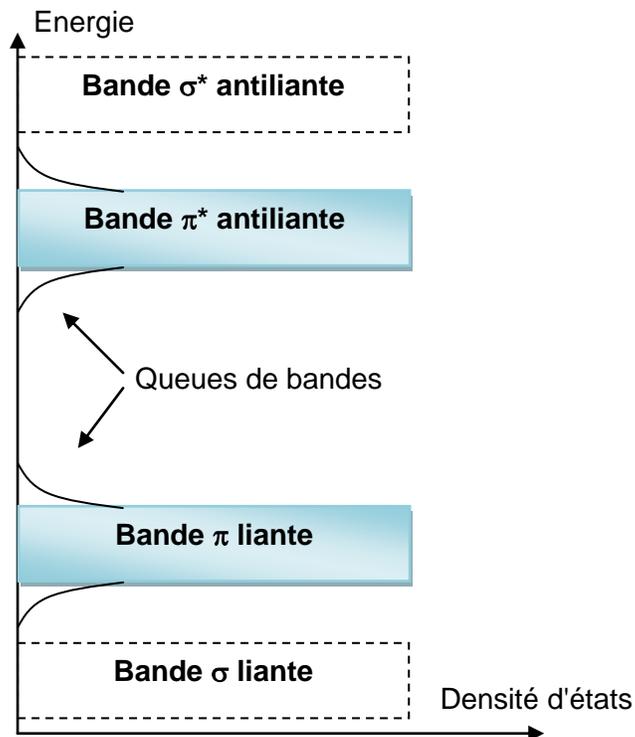


Figure 4 : Schéma de bande d'un polymère π conjugué (Image reprise dans la référence ²¹)

Il faut noter que la présence de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals confèrent aux polymères semi-conducteurs la capacité de pouvoir se déformer (dans une certaine mesure) sans création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux inorganiques pour la réalisation de composants électroniques sur substrats flexibles.

II.1.3. Conduction par sauts

Dans le cas réel, la conduction telle que nous l'avons présentée ci-dessus est limitée par la possibilité de piégeage de la charge électrique. En effet, l'injection d'une charge sur une chaîne conjuguée induit une déformation locale de la chaîne ainsi qu'une polarisation des molécules voisines. Cet effet a pour conséquence de stabiliser l'énergie de la molécule et de créer un puits de potentiel. Le déplacement de la charge ne se fera donc qu'accompagner de la déformation de son environnement. On parlera alors de déplacement polaronique. A titre d'exemple, sur la *Figure 5*, nous montrons le polaron dans un polythiophène. Il correspond à un piégeage de la charge électrique, conséquence de la déformation qu'elle a elle-même induite.

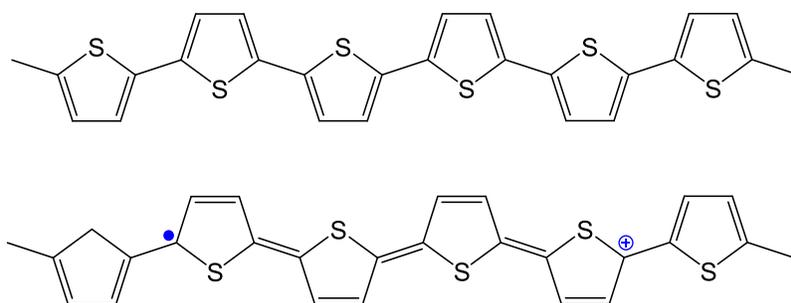


Figure 5 : Polythiophène à l'état neutre (en haut) et polaron positif dans un polythiophène (en bas)

Ainsi, et ce qui est une différence notable avec les semiconducteurs inorganiques, le transport des charges électriques dans les semiconducteurs organiques s'effectue par sauts successifs assistés par les phonons entre états localisés.

II.1.4. Panorama des matériaux utilisés dans le domaine photovoltaïque organique

Dans ce paragraphe sont décrites les grandes familles de polymères (*Figure 6*) ainsi que « les petites molécules » (*Figure 7*) significatives dans le domaine des photovoltaïques organiques. Pour les matériaux organiques qui ne sont que rarement dopés, la nature donneuse ou accepteuse n'est pas déterminée par rapport à un dopant. Elle se détermine par rapport à l'échelle d'électronégativité des matériaux considérés. Les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons se caractérisent par une faible affinité électronique et les semiconducteurs organiques accepteurs d'électrons se caractérisent par une forte affinité électronique. Dans les cellules solaires photovoltaïques, nous parlerons de semiconducteurs donneurs d'électrons et de semiconducteurs accepteurs d'électrons.

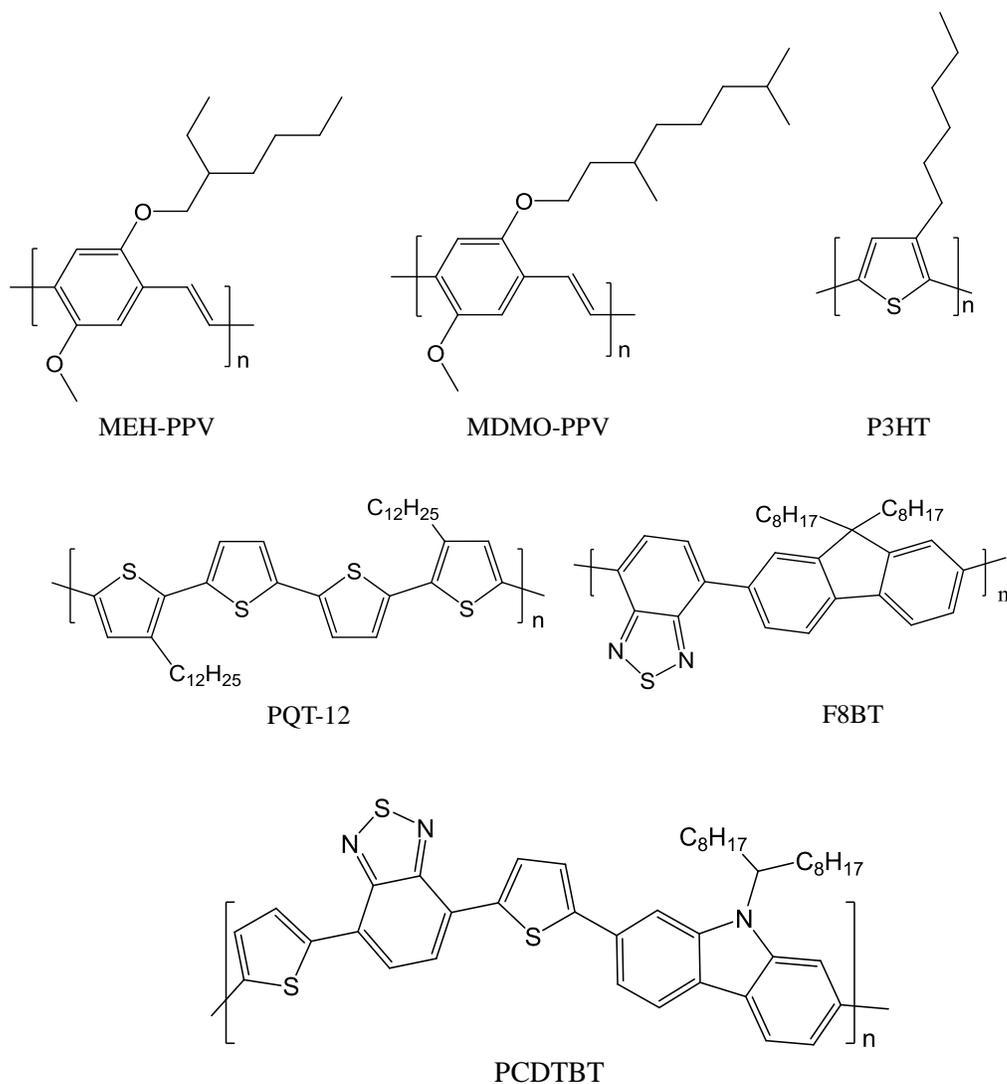


Figure 6 : Structures des polymères conjugués les plus connus dans les cellules solaires photovoltaïques.

Un polymère est une macromolécule, obtenue par la répétition d'une unité constitutive appelée monomère. Par leur masse important, les polymères ne peuvent pas être déposés en couches minces par évaporation thermique sous vide. Pour cette raison, ils sont déposés à l'aide des procédés en solution. Techniquement, il faut préparer des encres et les étaler sur un support pour réaliser des couches minces (quelques dizaines à quelques centaines de nm d'épaisseur). Plusieurs techniques sont disponibles dans les laboratoires et de nombreuses technologies déjà opérationnelles dans les secteurs industriels tels que la papeterie, les pellicules photographiques ou bien encore l'emballage et pourront à terme être adaptées au cas particulier de l'électronique organique. Actuellement, plusieurs procédés de fabrication de couches mince à base de polymère

^{23,24} sont exploités : enduction centrifuge ou spin-coating ^{25,26}, trempage ou drop-casting, impression jets d'encre ou inkjet-printing, héliographie ou roll-to-roll process ^{27,28}, sérigraphie ou screen printing ^{29,30}, tampons ou pad-printing ³¹, raclette ou doctor blading ^{32,33}, spray-coating ³⁴.

La majorité des polymères conjugués disponibles sont des donneurs d'électrons. La première famille étudiée est la famille des dérivés du poly (p-phenylène vinylène) (PPV). Parmi ces dérivés les plus connus on peut citer le poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) ^{35,36}. Les PPVs présentent des mobilités de charges assez faibles et sont très sensibles à l'oxydation. Dorénavant, la famille la plus étudiée est celle des dérivés du polythiophène. Ces polymères sont connus dans l'utilisation des transistors ainsi des cellules solaires photovoltaïques. Ils possèdent des mobilités de trous supérieures aux PPV et une relative stabilité à l'oxydation. Par exemple, le poly (3,3-didodecylquaterthiophene) (PQT-12) possède une mobilité de charge élevée, $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lorsqu'il est utilisé dans des transistors ³⁷⁻⁴¹. Cependant, ce matériau ne donne pas de bons rendements photovoltaïques pour des raisons liées à une mauvaise séparation de phase avec les dérivés du fullerène ⁴²⁻⁴⁴. Le plus connu des polythiophènes pour le photovoltaïque est le poly (3-hexylthiophène) (P3HT). Une description détaillée de ce matériau sera proposé ci-après. On peut également citer également la famille des polyfluorènes ainsi que leurs copolymères ⁴⁵⁻⁴⁸.

Contrairement au cas des polymères, les petites molécules peuvent être déposées par évaporation thermique sous vide, comme le fullerène (C_{60}). Ces petites molécules peuvent aussi être mises en solution car elles peuvent également être solubles comme par exemple le PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ou les dérivés du pérylène ^{12,49}. Notons également les phthanocyanines qui ont été une des premières familles utilisées dans la couche active des cellules solaires ⁵⁰⁻⁵². Les combinaisons entre la phthanocyanine de métal (donneur d'électrons) et l'accepteur comme C_{60} ⁵³⁻⁵⁶ ou les dérivés du pérylènes ⁵⁷⁻⁶³ sont la plus étudiées. La petite molécule la plus importante actuellement reste le fullerène et ses dérivées. Ces molécules jouent le rôle d'accepteur d'électrons en combinaison avec les polythiophènes et les polyfluorènes.

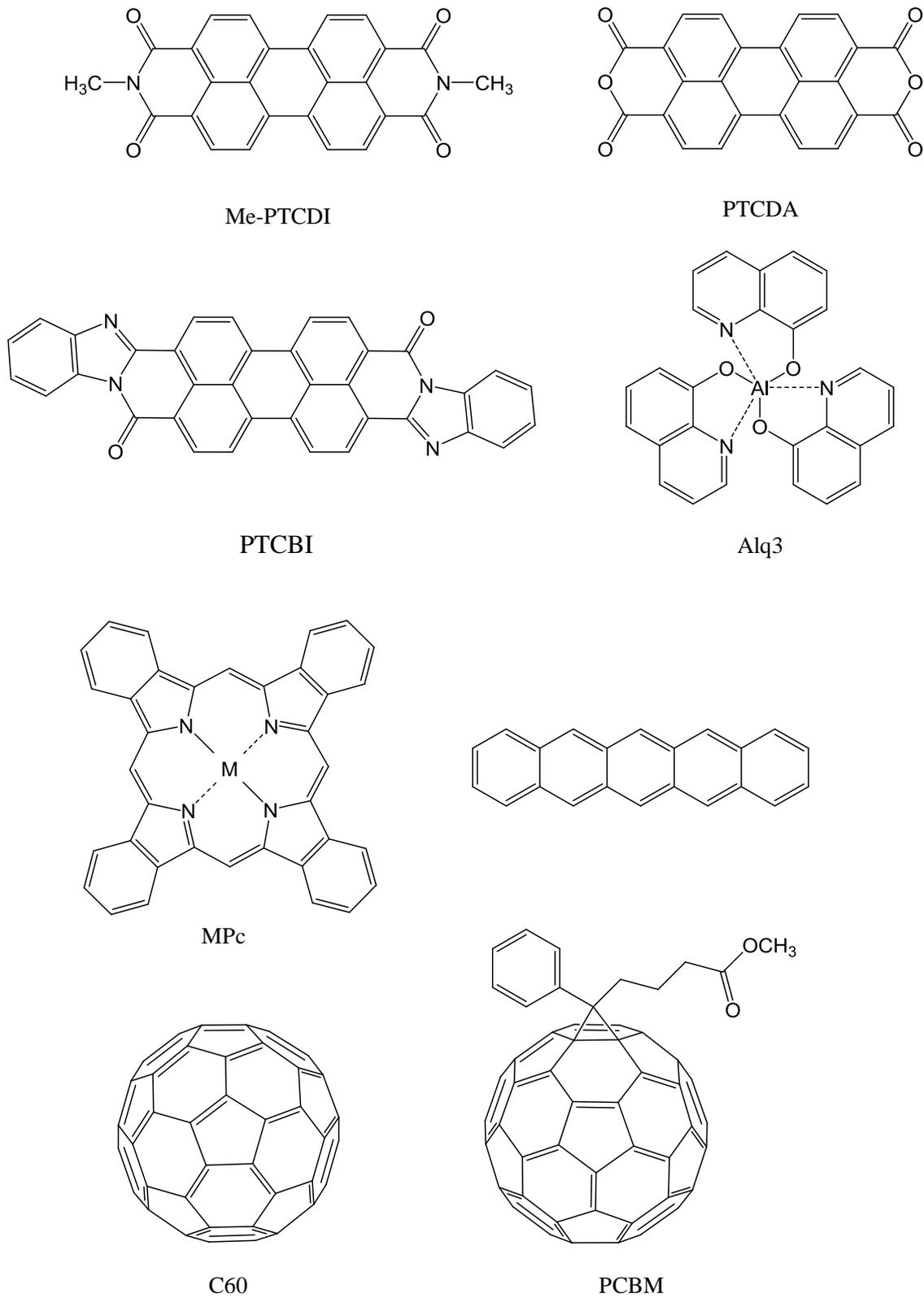


Figure 7 : Structure des petites molécules les plus connues dans les cellules photovoltaïques.

II.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Le principe général de toutes les cellules photovoltaïques repose sur la conversion des photons en courant électrique. Pour les cellules solaires photovoltaïques organiques, la première étape est l'absorption des photons qui mène à la création des excitons. Il s'en suit une diffusion de ces derniers jusqu'à l'interface où a lieu leur dissociation en électrons et trous. Le transport de ces charges vers les électrodes est la dernière étape. La *Figure 8* présente les 4 étapes de la conversion photovoltaïque dans les matériaux organiques. Ce paragraphe décrit les différentes étapes de la conversion photovoltaïque en soulignant l'importance de l'interface Donneur/Accepteur (D/A).

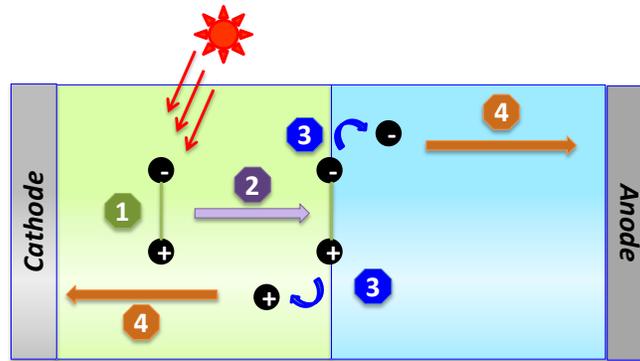


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque D/A

II.2.1. Absorption des photons- Génération des excitons

La création d'excitons consécutive à l'absorption de photons est une étape fondamentale dans l'opération d'une cellule solaire. L'absorption de photons dans un semi-conducteur organique se traduit par la transition d'un électron de la HOMO vers le niveau LUMO qui entraîne l'apparition d'un trou (dans la HOMO) qui reste lié à l'électron (dans la LUMO) par une attraction coulombienne. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est appelé exciton. Cela signifie que l'excitation induite par l'absorption de la lumière ne conduit pas directement à la création de porteurs de charges électriques libres. Il existe deux types de excitons : les excitons de type Frenkel et les excitons de type Mott-Wannier. Le premier, proposé par J. Frenkel, consiste à un couple électron-trou confiné dans la même unité moléculaire⁶⁴. Dans le cas où le couple électron-trou peut être séparé par une distance plus grande que la distance moléculaire, nous parlerons alors d'exciton de type Mott-Wannier⁶⁵. Il est à noter que dans les matériaux organiques, les excitons sont le plus souvent considérés comme étant de type Frenkel^{66,67}. Pour

les polymères semiconducteurs, il existe aussi l'exciton intra-chaîne et l'exciton inter-chaîne. Le premier terme indique que la charge (paire électron-trou) se localise sur une même chaîne de polymère alors que le dernier indique que la charge se trouve sur différentes chaînes de polymère
68-70 .

L'exciton étant par essence électriquement neutre, il ne transporte pas de courant et son déplacement n'est pas fonction du champ électrique. Pour produire du courant dans le cas de cellules solaires, il faudra donc trouver un moyen pour dissocier les excitons créés par l'absorption de la lumière solaire. Cette séparation nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison de la paire électron-trou. Dans les semi-conducteurs organiques, cette énergie de liaison est fonction du matériau et peut varier de 0,1 eV à 1,4 eV ⁷¹⁻⁸⁰. De fait, à température ambiante, aucune dissociation thermique n'est envisageable contrairement aux semiconducteurs inorganiques dont l'énergie de liaison des excitons n'est que de quelques meV.

II.2.2. Diffusion des excitons

Nous venons de voir que pour produire du courant à partir des semiconducteurs, il est impératif de dissocier les excitons avant qu'ils ne s'annihilent (recombinaison de la paire électron-trou). Idéalement, tous les excitons doivent atteindre un site de dissociation. La distance maximale des sites de dissociation des lieux de création des excitons ne doit donc pas excéder leur longueur de diffusion L_D . L_D est fonction de la vitesse de déplacement des excitons et de leur durée de vie. Cette grandeur varie en fonction des matériaux et dans les matériaux organiques répertoriés dans la littérature on relève des valeurs de l'ordre de 5 à 20 nm ^{66,81-89}. Dans certains cas, les phthanocyanines et les pérylènes, les excitons peuvent avoir une longueur de diffusion supérieure de l'ordre de 30 à 100 nm ^{85,90-92}. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation, il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure ou égale à L_D de ce site.

II.2.3. Dissociation des excitons

II.2.3.1. Cellule de type Schottky

La zone de charge d'espace ou zone de déplétion à l'interface métal/semiconducteur, dans laquelle règne un fort champ électrique peut dans certains cas être utilisée pour dissocier les excitons. Cependant, dans le cas des cellules organiques, ce phénomène est trop peu efficace pour permettre d'obtenir des cellules solaires avec un rendement de plusieurs pourcents.

II.2.3.2. Jonction donneur/accepteur

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des matériaux mis en œuvre dans les cellules photovoltaïques. La *Figure 9* représente une jonction de type donneur/accepteur. Les semiconducteurs organiques sont caractérisés par une constante diélectrique faible. Typiquement ϵ_r est comprise entre 2 et 4^{93,94}. Par conséquent, la liaison coulombienne est très forte et rend plus difficile la dissociation des excitons. Une méthode efficace pour les dissocier dans les semiconducteurs organiques est de mettre en œuvre une interface entre un matériau de faible affinité électronique (donneur d'électrons) et un autre de forte affinité électronique (accepteur d'électrons) comme nous le montrons *Figure 9*. Si un exciton est créé dans le matériau donneur d'électrons et atteint l'interface D/A, l'électron sera transféré à l'accepteur tandis que le trou restera dans le matériau donneur. A l'opposé, si un exciton est formé dans l'accepteur; le trou sera transféré vers le donneur à l'interface D/A et l'électron demeurera dans le semiconducteur accepteur d'électrons. Ce processus aura effectivement lieu si la force d'attraction de l'électron (ou du trou) dans le matériau accepteur (ou donneur) est suffisante. En d'autres termes, il faut que les différences des affinités électroniques (E_A) et des potentiels d'ionisations (IP) soient suffisantes.

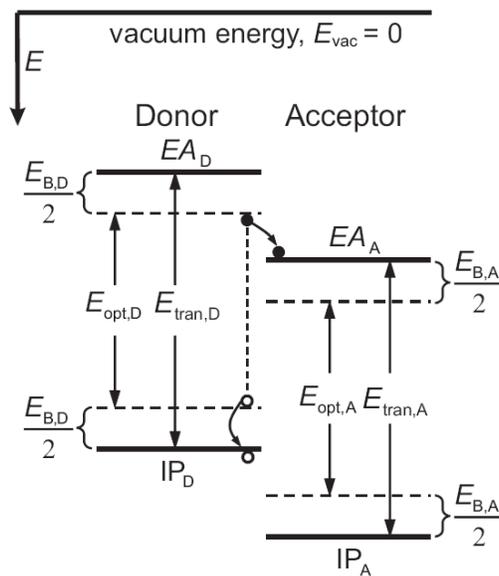


Figure 9: Diagramme énergétique de l'interface donneur/accepteur (Image reprise dans la référence⁹⁵)

Dans les matériaux organiques, la différence entre IP et E_A d'un même matériau correspond au la bande interdite « bandgap » du transport E_{trans} . Cette bande interdite est expérimentalement

mesurée en combinant les résultats d'UPS et d'IPES. Le gap optique, E_{opt} correspond au pied du spectre d'absorption. L'énergie de liaison excitonique est : $E_B = I_P - E_A - E_{opt}$. Cette énergie varie de 0,1 à 1,4 eV pour les semiconducteurs organiques. La dissociation est favorable au point de vue énergétique si les conditions suivantes sont satisfaites.

$$E_{B,D} < E_{A,A} - E_{A,D} \quad \text{Équation 1a}$$

$$E_{B,A} < I_{P,A} - I_{P,D} \quad \text{Equation 1b}$$

L'équation 1a considère le transfert de charge d'un donneur exciton ($D \rightarrow A$) et l'équation 1b est pour un accepteur exciton ($A \rightarrow D$)

II.2.4. Transport et collection des charges vers les électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges libres vers les électrodes. Les porteurs de charges ainsi créés doivent ensuite être transportés dans le matériau organique pour être collectés aux électrodes. Le transport des charges libres est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers l'électrode. C'est particulièrement le cas des cellules de type Schottky où le même matériau transporte aussi bien des électrons que des trous.

Le choix des électrodes métalliques et des matériaux organiques influencera fortement les performances de conversion photovoltaïques des cellules. Pour les dispositifs organiques, le travail de sortie des électrodes métalliques doit permettre de former des contacts ohmiques pour collecter les électrons et les trous dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement. Parallèlement, ces contacts doivent être bloquants pour les porteurs de signe opposés (trous et électrons dans les matériaux accepteurs et donneurs respectivement). Sur le tableau périodique des éléments (*Tableau 2*) nous pouvons choisir les matériaux pour les électrodes en fonction de leur travail de sortie. Pour la collection des électrons, il est préférable de choisir des métaux dont le travail de sortie est faible comme Al, Ca, Ag. Quant aux métaux à fort travail de sortie, comme Au ou Pt, ils pourront être utilisés pour collecter les trous. Cependant, pour les cellules solaires, une des deux électrodes devra impérativement être transparente pour laisser passer la lumière.

Actuellement, la cathode la plus utilisée dans les cellules solaires organiques est l'oxyde d'indium et d'étain ITO (Indium Tin Oxyde - oxyde d'indium et d'étain) dont la largeur de la bande interdite est de 3,7 eV et dont le travail de sortie ($E_F - E_0$) est compris entre 4,5 et 4,9 eV. L'ITO peut être également déposé sur les substrats flexibles comme Polyéthylène terephthalate (PET)⁹⁶⁻⁹⁸. Principalement pour des raisons de coût et de techniques de dépôts, de nombreux

travaux tentent de trouver des substituts à l'ITO. Malgré tout, cette électrode demeure largement utilisée pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques⁹⁹⁻¹⁰⁴. Cette électrode est relativement transparente à toute radiation dont la longueur d'onde est supérieure à 350 nm. Outre l'ITO, des polymères comme **polyaniline** (PANI)¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ ou **poly (3,4-ethylenedioxythiophene)** : poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)¹⁰⁹⁻¹¹⁵ et des systèmes à base de nanotubes de carbone¹¹⁶⁻¹¹⁹, sont également utilisés comme électrodes pour les cellules solaires.

Tableau 2 : Travail de sortie des éléments, exprimé en eV^{120,121}

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA		
Li 2,90	Be 4,98										B 4,45	C 5,00	N -	O -	
Na 2,75	Mg 2,87										Al 4,28	Si 4,85	P -	S -	
K 2,30	Ca 2,87	Sc 3,50	Ti 4,33	V 4,30	Cr 4,50	Mn 4,10	Fe 4,50	Co 5,00	Ni 5,15	Cu 4,65	Zn 4,33	Ga 4,20	Ge 5,00	As 3,75	Se 5,90
Rb 2,16	Sr 2,59	Y 3,10	Zr 4,05	Nb 4,30	Mo 4,60	Tc -	Ru 4,71	Rh 4,98	Pd 5,12	Ag 4,26	Cd 4,22	In 4,42	Sn 4,42	Sb 4,55	Te 4,95
Cs 2,14	Ba 2,70	La 3,50	Hf 3,90	Ta 4,25	W 4,55	Re 4,96	Os 4,83	Ir 5,27	Pt 5,86	Au 5,10	Hg 4,49	Tl 3,84	Pb 4,25	Bi 4,22	Po -
Fr -	Ra -	Ac -	Th 3,40	Pa -	U 3,63										
			Ce 2,90	Pr -	Nd 3,20	Pm -	Sm 2,70	Eu 2,50	Gd 3,10	Tb 3,00	Dy -	Ho -	Er -	Tm -	Yb -

II.3. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires

II.3.1. Le gisement solaire

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement solaire au sol dépend donc de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est donc pas homogène sur toute la surface de la Terre. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AMx) dont l'expression est :

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette expression, θ représente l'élevation du soleil sur l'horizon (90 au zénith) comme le montre la Figure 10. Le soleil situé au zénith, correspond donc aux conditions AM1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7,8 km).

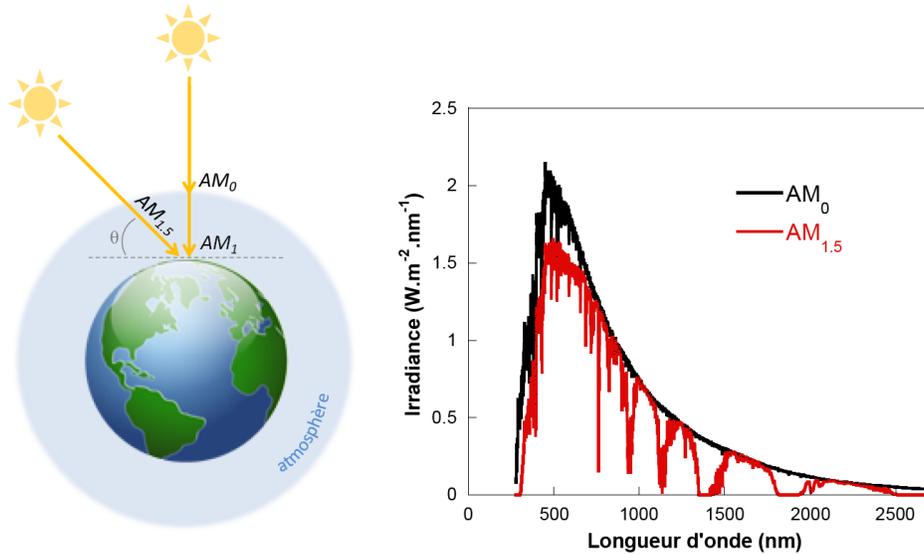


Figure 10 : Définition du nombre d'air masse (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03) (Image reprise dans la référence¹²²)

Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM_2 . Hors atmosphère à haute altitude, on définit les conditions AM_0 . En réalité le facteur x , correspondant à la masse d'air recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire ($1353 W.m^{-2}$ pour AM_0 , $833 W.m^{-2}$ pour $AM_{1.5}$) ; d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre $AM_{1.5G}$ qui prend en compte puissance de la lumière diffuse. La puissance incidente est de $1000 W.m^{-2}$ et la température est fixée à $25^\circ C$. De telles conditions doivent être fournies pour mesurer les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné. Ce spectre (Figure 10) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03). Toutes les mesures réalisées au cours de ce travail ont été faites dans les conditions standards $AM_{1.5G}$.

II.3.2. Caractéristique courant-tension I(V)

La Figure 11 représente les caractéristiques courant-tension I(V) mesurées dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque organique. Le tracé de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (J_{cc}), la tension à circuit ouvert (V_{co}) et le facteur de forme (FF) du composant.

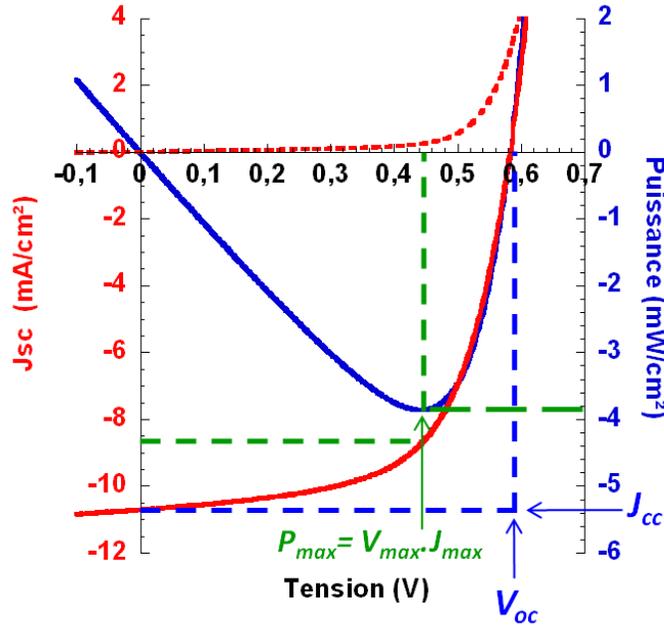


Figure 11 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

II.3.2.1. Courant de court-circuit J_{cc}

Il s'agit du courant obtenu avec une différence de potentiels nulle aux bornes de la cellule ($V = 0$ V). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît avec l'intensité d'illumination et dépend de la surface de la cellule, du spectre d'excitation, de la mobilité des porteurs et de la température.

II.3.2.2. Tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la V_{co} est majoritairement dépendante du niveau de la HOMO du matériau donneur et le niveau de la LUMO du matériau accepteur¹²³⁻¹²⁵.

L'équipe de Brabec ^{126,127} a établie la relation entre V_{co} et le niveau HOMO de polymère (thiophène, fluorène, phénylène vinylène..). Les auteurs ont trouvé une relation linéaire entre V_{co} et le potentiel d'oxydation du polymère (HOMO). La différence entre LUMO du PCBM et la valeur la plus petite de l'HOMO de polymère représente l'énergie perdue pendant la photo-génération de charge. La relation donnant le V_{co} est donc la suivante :

$$V_{co} = |E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}| - 0,3V \quad \text{Équation 3}$$

II.3.2.3. Facteur de forme FF

Le facteur de forme FF est un indicateur de la qualité de la diode et résulte des résistances séries et parallèles. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{co}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{cc} V_{co}} \quad \text{Équation 4}$$

Où I_{max} et V_{max} représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule (*Figure 11*). Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I(V)$ ressemble à celle d'une source idéale de courant I_{cc} tant que $V < V_{co}$ et à une source idéale de tension pour $I > I_{cc}$.

II.3.2.4. Rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion et ceux qui sont transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum Efficiency). Dans le cas contraire, le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad \text{Équation 5}$$

où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit, φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph} = hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde). Le rapport $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse

spectral » de la cellule, elle est noté $SR(\lambda)$. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad \text{Équation 6}$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

II.3.2.5. Rendement de conversion en puissance η

Le rendement de conversion photovoltaïque en puissance η des cellules photovoltaïques se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{co}}{P_{in}} \quad \text{Équation 7}$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée correspond au standard AM1.5G.

II.3.2.6. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque organique

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent Figure 12 est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.

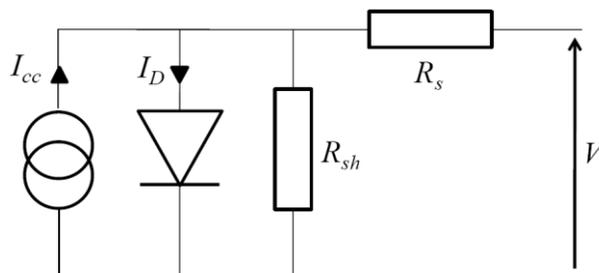


Figure 12 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe I(V) au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$). R_{sh} est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques. La pente de la courbe I(V) au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). En général, la valeur de R_{sh} est plus grande que celle de R_s d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro ^{128,129}.

II.4. Architecture d'une cellule solaire organique

Ce paragraphe présente les différentes architectures de cellules développées à ce jour. Ces dernières dépendent essentiellement de la composition de la couche active.

II.4.1. Structure monocouche

A l'origine, les cellules solaires organiques ont été tout simplement élaborées en mettant une couche photoactive en sandwich entre deux électrodes. C'est la structure la plus simple.

Porphyrines et phthianocyanines ont été les premières familles utilisées comme la couche active dans les cellules solaires. En 1958, Kearns et Calvin ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de MgPh ⁵⁰. Une étude intensive sur l'effet photovoltaïque de *Chlorophyll-a* (Chl-a) a été menée par Tang et Albrecht en 1975 ^{130,131}. Dans ce travail, ils ont exploité une gamme de différentes électrodes et obtenu un rendement de 0,01% pour la cellule Cr/Chl-a/Hg, sous illumination monochromatique à 745 nm. On trouve également des cellules à base de pérylène avec ce type d'architecture ¹³²⁻¹³⁴.

Des polymères conjugués dans le photovoltaïque a été largement étudiés. Les premiers polymères mis en œuvre comme couche photoactive sont des polyacétylènes ¹³⁵ et des polythiophènes ¹³⁶. Au début des années 90, l'intérêt s'est orienté vers le poly(p-phénylène vinylène) ⁷⁵. En effet, le PPV est utilisé en premier comme la couche active par Karg *et al.* ¹³⁷. La structure ITO/PPV/Al présente alors un rendement de 0,1% sous la lumière blanche.

L'avantage de ce type structural consiste dans la simplicité de fabrication. Pourtant, les rendements de ces architectures monocouches demeurent faibles. Comme l'énergie de liaison et la longueur de diffusion des excitons est petite, seuls les excitons générés près de la zone de déplétion peuvent participer à la conversion photovoltaïque. Les rendements mesurés sont très

faibles car de par la valeur de L_D le volume utile est très mince, et comme le trou et l'électron se déplacent au sein de même matériau, la probabilité de recombinaison est très élevée.

En résumé, même si dans une structure monocouche il est possible de mesurer un effet photovoltaïque, ces cellules n'ont pas les atouts pour atteindre des rendements élevés. Pour les cellules à base de polymères, les meilleures performances ont été obtenues avec un dérivé du PPV⁷⁵.

II.4.2. Structures bicouches

La structure bicouche est formée par l'empilement de deux matériaux différents : l'un donneur et l'autre accepteur d'électrons. Les excitons photogénérés diffusent vers l'interface D/A où ils se dissocient en électrons et trous. Les électrons sont transportés au sein de l'accepteur tandis que les trous se déplacent au travers du matériau donneur afin d'être collectés aux électrodes correspondantes. Avec cette géométrie, les charges de signes opposés se déplacent dans des matériaux distincts ce qui limite la probabilité de recombinaison. Le principal inconvénient de cette structure vient que la zone de photogénération se situe à l'interface D/A et ne s'étend que sur une dizaine de nanomètres à cause de la longueur de diffusion des excitons qui est de l'ordre de 5-20 nm (excepté pour les cas de CuPc, ZnPc et C_{60}). Par conséquent, les excitons créés loin de l'interface sont inopérants dans le processus de conversion photovoltaïque. Les rendements obtenus avec ce type d'architecture dépendent de l'épaisseur des couches, de leur morphologie et bien évidemment de la nature des matériaux utilisés. L'amélioration des performances peut provenir de l'augmentation de la longueur de diffusion des excitons (pour étendre la zone active), de l'amélioration de la mobilité des charges et de l'optimisation des spectres d'absorption.

D'un point de vue technique, cette structure est surtout envisageable avec des molécules évaporées sous vides^{57,132,138}. En effet, le dépôt par la méthode d'enduction centrifuge n'est envisageable que si le polymère donneur et le polymère accepteur ne sont pas solubles dans le même solvant^{86,139-144}. Dans le cas contraire, le dépôt de la deuxième couche organique entraîne la dégradation de la première. Ce type de structure peut également être préparé par une combinaison des deux méthodes : spin-coating (pour la couche inférieure) et par évaporation sous vide pour la couche supérieure.

En 1974, H. Meier a été un des premiers à combiner un transporteur d'électron comme la Rhodamine ou triphénylméthane avec un transporteur de trous comme les phthanocyanines ou merocyanines ¹⁴⁵ pour fabriquer une structure bicouche. Cependant, c'est en 1986 que C. W. Tang ¹³² a obtenu un rendement de 1% avec une cellule dont la structure était la suivante : verre/ In_2O_3 /CuPc (25 nm)/Pérylène (45 nm)/Ag. Dans cette cellule, les deux matériaux organiques contribuent à la génération du photocourant avec un maximum d'efficacité qui se situe à l'interface entre deux couches organiques.

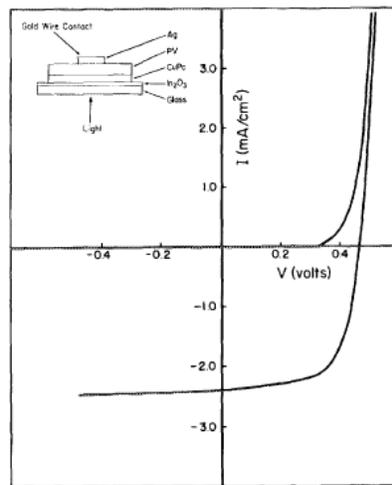


FIG. 1. Configuration and current-voltage characteristics of an ITO/CuPc (250 Å)/PV(450 Å)/Ag cell.

Figure 13 : Structure d'une cellule fabriquée par C. W. Tang ¹³²

En 1993, N.S. Sariciftci *et al.* ¹³⁹ ont montré par spectroscopie que le C_{60} permettait de dissocier les excitons créés dans le MEH-PPV avec une efficacité très proche de 100 %. Cependant, avec la structure ITO/MEH-PPV/ C_{60} /Au ils n'ont obtenu qu'un rendement de conversion de 0.04% sous illumination monochromatique à 514 nm à 1 mW/cm^2 . Par la suite, les systèmes polymère/ C_{60} ont été largement étudiés pour une large gamme de polymères conjugués.

La première structure bicouche constituée de deux polymères est réalisée par Tada *et al.* ¹⁴³. Une couche de poly (*p*-pyridylvinylene) (PPyV), qui est soluble dans l'acide formique et non-soluble dans le chloroforme, est déposée sur une couche de P3HT solubilisé dans le chloroforme.

En conclusion, ce concept structural bicouche a permis d'obtenir de très bons résultats par l'utilisation de structures PIN (voir le paragraphe consacré à ces structures). Cependant, il est

difficilement envisageable de penser à un développement industriel bas coût et grande surface avec des structures PIN évaporées. La seule possibilité reste la réalisation de telles structures par voies humides (utilisation de polymères dopés).

II.4.3. Structure à hétérojonction volumique

Nous avons vu que la dissociation des excitons est efficace seulement proche de l'interface D/A. Cette structure a pour objectif de pallier le principal inconvénient de la structure bicouche en démultipliant la surface de contact entre les matériaux donneurs et accepteurs d'électrons. Il s'agit de réaliser deux réseaux continus interpénétrés avec les deux types de matériaux (D et A). D'un point de vue technique, ce type de structure peut être réalisé soit par dépôt à la tournette soit par évaporation sous vide. Le film déposé par spin-coating peut être réalisé à partir d'un mélange de deux polymères^{146,147}, de deux petites molécules^{148,149}, ou bien d'un polymère et d'une petite molécule¹⁵⁰⁻¹⁵³. Le réseau interpénétré à base de deux petites molécules peut également être réalisé à partir d'une co-évaporation sous vide^{54,154-158}.

Idéalement, dans une telle structure, les excitons photo-générés diffusent vers l'interface D/A où ils se séparent en électrons et trous. L'électron est transféré vers des domaines accepteurs et transporté jusqu'à l'électrode. Les trous sont quant à eux piégés dans les domaines donneurs et transportés dans la direction opposée pour être collectés à l'autre électrode. Afin que la dissociation des excitons soit efficace, les excitons doivent atteindre l'interface D/A pendant leur durée de vie. Puisque la longueur de diffusion dans les matériaux organique, surtout les polymères, n'est que de l'ordre de 5-10 nm, la séparation de phase doit être réalisée sur une échelle d'environ 10 nm. Pour assurer une collection de charge efficace aux électrodes, les domaines doivent être continus de manière à limiter les mécanismes de recombinaisons et de percolation. Autrement dit, les donneurs et les accepteurs doivent s'organiser en un réseau non seulement interpénétré mais aussi bi-continu.

En 1991, Hiramoto a co-sublimé de la phthalocyanine de type p (metal-free phthalocyanine) et du pérylène¹⁵⁴ de type n (perylene tetracarboxylic derivative (Me-PTC) afin d'obtenir un mélange donneur : accepteur. L'auteur a démontré que le rendement photovoltaïque est amélioré grâce à la multiplication des contacts D/A. Avec cette structure, une efficacité de 0,7% sous illumination 100 mW/cm² a été obtenue

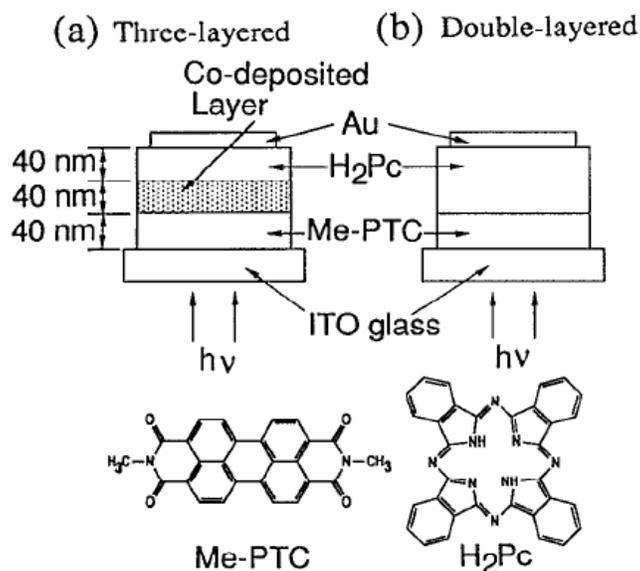


Figure 14 : Structure des cellules solaires réalisées par Hiramoto¹⁵⁴

Les cellules à base de petites molécules comme le C₆₀ mélangé avec un polymère ont été réalisées suite à la première publication sur le mélange MEH-PPV : C₆₀ par G. Yu *et al.*¹⁵⁹. Ce même auteur a également réalisé une cellule à base de mélange P3OT et fullerène fonctionnalisé. Ensuite, de nombreux travaux se sont portés sur les mélanges à base de polymère et de fullerène. Par ce biais, Wanli Ma *et al.*¹⁶⁰ ont obtenu en 2005 un rendement de 5% avec une cellule de structure ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/AI. Et plus récemment, Zhu *et al.*¹²⁷ ont obtenu un rendement de 5,24% sous illumination 100 mW/cm² (certifié par NREL) avec les cellules à base de PCPDT-PT : PCBM

Les structures à hétérojonctions en volume ont l'avantage d'être élaborées facilement en mélangeant deux produits dans une même solution, en tenant compte de la miscibilité des deux composés particulièrement pour les polymères. Malgré tout, le contrôle de la séparation de phase et de sa stabilité dans le temps demeure des facteurs limitants.

II.4.4. Structure p-i-n

Un des problèmes associés aux cellules bulk-hétérojonctions (ou réseaux interpénétré) est qu'il est difficile de contrôler la façon dont le donneur et l'accepteur s'organisent. Une solution consiste à associer les avantages de la structure bicouche à l'hétérojonction volumique en jouant à la fois sur la dissociation des excitons et le transport des charges aux électrodes tout limitant les mécanismes de recombinaisons. Une solution consiste donc à utiliser les techniques développées

dans le cadre des OLEDs et des semiconducteurs inorganiques à savoir l'architecture PIN. Une zone active non dopée (I) est prise en sandwich entre deux zones dopées qui assurent un transport des charges vers les électrodes de façon sélective et avec très peu de pertes ohmiques dues aux fortes conductivités des zones P et N. Cette architecture est élaborée par différents moyens.

La couche intrinsèque peut être définie par un mélange de matériaux donneur et accepteur d'électrons. A l'origine, ce type de structure a été réalisé par Hiramoto^{134,154}. Il a co-sublimé un donneur et un accepteur. Ce mélange déposé est mis en sandwich entre une couche de type p et une et une couche de type n. (Figure 14)

On peut également déposer la deuxième couche de polymère par spin-coating. Grâce à la solubilisation partielle de la première couche^{124,161}, il est ainsi possible d'obtenir une couche interfaciale de mélange donneur/accepteur par inter-diffusion des deux matériaux.

Récemment, les trois partenaires de l'alliance, Heliatek, BASF et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université technique de Dresde ont développé une cellule solaire P-I-N avec un rendement homologué de 5,9 % sur une surface active de 2 cm²: un nouveau record mondial¹⁶².

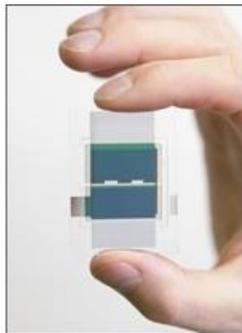


Photo courtesy of Heliatek

Figure 15 : Cellule solaire P-I-N. avec le record de 5,9%¹⁶³

Ce type de structure bénéficie des avantages de la structure bicouche et de la structure interpénétrée. L'interface D/A multipliée dans la couche intrinsèque, et le transport de charge n'est pas interrompu par des charges opposées.

II.4.5. Cellules tandem

Des améliorations peuvent encore être apportées en empilant les cellules les unes sur les autres. L'objectif étant d'absorber la plus grande partie du spectre solaire tout en limitant les pertes par thermalisation pour dépasser la limite de Shockley-Queisser. Ce concept, largement employé, a permis d'atteindre des rendements de plus de 40 % dans le domaine du photovoltaïque inorganique et 6,7 % pour les cellules solaires organiques ¹⁶⁴. Dans ce dernier cas la marge de progression est encore importante et l'on peut espérer raisonnablement des rendements proches de 15 % ¹⁶⁵.

Pour réaliser une cellule tandem, le plus simple consiste à empiler deux cellules réalisées sur deux substrats différents. Cependant, pour des raisons de coûts évidentes, cette solution n'est pas viable. Il faut donc envisager de réaliser ces cellules de façon monolithique.

La première structure «tandem» monolithique dans le domaine photovoltaïque organique a été développée par Hiramoto *et al.* en 1990 ¹⁶⁶. Il s'agit d'une structure qui consiste en empilement de deux cellules (sub-cellules) espacé par une couche métallique (Au). Chaque cellule est une bicouche jonction composée de 50 nm de H₂Pc (Phthanocyanine) et 70 nm d'un dérivé de perylene tetracarboxylic (Me-PTC) (*Figure 16*).

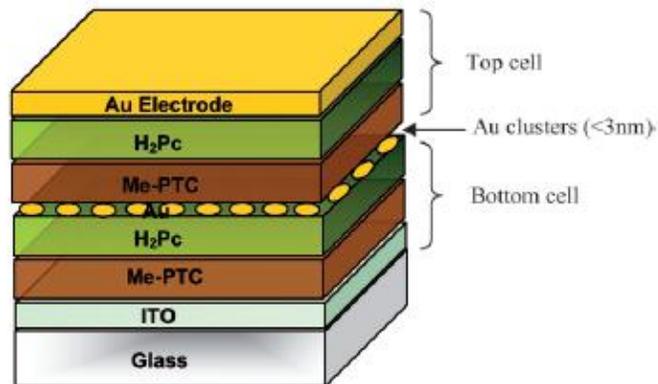


Figure 16 : Première cellule organique en tandem réalisée par Hiramoto, (image reprise dans ¹⁶⁵)

Rappelons que les cellules solaires sont des diodes fonctionnant en inverse. De fait, d'un point de vue électrique, le courant global de la cellule tandem sera déterminé par la sous-cellule délivrant le photo-courant le plus faible. Pour la réalisation de cellules tandem, il faudra donc impérativement tenir compte de ce point crucial. Par ailleurs, la mise en série de deux sous-

cellules nécessite une zone interfaciale de recombinaisons électrons-trous pour assurer la continuité du circuit électrique, le plus simple consistant à déposer une fine couche métallique à l'interface des deux sous-cellules.

Comme dans le cas des cellules uniques, on retrouve les mêmes techniques de dépôts des couches actives. Ces dernières peuvent être soit déposées par :

- sublimation de petites molécules, la première ayant été réalisée par Hiramoto ¹⁶⁶ en 1990

- voie humide, comme dans le travail présenté par Hadipour *et al.* ¹⁶⁷ où les deux couches actives de deux sous-cellules sont déposées à la tournette.

- Une combinaison des deux techniques où la première sous cellule est réalisée par voie humide et la sous cellule supérieure par évaporation. Les travaux de Dennler *et al.* montrent la première cellule « tandem hybride » ¹⁶⁸.

En 2007, Kim *et al.* ¹⁶⁴ ont obtenu, avec une structure composée d'une cellule P3HT : PCBM et d'une cellule PCPDTBT : PCBM séparées par une couche d'oxyde de titane sol-gel (TiO_x), une cellule présentant un rendement de conversion énergétique de 6,5 % sous éclairnement de 100 mW/cm², ce qui constitue à l'heure actuel un record absolu pour une cellule organique. La structure réalisée par ce groupe est présentée à la *Figure 17*.

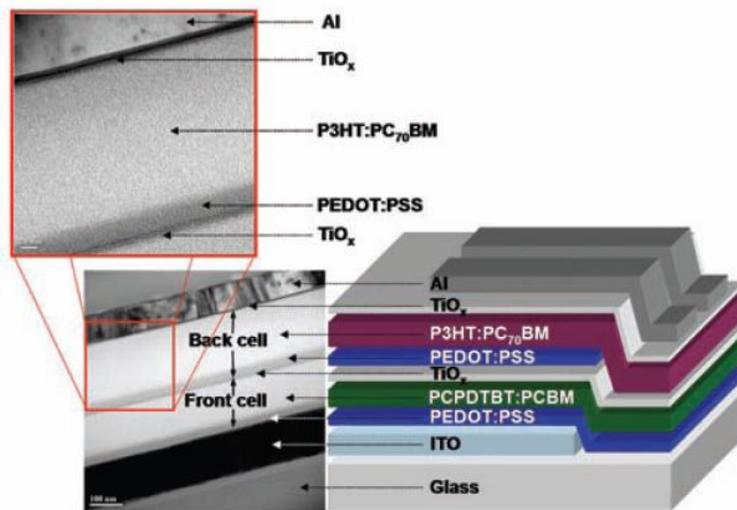


Figure 17 : Structure d'un dispositif à base de polymère en architecture tandem ¹⁶⁴.

II.4.6. Hétérojonction moléculaire

Dans le cas des mélanges donneur : accepteur, l'organisation des phases est très difficile à contrôler car, d'une part, elle dépend de nombreux paramètres et d'autre part les deux constituants du mélange sont de natures très différentes et se comporte indépendamment l'un l'autre, ce qui conduit à des arrangements de façon très aléatoires. Pour pallier ces problèmes, une solution envisagée consiste à lier de façon covalente les groupements donneurs et accepteurs pour contrôler la morphologie adéquate. D'un point de vue morphologique, le contrôle de la séparation de phase entre le donneur et l'accepteur peut aller de la structure dite en « double câble » au réseau interpénétré nanométrique.

Les premiers exemples des polymères double-câble utilisés dans le photovoltaïque sont des travaux de Ramos *et al.*¹⁶⁹ en 2001. La même année, Zang *et al.*¹⁷⁰ ont produit les cellules solaires à base de polythiophène double-câble et obtenu un rendement de 0,6 % (sous illumination monochromatique 0.1 mW/cm²). Sun *et al.*¹⁷¹ et Urien *et al.*¹⁷² ont donné quelques résultats préliminaires sur l'utilisation des copolymères diblock. Ces travaux de recherche montrent l'intérêt de cette architecture pour la préparation des cellules. Cependant, les performances des dispositifs restent relativement faibles.

Pour conclure, les cellules photovoltaïques présentent une large gamme d'architectures possibles, certaines d'entre elles sont inspirées des cellules inorganiques. La structure monocouche n'est pas envisageable en ce moment. La structure bicouche, bulk-hétérojonction et tandem sont en compétition. Les meilleures performances sont obtenues avec différents matériaux. Ceci implique que pour un type de structure, il faut trouver des matériaux compatibles. Actuellement, d'importants efforts de recherche sont fournis pour l'étude des structures à hétérojonctions en masse.

II.5. Avantages et inconvénients

Les matériaux utilisés appartiennent à la famille des molécules de faible masse et des polymères conjugués. Le large éventail de matériaux organiques envisageables est un atout important de ce domaine. Ces matériaux peuvent être modifiés synthétiquement afin de obtenir de meilleures propriétés physiques ainsi que chimiques^{123,173,174}. La mise en forme à l'aide de procédés en solution, particulièrement pour les polymères, permet de couvrir de grandes surfaces et des substrats flexibles/souples^{25,27,29,96-98,175-178}. De nos jours, plusieurs procédures de fabrication de

couches minces à base de polymères^{23,24} : spin-coating^{25,26}, drop-coating, injek-printing, roll-to-roll process^{27,28}, screen printing^{29,30}, pad-printing³¹, doctor blading^{32,33}, spray-coating³⁴ sont à l'étude pour les futures développements industriels. De plus, ces procédés de fabrication ne nécessitent pas les très hautes températures qu'exige la production du silicium cristallin, et n'implique qu'un faible coût^{179,180}.

Cependant, ces matériaux organiques ont deux points faibles : la durée de vie et le rendement. Les modules photovoltaïques organiques ne devraient pas durer aussi longtemps que les modules photovoltaïques traditionnels qui possèdent une longévité souvent supérieure à 20 ans. L'amélioration de la durabilité des cellules organiques est donc un axe de recherche important. Ce sujet est abordé dans le dernier chapitre de ce travail de thèse par l'étude de matériaux organiques π -conjugués réticulables.

Chapitre II

Elaboration de cellules solaires photovoltaïques organiques

Chapitre II : Elaboration de cellules solaires photovoltaïques organiques

Nous consacrons ce chapitre à la fabrication des dispositifs à base de mélange P3HT : PCBM. Ce système est largement étudié dans la littérature. Cela nous permettra de démontrer la validité de notre protocole d'élaboration et caractérisation des cellules au laboratoire. En effet, depuis 2002, de nombreux travaux ont été menés par des équipes de recherche afin d'améliorer les rendements de ce type de cellule solaire. Néanmoins, il semble que les rendements sont très variés entre les laboratoires comme l'atteste la *Figure 18*.

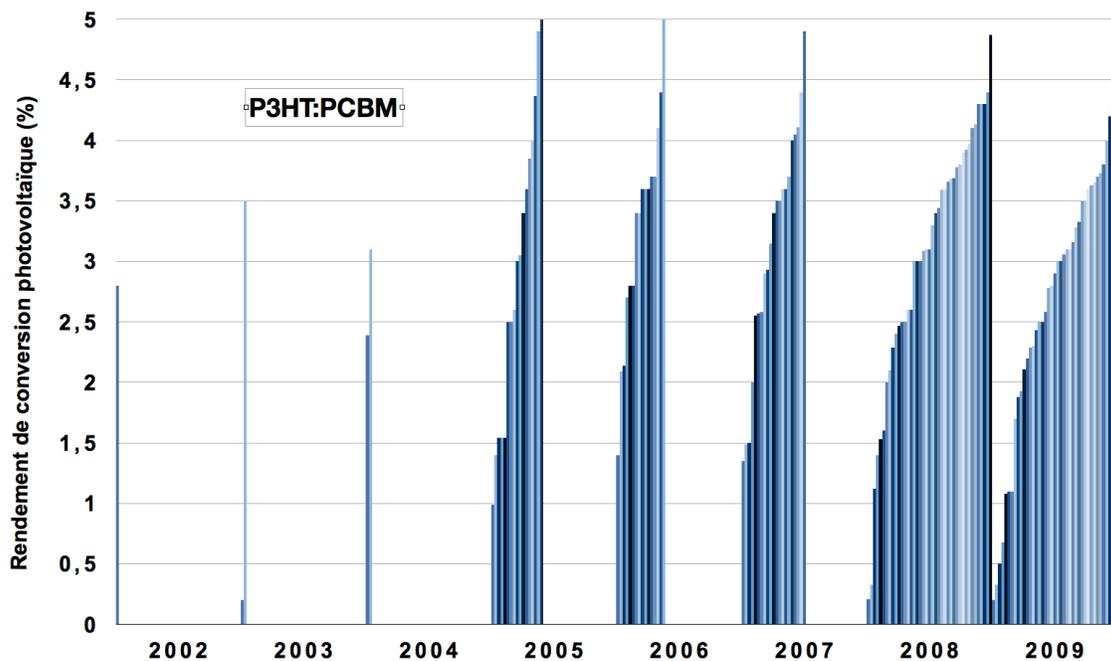


Figure 18 : Rendements des cellules solaires photovoltaïques à base de P3HT : PCBM. Ce sont des valeurs maximales retirées dans les publications de 2002 à 09/2009

Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord les propriétés principales du couple P3HT / PCBM en soulignons l'importance de la morphologie de la couche active. Nous détaillons ensuite la procédure de fabrication des cellules au laboratoire. Nous nous concentrons sur la morphologie de la couche P3HT : PCBM ainsi ses conséquences sur les performances photovoltaïques. Dans cette partie, les études sont menés en parallèle en avec la recherche bibliographique.

I. Matériaux

I.1. Poly (3-hexylthiophène) (P3HT) comme donneur d'électron

Vers la fin des années 1970, A. J. Heeger, A. G. Macfarlamid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, découvrent la conductivité de polyacétylène¹⁸¹⁻¹⁸³. Depuis, cette nouvelle classe des semiconducteurs s'est fortement développée. Parmi les nombreux polymères π -conjugués, la famille des polythiophènes est très largement étudiée en raison de son utilisation dans le domaine du photovoltaïque organique. En 1992, le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier est synthétisé par McCullough^{184,185}. Il est chimiquement stable, possède une bande interdite assez faible, de l'ordre de 1,9 à 2 eV¹⁸⁶ et la mobilité des trous dans ce matériau (0,1 cm²/V.s) est relativement élevée¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Lors de la polymérisation du P3HT, le couplage de deux hexylthiophènes adjacents se produit entre les positions 2- et 5-. On observe trois sortes de couplages donnant lieu à trois diades différentes (*Figure 19*): les diades Tête à Queue (Head to Tail, HT), Tête à Tête (Head to Head, HH), Queue à Queue (Tail to Tail, TT).

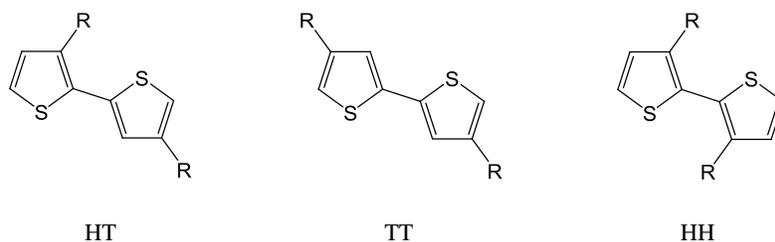


Figure 19 : Enchaînements possibles des poly (3-hexylthiophène)s (P3HTs)

L'assemblage de 3 monomères donne lieu à la formation de quatre triades régio-isomères (*Figure 20*)^{184,190,191}.

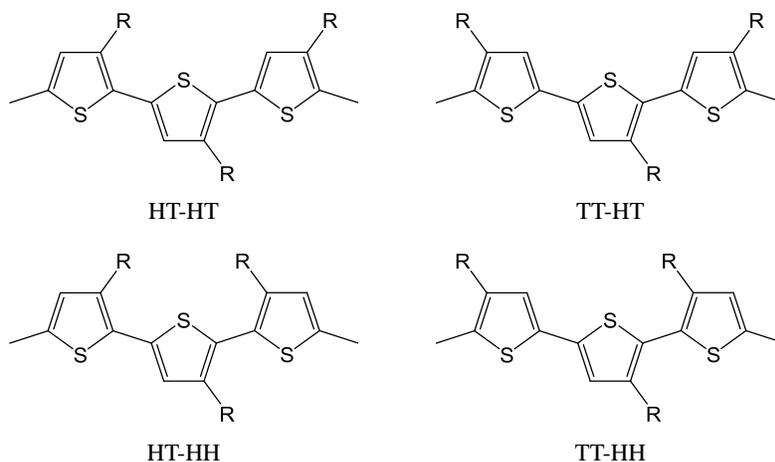


Figure 20 : Conformation des triades à base de P3HT

La régiorégularité peut être définie comme le pourcentage d'enchaînement Tête – Queue des unités 3-alkylthiophène entre elles et traduit un certain arrangement des chaînes polymères. Les P3HT ayant peu d'enchaînements 2, 5' sont qualifiés de faiblement régioréguliers (*regiorandom*) et présentent des distorsions des noyaux aromatiques entre eux, ce qui provoque une diminution de la longueur de conjugaison. Au contraire, les P3HTs fortement régioréguliers adoptent une conformation très planaire, ce qui augmente leur longueur de conjugaison.

I.1.1. Orientation du P3HT et le transport de charge

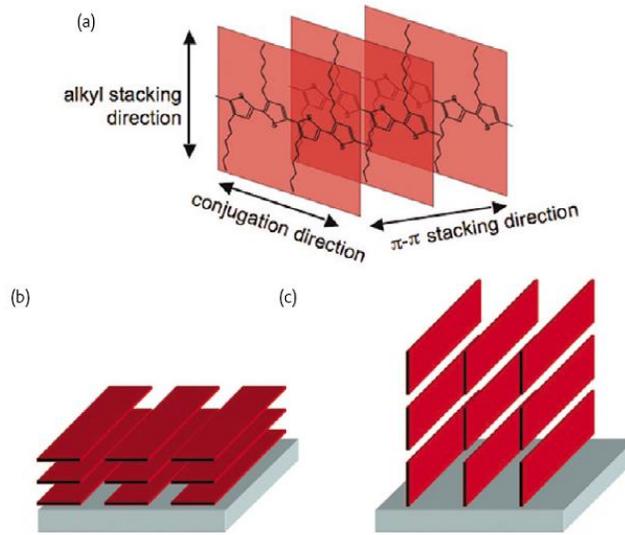


Figure 21 : (a) Structure cristalline de Polythiophène. (b) Texture “Plane-on” (à gauche) et “Edge-on” (c) (à droite) ¹⁹²

En 1995, Fell *et al.*¹⁹³ ont détecté pour la première fois une nouvelle texture du P3HT dans laquelle les chaînes latérales sont parallèles aux surfaces du substrat. Ce polymère solubilisé dans chloroforme (10 mg/ml) est déposé par spin-coating. En 1999, Sirringhaus *et al.*^{189,194} ont identifié, par diffraction des rayons X, deux différentes orientations préférentielles des domaines microcristallins du P3HT par rapport à la surface du substrat (Figure 21). Le polymère de haute régiorégularité (96%) mais de faible masse moléculaire ($M_w = 28$ kg/mol), déposé à la tournette à partir d’une solution de chloroforme, adopte la texture « edge-on » dans laquelle les chaînes latérales sont perpendiculaires à la surface du substrat. A l’opposé, un P3HT de plus faible taux de régiorégularité (81%) mais de masse moléculaire plus élevée ($M_w = 175$ kg/mol) possède la texture « plan-on » dans laquelle les chaînes latérales sont parallèles au substrat. Les auteurs ont

mis en évidence la corrélation entre la mobilité des trous mesurée à partir de transistors à effet de champ (OFET) et les différentes textures. Les trous ont une mobilité plus élevée (supérieure à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) si la direction « π - π stacking » est dans le plan dans lequel le transport OFET a lieu. C'est le cas du P3HT « edge-on ». DeLongchamp *et al.*¹⁹⁵ montrent quant à eux, l'influence de la vitesse d'évaporation du solvant sur l'orientation du P3HT, en variant la vitesse de spin-coating. En effet, l'orientation « edge-on » est obtenue avec une vitesse de dépôt plus lente. Les films avec plus des domaines cristallins « edge-on » ont permis d'obtenir une mobilité de trous plus élevée. Par exemple, pour le control de la texture « edge-on » Yamamoto *et al.*¹⁹⁶ utilisent du poly (4-vinylphenol) comme solvant et un substrat de PEN (**poly(ethylenenaphthalate)**).

En conclusion, il est important de souligner que la morphologie influe grandement sur les propriétés des polymères semiconducteurs et que plusieurs paramètres peuvent agir sur cette morphologie. Parmi ceux-ci on peut noter : la masse molaire, le choix du solvant et les conditions de dépôts.

I.1.2. Méthode de dépôt : spin-coating, dip-coating et drop-casting

Le P3HT tend à s'organiser sous forme fibrillaire mais cette organisation est fortement dépendante de la technique de dépôt¹⁹⁷⁻²⁰². En effet, la *spin-coating* (tournette), qui permet une évaporation très rapide du solvant, conduit à des structures beaucoup moins ordonnées que le *dip-coating* (trempage) ou le *drop-casting* (évaporation de goutte), qui permettent une évaporation lente du solvant, et qui conduisent donc à des arrangements plus ordonnés.

Les données de la littérature sont abondantes et montrent que la méthode de dépôt influe sur l'orientation des cristallites de P3HT. Par exemple, Sirringhaus *et al.*^{189,194} obtiennent avec un polymère dont la masse molaire est de $M_w = 175 \text{ kg/mol}$ et la régiorégularité est de $RR = 81\%$ une orientation « edge-on » par drop-casting et « plan-on » par spin-coating. A l'opposé, quelle que soit la méthode de dépôt, seules des orientations « edge-on » ont été obtenues avec du P3HT de plus faible masse ($RR = 96\%$, $M_w = 28 \text{ kg/mol}$).

Des cas intermédiaires sont également recensés comme dans les travaux de Aasmundtveit²⁰³ et Yang²⁰² où ils ont obtenu deux orientations distinctes de P3HT ($RR = 96\%$, $M_w = 18,8 \text{ kg/mol}$) par *drop-casting* et *spin-coating*, avec une solution préparée à partir de chloroforme. Les études de diffraction des rayons X révèlent que le film déposé par *drop-casting* adopte une orientation

« edge-on » alors qu'un mélange d'orientations (« plan-on » et « edge-on ») est détecté dans le cas où le film est déposé à la tournette. Sethuraman *et al.*²⁰⁴ déposent le P3HT (RR = 98,6% et Mw = 87 kg/mol) par drop-coating avec trois solvants différents (chloroforme, toluène et 1, 2, 4-trichlorobenzène) et obtiennent la même orientation « edge-on ».

En conclusion, lorsqu'on laisse le temps au P3HT de s'organiser, dépôt par *drop-casting* par exemple, le P3HT adopte préférentiellement une orientation « Edge-on » quel que soit le solvant. Pour le film déposé par *spin-coating*, l'orientation dépend de nombreux paramètres comme la régiorégularité et la masse molaire du P3HT, la vitesse de dépôt, la nature du solvant. Tous ces paramètres sont les outils que nous avons utilisés au cours des travaux présentés dans cette thèse.

I.1.3. Relations entre morphologie des couches minces et mobilité des charges

La *Figure 22* montre la relation entre la méthode de dépôt et l'état de surface des films. La technique « dip-coating » induit les « nanorods » alors que la technique « spin-coating » donne les « rode-like » (des bâtonnets) quand la masse moléculaire est faible.

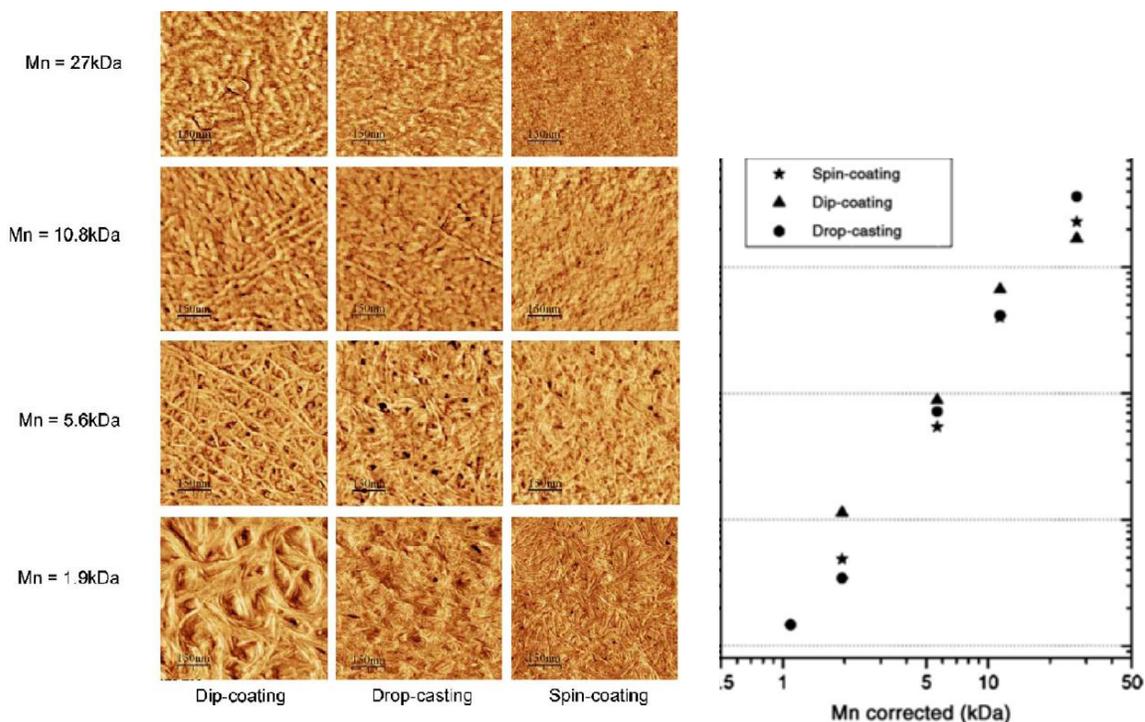


Figure 22 : AFM (gauche) et la mobilité OFET de P3HT régiorégulier déposé par différentes techniques à partir de solutions dans le chloroforme²⁰⁰.

Pour un solvant donné, la méthode de dépôt influe sur la vitesse d'évaporation du solvant et donc sur la cristallisation du P3HT. Un très bel exemple, extrait de l'article de J.-M. Verilhac *et al.*²⁰⁰ reporté sur la *Figure 22* où les images AFM montrent un état de surface très variable en fonction de la technique de dépôt et de la masse molaire du P3HT. Or, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, cette dernière affecte la mobilité des charges dans la couche P3HT. Sur cette même *Figure 22* est reportée la mobilité des trous dans le P3HT mesurée par OFET en régime de saturation. Il est clairement identifié que plus la masse molaire augmente, plus la mobilité des charges augmente, du moins en configuration OFET. Il est également montré que quelle que soit la méthode de dépôt employée, on retrouve cette tendance. On notera cependant qu'à masse molaire égale, les méthodes de dépôts où l'évaporation du solvant est plus lente (dip-coating et drop-casting) favorisent une plus forte mobilité des charges. Cette tendance est également reportée dans les travaux de H. Heil¹⁹⁸ et de G. Wang¹⁹⁷ où ils mesurent la mobilité des charges dans le P3HT par OFET fabriqués par spin-coating et drop-casting. Dans ces deux travaux, le P3HT est solubilisé dans du chloroforme et possède une régiorégularité supérieure à 98 %. Les auteurs obtiennent la meilleure mobilité avec le film P3HT préparé par drop-casting. Cependant, même si l'équipe de Zhenan Bao *et al.*²⁰⁵ obtient une mobilité des charges plus élevée pour les couches préparées par méthode « drop-casting », ce n'est pas le cas lorsque le chloroforme est utilisé comme solvant. R. Joseph Line *et al.*²⁰⁶ ont mesuré une mobilité des trous plus élevée sur les couches préparées, à partir de chloroforme, par drop-casting que par spin-coating, pour le polymère de faible masse. En résumé, lorsqu'on laisse le temps au P3HT de cristalliser, soit par des techniques de dépôts à évaporation lente de solvant soit par l'utilisation de solvant à température d'ébullition élevée, la mobilité des charges s'en trouve améliorée. En effet, si l'on observe les travaux de M. Surin²⁰⁷, on s'aperçoit plus la température d'ébullition du solvant est élevée, plus la mobilité des charges augmente, mais seulement lorsqu'ils utilisent la technique de dépôt par spin-coating. Notons que dans le cas des autres techniques, on ne retrouve pas cette tendance. Pour expliquer ces résultats, nous pensons que le solvant ne s'est pas totalement évaporé lorsqu'ils utilisent une solution de trichlorobenzène (TCB) ou de p-xylène. Ces molécules de solvant entourent les chaînes de polymère et nuisent au transport des charges en empêchant un bon recouvrement des orbitales π entre chaînes. Afin de clarifier la littérature abondante que nous avons trouvée sur ce sujet, tous ces résultats sont rassemblés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Mobilité des charges dans le P3HT mesurées en configuration OFET en fonction des solvants et des techniques de dépôts. Entre parenthèse, nous avons reporté la température d'ébullition des solvants

Solvant	Mobilité (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)			
	Dip-coating	Drop-casting	Spin-coating	Référence
CHCl ₃ (61)		4×10^{-2}	4×10^{-4}	196
CHCl ₃ (61)		$6,18 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	198
CHCl ₃ (61)		$8,4 \pm 0,6 \times 10^{-2}$		204
T (110)		$4,3 \pm 0,5 \times 10^{-2}$		
TCB (208)		$7,3 \pm 0,6 \times 10^{-2}$		
CHCl ₃ (61)		$4,5 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$	205
THF (66)		$6,2 \times 10^{-4}$		
T (110)		$3,6 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	
CB (132)		$4,7 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-4}$	
p-xylène (138)		$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-5}$	
CF (61)	$(8,5 \pm 2) \times 10^{-2}$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	207
p-xylène (138)	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	
TCB (208)	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	
CHCl ₃ (61)			$0,76 \times 10^{-2}$	208
Thiophène (84)			$3,0 \times 10^{-2}$	
Xylène (138)			$4,1 \times 10^{-2}$	
CHB (239)			$4,9 \times 10^{-2}$	
TCB (218)			$6,3 \times 10^{-2}$	
CH ₂ Cl ₂		1×10^{-3}		209
T (110)		2×10^{-3}		
CHCl ₃ (61)		1×10^{-2}		
THF (66)		8×10^{-3}		
p-xylène (138)			$2,90 \times 10^{-3}$	210
CB (132)			$4,80 \times 10^{-4}$	

I.2. Fullerène (PCBM) comme accepteur d'électron

En 1985, Kroto *et al.*²¹¹ découvre le troisième arrangement des atomes de carbone, i.e. fullerène. Le fullerène et les dérivés sont actuellement considérés comme un accepteur idéal dans les cellules solaires organiques²¹², sur le plan des niveaux énergétiques et du transport des charges. En effet, de part leur géométrie, les fullerènes ont une forte affinité électronique en comparaison à un grand nombre de matériaux accepteurs d'électrons potentiels²¹³. De plus, la LUMO du C₆₀ étant triplement dégénérée, chaque fullerène peut accueillir jusqu'à six électrons. Cette aptitude illustre bien la capacité du C₆₀ à stabiliser les charges négatives. Plus important, les mélanges à base de polymère : fullerène montrent un transfert de charge ultra rapide (ca. 45 fs)^{214,215}. Enfin, la mobilité des électrons mesurée par OFET dans des couches minces de C₆₀ 1 cm²/V.s²¹⁶ assure un bon transport des électrons vers l'anode.

En raison de tous ces atouts, le C₆₀ est actuellement largement utilisé dans les cellules solaires en tant que matériau accepteur d'électrons même si malgré tout il subsiste des défauts. De par sa symétrie sphérique, le coefficient d'absorption optique du C₆₀ est très faible²¹⁷. De plus, la solubilité du C₆₀ dans les solvants communs est très limitée car cette molécule a facilement tendance à cristalliser¹⁵⁰. Afin de contourner cet obstacle, un substituant a été introduit dans le fullerène pour favoriser sa solubilité. Le plus bel exemple est la molécule de méthanofullerène (PCBM)^{218,219}. Cette molécule est aujourd'hui la plus largement utilisée pour la réalisation de cellules solaires organiques. Sa solubilité dans les solvants communs comme ODCB, TCB, THN et CB, est supérieure à 50 mg/ml²²⁰.

II. Fabrication des dispositifs - Mise au point des conditions expérimentales

La réalisation des cellules solaires photovoltaïques organiques à base de polymères semi-conducteurs était une activité nouvelle au laboratoire IMS au début de cette thèse. La partie technologique relative à la préparation complète d'une cellule photovoltaïque a donc fait l'objet d'une longue période d'essais.

II.1. Géométrie d'une cellule solaire organique-Conditions de mesures

Comme vu dans le chapitre I, la géométrie la plus simple d'une cellule consiste en un film composé d'un mélange polymère donneur d'électrons et d'un dérivé de fullerène pris en sandwich entre deux électrodes : une électrode d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), couverte par

une couche tampon de polymère conducteur (PEDOT : PSS) et une électrode d'aluminium. Dans le cadre des études suivantes présentées dans ce chapitre, le polymère actif sera du P3HT et le dérivé de fullerène sera le PCBM. Sur la *Figure 23* nous avons schématisé la structure d'une cellule du type : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al

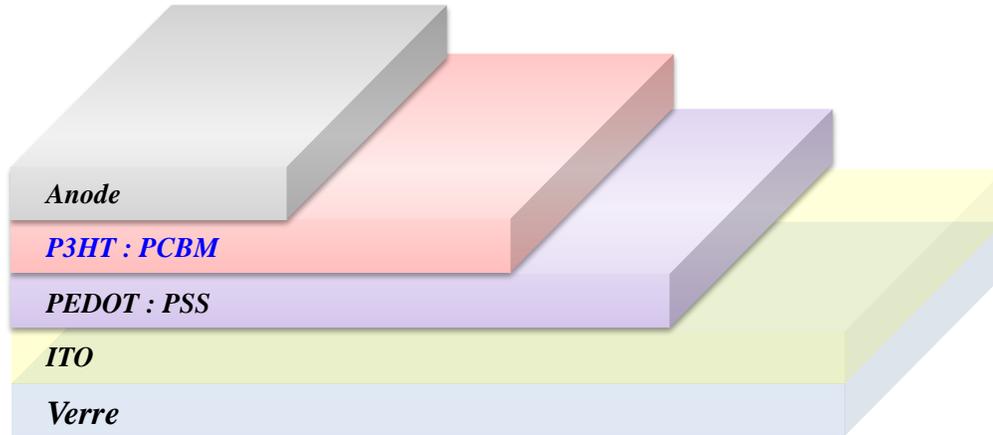


Figure 23 : Structure type des cellules solaires organiques réalisées pour cette étude

Les cellules une fois finies, sont caractérisées sous atmosphère inerte (Azote avec concentrations en O_2 et $H_2O < 0.1$ ppm), dans la boîte à gants. Les courbes courant-tension (I-V) sont enregistrées à l'aide d'un appareil Keithley 4200 en mesurant le courant généré par la cellule sous l'application d'une tension entre les deux électrodes. Les caractéristiques sont effectuées entre -1V et 1V, avec un pas de 2 mV. Les courbes sont enregistrées dans le noir et sous illumination d'un simulateur solaire *KHS Solar Konstant 575 (Steuernagel Lichttechnik GmbH)*, équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques. Ce simulateur produit un rayonnement AM1.5, proche de celui du soleil. La puissance incidente du rayonnement est ajustée à l'aide d'un photomètre *International Light (Modèle IL1400 BL)*. Pour toutes les mesures, nous avons utilisé les conditions standards et la puissance a été réglée à 100 mW/cm^2 . Tous les paramètres des cellules (V_{co} , J_{cc} , FF et η) sont ensuite calculés à partir de ces courbes.

Pour plus de clarté, les paragraphes suivants présentent en détail la nature et les fonctions des constituants ainsi que la méthode de préparation.

II.2. Préparation des électrodes

II.2.1. Cathode ITO/PEDOT : PSS

L'oxyde de d'indium et d'étain (ITO) est l'un des matériaux les plus utilisés comme électrode pour la réalisation de cellules photovoltaïques et de diodes électroluminescentes organiques car c'est un matériau qui présente à la fois une bonne conductivité électrique et la propriété d'être transparent dans le domaine du visible.

Pour ce travail, nous avons utilisé des substrats commerciaux d'ITO (*Merck Display*). La couche de 115 nm d'ITO est déposée par pulvérisation cathodique RF sur des plaques de verre. Nous avons ensuite fait découper ces plaques en lames de 15×15 mm². Une résistance carrée de l'ordre de 12Ω/□ des électrodes d'ITO a été mesurée à l'aide d'une sonde quatre pointes ²¹. Comme l'atteste la *Figure 24*, la transmission des électrodes d'ITO est de l'ordre **80-90 %** entre 350-500 nm, et 85% entre 500-800 nm.

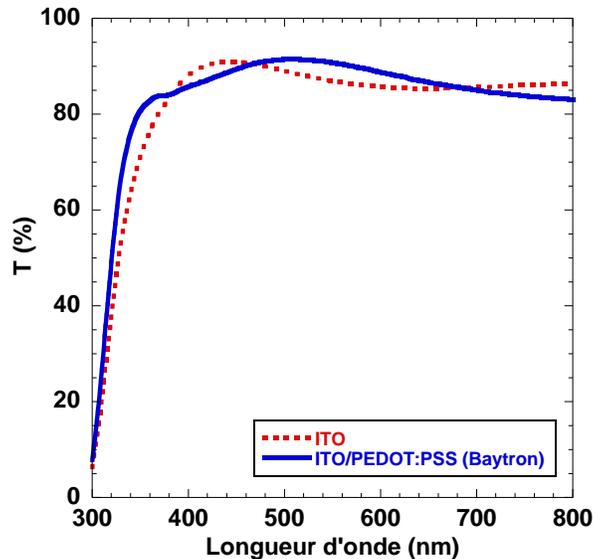


Figure 24 : Spectre en transmission d'une plaque de Verre/ITO (pointillé-rouge) et d'une plaque de Verre/ITO/PEDOT : PSS (30 nm) (trait continu-bleu).

Malheureusement, nous n'avons pas pu mesurer le travail de sortie d'ITO au cours de cette thèse. En effet, la position du niveau de Fermi de ITO varie selon les fournisseurs et les procédés utilisés ^{101,221}. Pour la suite, nous avons pris pour valeur du travail de sortie de l'ITO : -4,8 eV. Cette valeur est communément admise dans la littérature ^{222,223}. D'un point de vue pratique, les

lames d'ITO sont tout d'abord gravées sur un tiers de la surface (Figure 25) pour éviter de créer des courts-circuits lors de la prise de contact sur le composant fini



Figure 25 : Schéma d'une plaque de verre/ITO avant et après gravure

Cette gravure humide se réalise par la réaction de poudre de Zinc et de l'acide chlorhydrique (*Aldrich*). Pour protéger la zone d'ITO désirée, un film plastique autocollant (*Impega*) est apposé au préalable. Cette protection joue le rôle de masque. Après gravure et d'abondants rinçages à l'eau, le film plastique est décollé. Vient ensuite la phase cruciale de nettoyage. L'objectif principal de cette étape consiste à préparer l'ITO par des traitements de surface. Cette importante étape permet l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite ²²⁴. La surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée des impuretés par une suite de bains de solvants sous ultrasons pendant 15 minutes chacun : eau distillée, acétone, éthanol et enfin iso-propanol. Les échantillons sont ensuite séchés sous flux d'air.

L'étape suivante est le traitement par UV-ozone. Ce traitement de surface d'ITO vise à modifier les propriétés de tension de surface. Il faut noter que plusieurs méthodes ont été appliquées dans la littérature permettant de modifier la surface d'ITO. On peut citer : traitement UV-ozone ^{102,221,225-229}, traitement par plasma d'oxygène ^{101,102,230-232}, plasma d'azote ²³², plasma d'hydrogène ^{223,233,234}, plasma d'air ²³⁵, pulvérisation d'argon ^{221,231,235}, ou de Ne⁺ ²³⁴, traitement chimique (acide et basique) ^{103,104,225-227,235-237}. Dans notre cas, nous avons limité notre travail au traitement par UV-ozone. Pour cela, nous avons utilisé la machine UVO - cleaner (*Jelight, model No 42-220*). La durée de ce traitement est de 15 minutes. Ce traitement UV-ozone, permet de nettoyer toutes traces de contaminations organiques. Il entraîne d'autre part une augmentation du travail de sortie de ITO ^{100,102,225} et une augmentation du caractère hydrophile de la surface de l'ITO ²³² permettant donc de favoriser le dépôt de PEDOT : PSS, ce dernier étant déposé à partir d'une solution aqueuse.

Outre le prix de cette électrode, un inconvénient de l'ITO est l'éventuelle diffusion de l'indium dans la couche organique, qui occasionnerait des défaillances rapides des dispositifs ^{238,239}. La

dégradation des performances peut aussi avoir lieu à cause de l'oxydation du polymère conjugué par des atomes d'oxygène libérés de l'ITO²⁴⁰. L'utilisation d'une couche de PEDOT : PSS prévient en partie ces problèmes. De plus, cette couche a aussi la charge d'aplanir la surface de l'ITO^{103,241-244}, dont la surface rugueuse est susceptible de générer des courts-circuits à travers la couche active. L'utilisation du PEDOT : PSS permet d'améliorer l'injection des trous dans le polymère du fait de son potentiel d'ionisation compris entre le niveau HOMO du P3HT et le niveau de Fermi de l'ITO. Nous avons pris pour valeur de travail de sortie trouvée dans la littérature 5,2-5,3 eV^{245,246}. Enfin le PEDOT : PSS a une excellente transparence (*Figure 24*) dans le domaine visible lorsque les films sont de faible épaisseur.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé principalement le PEDOT : PSS commercialisé par la société *Bayer AG. (H.C. Starck)*. Il est déposé à la tournette à 4000 tr/min pendant 60 secondes. Il est nécessaire d'étuver ce film sous vide à 110°C pendant 30 minutes afin d'éliminer toute trace d'eau et de densifier la couche. On obtient alors un film d'environ 30 nm d'épaisseur (vérifiée par un profilomètre *KLA Tencor, Alpha Step IQ*). Dans une des études présentées ci-après (cf. *chapitre III* page 114), d'autres sources commerciales de PEDOT : PSS ont été étudiées

II.2.2. Anode d'aluminium

Par analogie avec les OLEDs, cette électrode est souvent appelée « cathode ». Dans une cellule solaire, cette électrode étant chargée de collecter les électrons, nous la nommerons donc « anode ». Pour cette étude, nous avons utilisé une électrode d'aluminium comme électrode supérieure sur nos dispositifs. Ce métal a été choisi à cause de son travail de sortie plus faible que celui de l'ITO et du PEDOT : PSS de façon à asymétriser la structure, le travail de sortie étant de 4,28 eV¹²⁰. Comme le montre *Figure 23*, cette électrode est déposée sur le film organique. L'anode est déposée par l'évaporation sous vide (intégré dans la boîte à gants), à travers un pochoir qui détermine la forme et donc la surface active de la cellule (10 mm²). La pression initiale dans l'enceinte d'évaporation est comprise entre 10⁻⁷ et 10⁻⁶ mbar. Le pompage est assuré par une pompe primaire à palette mise en série avec une pompe turbomoléculaire. L'aluminium à 99,999 % de pureté, qui se présente sous forme de filaments, est évaporé à partir d'un creuset en tungstène. L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, in situ, par une balance à quartz piézoélectrique avec une précision de 0,1 nm.

II.3. Mise en forme de la couche active

Dans ce chapitre, la couche photo-active est constituée uniquement de P3HT et PCBM. Pour toute cette étude, nous avons fixé le rapport massique entre donneur et accepteur à 1 : 1.

Notons que par qu'une concentration de 10 mg/ml signifie que 10 mg de P3HT + 10 mg de PCBM sont solubilisés dans 1 ml de solvant. Nous avons choisi cette notation car seul le P3HT contrôle la viscosité de la solution.

II.3.1. Pesage : Air ou Azote

L'équipement dont nous disposons permet de faire le pesage des constituants du mélange soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée. D'un point de vue expérimental il est bien évidemment plus simple de faire les pesées à l'air. Pour cette raison, nous avons voulu vérifier l'influence de ce paramètre sur les performances des cellules solaires en conservant tous les autres paramètres égaux. Nous présentons ici les résultats obtenus avec des cellules dont la structure est la suivante : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al. Deux séries de cellules ont été fabriquées. Les produits sont pesés dans l'air et dans la boîte à gant et tout le reste de la procédure ainsi que tous les tests ont été réalisées dans la boîte à gants. Un recuit thermique est appliqué après dépôt de l'anode pendant 5 minutes à la température de $175 \pm 1^\circ\text{C}$. Le solvant utilisé ici est le trichlorobenzène (TCB).

Tableau 4 : Performances photovoltaïques obtenus pour la structure ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al

TCB	Sans traitement thermique		Avec recuit thermique	
	Pesée à l'air	Pesée sous N ₂	Pesée à l'air	Pesée sous N ₂
d (nm)	103 ± 4	105 ± 7	103 ± 4	105 ± 7
V_{co} (mV)	379 ± 9	362 ± 8	619 ± 2	591 ± 10
J_{cc} (mA/cm ²)	$6,46 \pm 0,25$	$6,43 \pm 0,36$	$6,99 \pm 0,26$	$7,08 \pm 0,38$
FF	$0,50 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,05$	$0,59 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$
η (%)	$1,23 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,12$	$2,56 \pm 0,10$	$2,32 \pm 0,14$

Comme le montrent les résultats présentés dans *Tableau 4*, avec ou sans recuit thermique, les cellules les plus efficaces sont celles réalisées avec les poudres de P3HT et PCBM pesées à l'air. Cette tendance est surprenante étant donné l'instabilité de ces composés à l'air. Cependant,

l'amélioration est ici peu importante et celle-ci pourrait résulter de l'inclusion d'impuretés bénéfiques et/ou à un très léger dopage par oxydation du P3HT.

Les mêmes expériences ont été répétées avec P3HT : PCBM solubilisé dans de l'ortho-dichlorobenzène (ODCB). Les résultats confirment cette tendance. L'importance ici est de noter qu'il est acceptable de peser les poudres de P3HT et PCBM à l'air (à condition que ces matériaux soient bien stockés en boîte à gants). C'est une bonne chose car cette étape de pesée est critique dans la boîte à gants à cause de l'électricité statique et de la volatilité des poudres. Dans la suite, toutes les expériences seront réalisées en pesant les poudres à l'air ambiant.

II.3.2. Dépôt : Air ou Azote

Un des grands avantages des cellules à base de polymère est que ces matériaux peuvent être mis en forme par plusieurs procédures bas-coûts (*spin-coating*, *doctor-blading*, *inkjet-printing*, *roll-to-roll*...). Ces techniques se réalisent à température ambiante et permettent de faire des cellules de grandes surfaces. Pourtant, la sensibilité du produit contre l'oxygène et l'humidité oblige la production des cellules dans l'atmosphère inerte (O_2 et $H_2O < 1\text{ppm}$). Dans cette partie, nous essayons de démontrer l'impact de l'environnement de dépôt : atmosphère ambiante ou sous azote inerte. Une seule solution de P3HT : PCBM est préparée, la concentration est de 10 mg/ml dans l'ortho-dichlorobenzène. Le dépôt par *spin-coating* de la couche active se fait soit dans la boîte à gant soit en dehors de boîte. Les paramètres de dépôt sont les mêmes pour les deux cas. L'épaisseur de la couche active est de 140 ± 5 nm. Le recuit thermique est fait à 175°C , pendant 5 minutes. La *Figure 26* résume les paramètres photovoltaïques de cette étude.

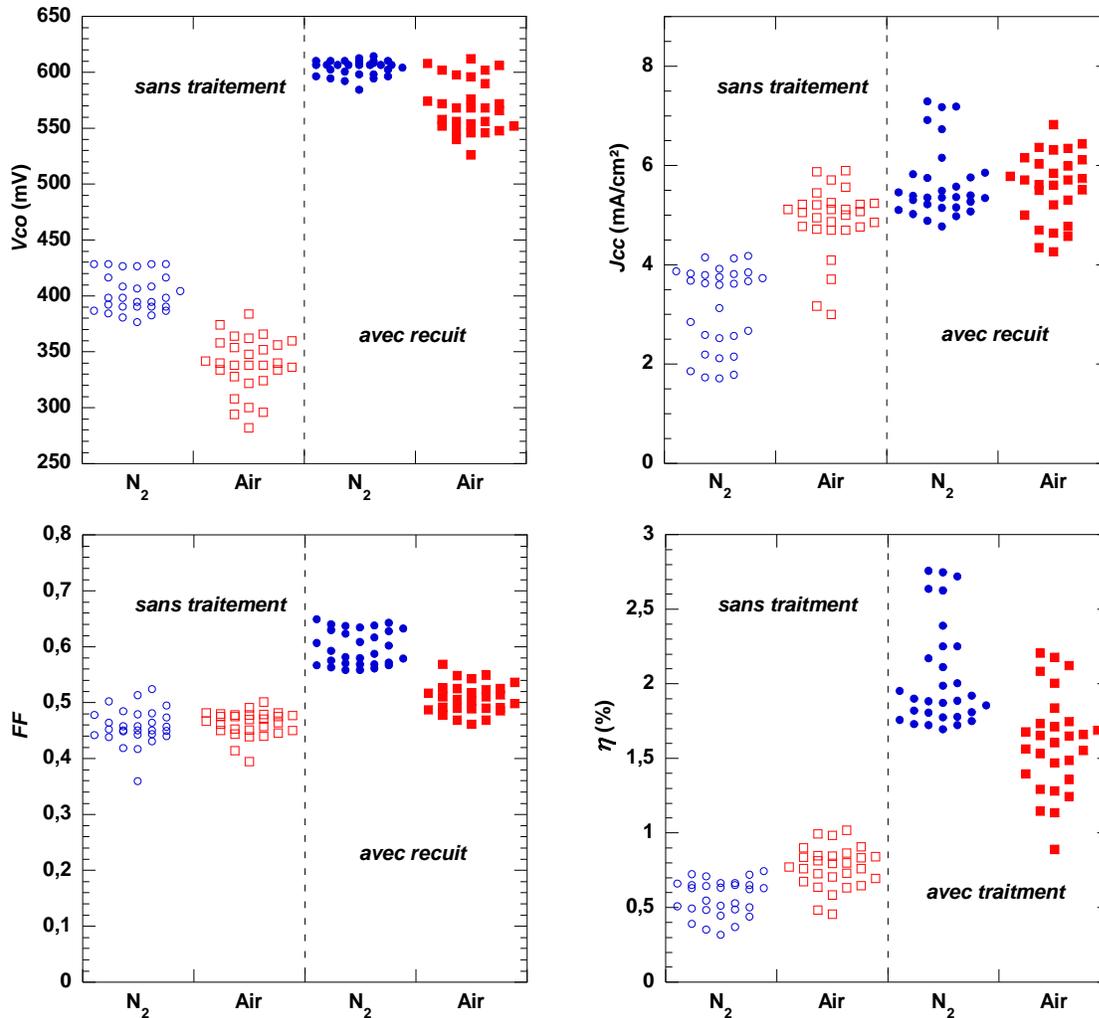


Figure 26 : Performances photovoltaïques des cellules solaires élaborées dans deux différents environnements : air ambiant ou boîte à gants d'azote ; avec et sans recuit thermique des couches actives.

Pour les cellules dont la couche active a été exposée à l'air, les densités de courant J_{cc} sont plus élevées. Cette tendance s'explique par le possible dopage qui conduirait à l'augmentation de la conductivité. Ce dopage serait dû à l'oxydation du P3HT qui permettrait alors de créer des chemins de conduction favorisés. Le long des ces domaines, le polymère n'est plus semiconducteur mais conducteur (au sens des polymères conducteurs). Dans le cas des cellules non-traitées thermiquement, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïques sont obtenus quand les couches sont déposées à l'air. A ce stade, il est intéressant de noter que les cellules à base de polymères pourraient être réalisées à l'air et donner des performances raisonnables.

La *Figure 27* montre les courbes I-V des cellules faites dans ces deux environnements avec et sans recuit thermique.

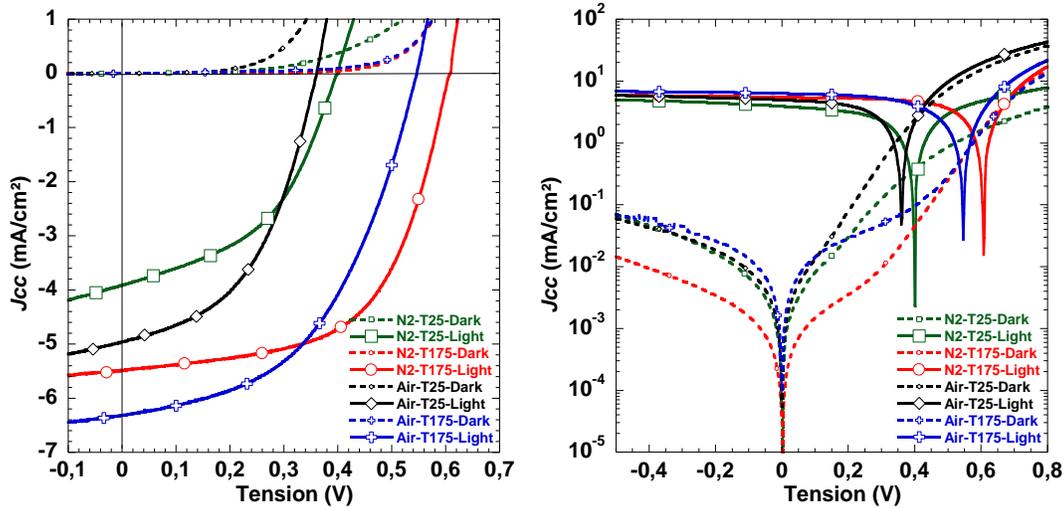


Figure 27 : Caractéristiques I-V des cellules ITO/PEDOT : PSS/P3HT/PCBM/Al fabriqués dans deux différents environnements.

Les performances sont améliorées à la suite du recuit à 175°C pendant 5 minutes. Cette tendance est validée dans les deux cas, quelque soit l'environnement de dépôt, sous azote ou dans l'air. Pourtant, l'effet bénéfique du recuit est moins prononcé dans le cas des dispositifs exposés à l'air. Plus précisément, les cellules préparées dans la boîte à gants montrent les meilleurs rendements photovoltaïques par rapport celles élaborées à l'air. Nous pensons que le recuit à de telles températures peut conduire au dédopage du polymère. Après le recuit on perd donc le bénéfice de la conduction ayant permis d'améliorer les courants.

Il est intéressant de noter sur les nuages de points que la distribution de ces performances n'est pas affectée significativement par une exposition à l'air. Pour conclure, les cellules solaires pourraient être réalisées à l'air en donnant les performances acceptables. Par contre, sur le long terme, il est fort probable que les composants ayant été exposé à l'air soient moins durables que ceux fabriqués sous atmosphère contrôlée. Dans la suite de ces travaux de thèse, toutes les cellules seront fabriquées sous boîte à gants.

Ce travail a fait l'objet d'une publication dans ECS Transactions (M. T. Dang, G. Wantz, L. Hirsch, J. P. Parneix, Solution processing of polymer photovoltaic solar cells in air or under inert atmosphere, ECS Transaction 23 (2009) 449- 454)

II.3.3. Contrôle de l'épaisseur

L'épaisseur de la couche active est un facteur important car il joue sur l'absorption et le transport de charges. Le contrôle de l'épaisseur est, de ce fait, crucial dans la maîtrise de la fabrication des cellules solaires organiques. L'épaisseur finale d'une couche de polymère déposée au *spin-coater* dépend non seulement de vitesse de rotation, de la volatilité du solvant mais aussi de la viscosité de la solution utilisée^{23,247-250}. La viscosité dépend quant à elle de la nature du solvant, de la concentration en polymère et de sa masse molaire.

Nous avons essayé de varier l'épaisseur des couches actives (P3HT : PCBM) en changeant la vitesse d'accélération de la tournette. Pour mener cette étude, plusieurs solvants ont été choisis afin de jouer également sur la vitesse d'évaporation des solvants. Les mêmes vitesses de rotation (1000 tours/minute) et mêmes concentrations (10 mg/ml) ont été utilisées. Les sources commerciales des solvants, leurs caractéristiques principales ainsi que les abréviations utilisées sont rassemblées dans le *Tableau 5* ci-dessous.

Tableau 5 : Principales caractéristiques des solvants utilisés

Solvant	Caractéristiques		Abréviations	Source
	Impureté (%)	Point d'ébullition (°C)		
Chloroforme	> 99	61	CHCl ₃	Fluka
Toluène	Anhydre, 99,8	110	T	Aldrich
Chlorobenzène	Anhydre, 99,8	132	CB	Aldrich
Ortho-dichlorobenzène	99	179-180	ODCB	Fluka
1,2,3,4-tétrahydronaphthalène	Anhydre, 99	204-207	THN	Aldrich
1,2,4-trichlorobenzène	Anhydre, 99+	214	TCB	Aldrich

La variation de l'épaisseur en fonction de l'accélération est reportée à la *Figure 28*. Il faut noter que ces valeurs correspondent à l'épaisseur de PEDOT-PSS plus l'épaisseur de P3HT : PCBM.

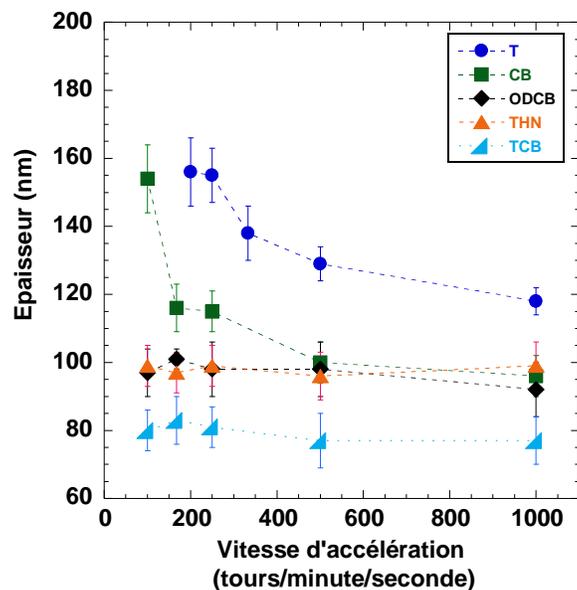


Figure 28 : Epaisseur de la couche PEDOT : PSS + P3HT : PCBM en fonction de vitesse d'accélération. L'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS est d'environ 30 nm

On remarque sur cette figure deux tendances différentes. L'épaisseur ne varie quasiment pas en fonction de l'accélération dans le cas où la solution est faite avec ODCB, THN et TCB alors qu'une augmentation rapide de l'épaisseur à faible *accélération* dans le cas où le toluène ou Chlorobenzène est utilisé. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par la température d'ébullition des solvants. L'ODCB, le THN et le TCB possèdent des températures d'ébullition très élevées, ayant donc une vitesse d'évaporation lente. Dans ce cas, quelles que soient les accélérations utilisées on retrouve la même épaisseur de la couche finale. Le toluène et le chlorobenzène s'évaporent plus rapidement et ce dès que la solution est déposée sur le substrat. Une faible accélération, permet alors de fabriquer des films plus épais avec ces solvants.

Une autre façon pour varier l'épaisseur est de modifier la vitesse de rotation, pour illustrer cette méthode, nous avons utilisé deux solutions P3HT : PCBM solubilisées dans ODCB et CB à la concentration de 10 mg/ml. La vitesse d'accélération est ici constante, 250 tours/min/s pour CB et 100 tours/min/s pour ODCB. La Figure 29 montre que l'épaisseur de la couche ne dépend que légèrement de la vitesse de rotation à partir de 1000 tours/min/s. Ceci est dû à la concentration très faible de la solution.

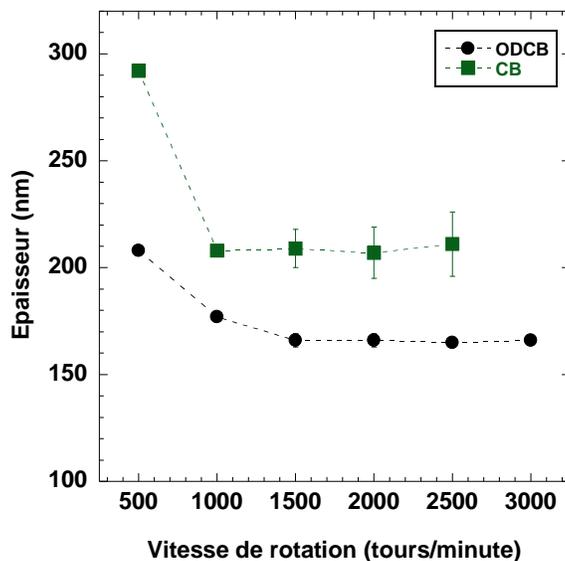


Figure 29 : Epaisseur de la couche PEDOT : PSS/P3HT : PCBM en fonction de la vitesse de rotation ; Epaisseur de la couche de PEDOT : PSS est de 100 nm

La viscosité de la solution est un paramètre efficace pour contrôler l'épaisseur de la couche. Sur la Figure 30 nous montrons la dépendance de l'épaisseur en fonction de la concentration de P3HT et PCBM. Cette étude a été menée également en fonction des solvants (ODCB ou TCB) et de la masse molaire du P3HT (17,5 kg/mol, 44,4 kg/mol).

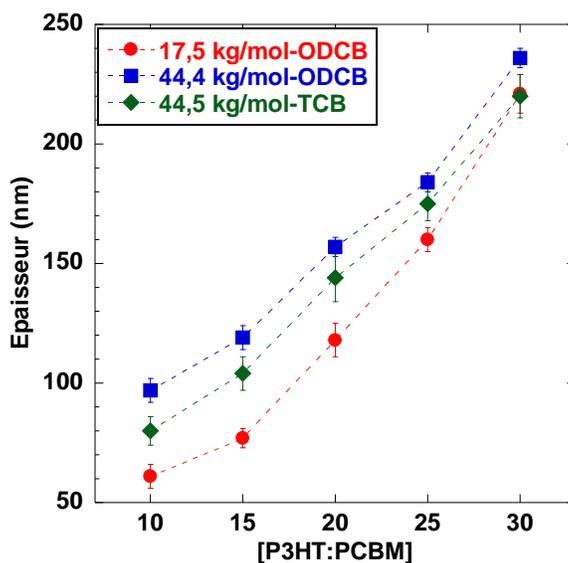


Figure 30 : Dépendance de l'épaisseur en fonction de la concentration de P3HT : PCBM et en fonction de la masse moléculaire du P3HT. En abscisse est portée la concentration (en mg/ml) de la solution en P3HT.

L'épaisseur de la couche croît avec l'augmentation de la concentration. Par ailleurs, comme le montre la *Figure 30*, les polymères de plus forte masse permettent de déposer des films plus épais. Nous avons donc ici un outil efficace pour ajuster l'épaisseur de la couche active et nous nous sommes servis de ces courbes comme d'abaques, même si l'épaisseur des couches a été systématiquement vérifiée au profilomètre.

II.4. Paramètres pour le contrôle de la morphologie

Même si le donneur et l'accepteur ont une relation électronique idéale, la performance des cellules solaires dépend étroitement de l'interaction physique entre le P3HT et le PCBM. En effet, dans les cellules solaires organiques, la morphologie de la couche active est primordiale et conditionne plusieurs paramètres physiques du processus photovoltaïque^{36,212,251,252}. La bonne organisation des matériaux donneurs et accepteurs en réseaux interpénétrés doit permettre d'une part de limiter les recombinaisons électron-trou en générant une séparation de phase dont la taille caractéristique est équivalente à la longueur de diffusion de l'exciton, et d'autre part d'optimiser le transport des charges en créant des « chemins » ininterrompus de conduction vers les électrodes, comme le montre le schéma de la morphologie idéale présenté sur la *Figure 31*. De plus, la présence d'une fine couche de matériau accepteur au contact de l'anode et de matériau donneur au contact de la cathode joue le rôle de membrane semi-perméable et permet de minimiser les courants des fuites.

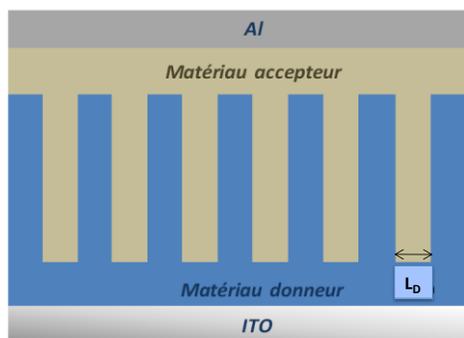


Figure 31 : Morphologie idéale de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique.

Différents paramètres technologiques peuvent intervenir sur la morphologie de la couche active. Tout d'abord, on peut jouer sur la nature de la solution (le rapport massique des constituants, la nature du ou des solvants employés, la concentration). On peut également jouer sur les paramètres cinétiques tels que la vitesse de rotation, l'accélération, la pression de vapeur de

solvant au dessus de l'échantillon. Pour finir, nous pouvons modifier la morphologie des films par des traitements thermiques

Dans les paragraphes suivants, nous avons rassemblés les résultats publiés liés à la morphologie de la couche active en relation avec les performances photovoltaïques.

II.4.1. Régiorégularité du P3HT et Performances photovoltaïques

La régiorégularité de P3HT est un paramètre important qui affecte la morphologie cristalline et par conséquent les performances photovoltaïques. Kim *et al.*²⁵³ et Urien *et al.*²⁵⁴ montrent l'influence de la régiorégularité sur la nanostructure et donc les rendements des dispositifs. Ces auteurs montrent que plus le facteur de régiorégularité est important, meilleurs sont les rendements de conversion photovoltaïque.

Récemment, Claire H. Woo²³³ montre qu'une plus grande régiorégularité du P3HT améliore non seulement la densité optique mais aussi le transport de charges. Cependant, ces mêmes auteurs ont noté un effet délétère induit par un fort taux de régiorégularité si on observe la stabilité du mélange P3HT : PCBM. En effet, après un recuit prolongé des cellules, on s'aperçoit (*Figure 32*) que la stabilité est affectée par le taux de régiorégularité du P3HT. Cette étude s'apparente à un vieillissement accéléré et on retiendra qu'une fraction de régio-random permet de stabiliser la couche active.

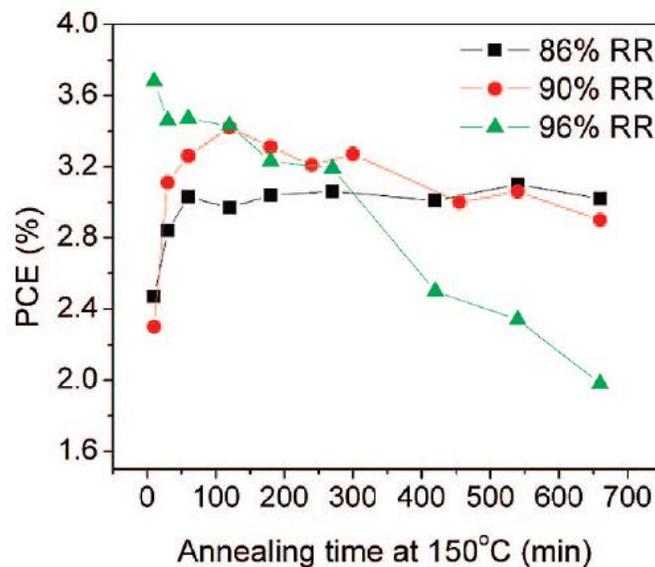
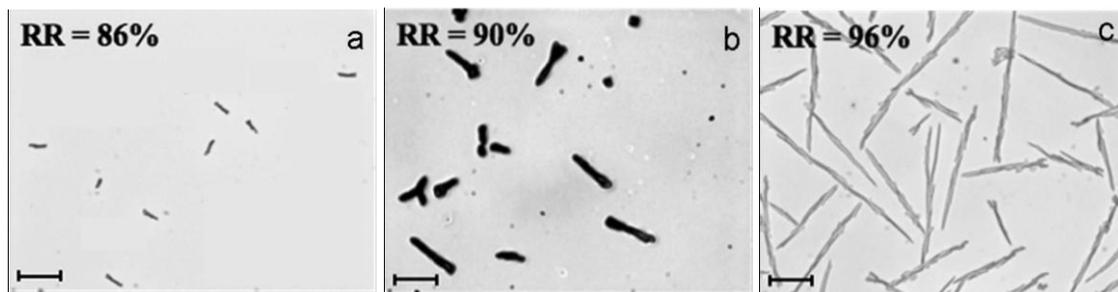


Figure 32 : Efficacité moyenne de dispositifs à base de P3HT : PCBM pour différentes durées de recuits à 150°C²³³

Les images réalisées en microscopie optique (*Figure 33*) apportent une explication sur les mécanismes de dégradations observés dans le cas des forts taux de régiorégularité. D'après ces images, il est clair que la ségrégation du PCBM est facilitée par un fort taux de régiorégularité du P3HT alors qu'elle est limitée voire bloquée pour des taux de régiorégularité plus faibles.



*Figure 33 : Images de microscope optique des composites P3HT : PCBM (55:45) après 3 heures de recuit à 150°C.*²³³

En résumé, même si les rendements de conversion photovoltaïques sont plus élevés pour des mélanges réalisés avec du P3HT fortement régiorégulier, la stabilité thermique est plus importante pour des taux de régiorégularité plus faibles. Nous avons donc ici deux tendances contradictoires avec un optimum qui pourra être dégagé.

II.4.2. Masse molaire

Nous venons de voir que la régiorégularité avait une influence importante sur la morphologie de la couche active. La masse molaire a également un effet important sur la façon dont les chaînes s'empilent entre elles.

La morphologie des films de polymères sont principalement étudiées en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique. Les polymères de faibles masses molaires ont tendance à cristalliser comme l'atteste l'exemple du pic (100) plus intense (*Figure 34*) des travaux de Kline et Zen^{255,256}. Ce phénomène a d'ailleurs également été observé par des autres groupes de recherches^{202,256,257}. La microscopie à force atomique (AFM) est un moyen efficace pour observer la cristallisation de P3HT de différentes masses molaires (M_n). Les images AFM montrent une structure en bâtonnets pour le film de P3HT à 3,2 kg/mol (*Figure 34* b- en haut) et une structure isotrope de nodules lorsque la masse molaire est de 32 kg/mol (*Figure 34* b- en bas)²⁵⁵.

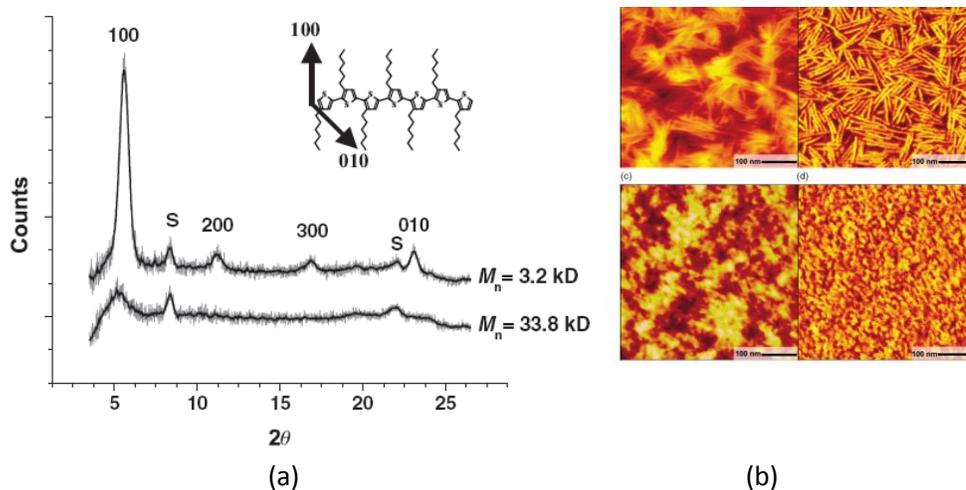


Figure 34 : Influence de la masse molaire sur la morphologie étudiée par DRX (a) et AFM (b)²⁵⁵

Pour résumer ce paragraphe : les polymères dont la masse molaire est faible (~3 kg/mol) présentent un caractère cristallin prononcé. Ce caractère tend à disparaître pour des masses molaires élevées (> 30 kg/mol).

Nous avons décrit l'impact de la masse molaire du P3HT sur la morphologie, regardons à présent quelles sont les conséquences sur les performances photovoltaïques des cellules à base de P3HT:PCBM

Pavel Schinlingky²⁵⁸, ont fait varier la masse molaire de 2,2 à 11,3 kg/mol et montré que le rendement de conversion photovoltaïque était plus faible pour des chaînes de P3HT courtes. L'explication avancée repose sur une bonne corrélation entre la mobilité, l'absorption et la masse moléculaire. De façon similaire, Hiorns *et al.*²⁵⁹ observent une corrélation entre la masse molaire et le rendement de conversion photovoltaïque lorsque celle-ci varie de 4,5 à 280 kg/mol.

Récemment, Wanli Ma *et al.*²⁶⁰ ont obtenu la meilleure performance photovoltaïque avec des cellules préparées à partir d'un mélange polymère (4 : 1 en masse) entre un faible et une haute masse moléculaire (62,5 kg/mol et 13 kg/mol). Avec cette méthode, l'auteur obtient « la morphologie idéale » contenant des régions très cristallines formées par le polymère de faible masse, entouré et interconnecté par la matrice de polymère de masse moléculaire élevé.

Nous venons de voir que plus la masse molaire du P3HT était grande, moins la cristallisation était avérée et plus le rendement de conversion photovoltaïque était élevé. De même, plus le taux de régiorégularité du P3HT était grand, meilleure était la cristallisation et moins bonne était la

stabilité des cellules solaires correspondantes. Nous pouvons à ce point conclure que la cristallinité du P3HT est importante pour favoriser le transport des charges (du moins intra grain) mais que ce n'est pas une fin en soi et qu'une dose de désordre contrôlé dans la couche active permet de palier les défauts au joints de grains notamment.

II.4.3. Rapport massique donneur : accepteur

Dans la littérature, la proportion optimale de l'accepteur dans le mélange « bulk-hétérojonction » a été largement étudiée et les résultats peuvent être très variables en fonction des matériaux utilisés et aussi en fonction des laboratoires. Pour les dispositifs à base de PPV et PCBM, Van Duren *et al.*²⁶¹ ont montré que la séparation de phase débute à partir de 50 % PCBM et les cellules les plus efficaces sont fabriquées à partir d'un mélange MDMO-PPV : PCBM avec un ratio 1 :4 en masse, c'est-à-dire que le mélange contient en masse 80 % de PCBM ! Wu *et al.*⁵⁹ ont montré que sur les mélanges (poly(2-methoxy-5-(20-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (MEH-PPV):N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylene bis(tetracarboxyldiimide) (EP-PTC) un optimum est atteint pour la composition 1 : 3. D'après ces données, on s'aperçoit que la teneur en matériau accepteur d'électrons doit être suffisamment élevée pour assurer un transport efficace des électrons jusqu'à l'anode. Quels sont les phénomènes physiques qui entrent en jeu ? Quelles sont les influences sur la morphologie, sur le spectre d'absorption, sur le transport des charges et au final sur le rendement de conversion photovoltaïque ? Peut-on prévoir la composition optimale ? C'est à ces questions que nous tenterons de répondre en analysant les données bibliographiques.

Commençons par nous intéresser à la morphologie de la couche active. La présence du PCBM perturbe la cristallisation de P3HT. C'est pourquoi la cristallinité du mélange P3HT : PCBM en fonction de la concentration du PCBM a déjà fait l'objet d'études²⁶²⁻²⁶⁴. Reyes Reyes *et al.*²⁶³ ont étudié par diffraction des rayons X la cristallisation du P3HT en fonction de la concentration du PCBM, de 28 à 50 % en masse. En suivant l'intensité de la réflexion (100) ils ont montré que le taux de cristallisation était inversement proportionnel à la concentration en PCBM (*Figure 35*). De même, Swinnen *et al.*²⁶² observent une forte diminution de la cristallinité du P3HT quand la concentration en PCBM augmente.

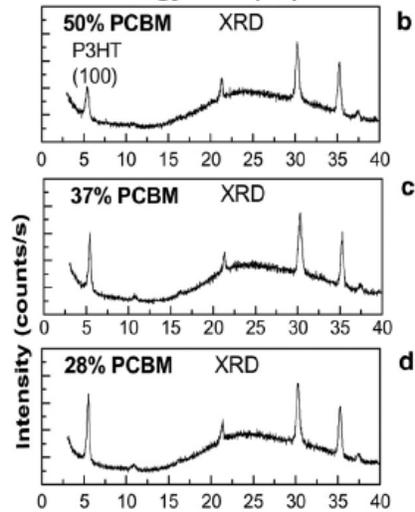


Figure 35 : Diffractogramme des films de P3HT:PCBM avec différentes concentrations : 50 (b), 37 (c), 28 % (d). Ces films sont déposés sur le substrat Verre/ITO/PEDOT :PSS²⁶³

L'augmentation de la teneur en PCBM diminue la cristallinité du P3HT, ce qui peut être une bonne chose comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. Elle affecte également la morphologie du mélange et des ségrégations de PCBM sont observées par AFM et microscopie optique²⁶⁵. Plus la durée et la température de recuit sont importantes, plus les cristaux de PCBM sont grands. Des images similaires à celles présentées Figure 33 sont reportées en référence²⁶⁵. Quelle est l'effet de l'augmentation du taux de PCBM sur le spectre d'absorption du mélange ? Nous avons trouvé plusieurs articles relatifs à cet effet²⁶⁶⁻²⁶⁸. Prenons l'exemple de Vishal Shrotriya *et al.*²⁶⁸ qui ont réalisé des spectres d'absorption du mélange P3HT : PCBM pour différentes concentration de PCBM. Nous avons reporté leur résultat (Figure 36)

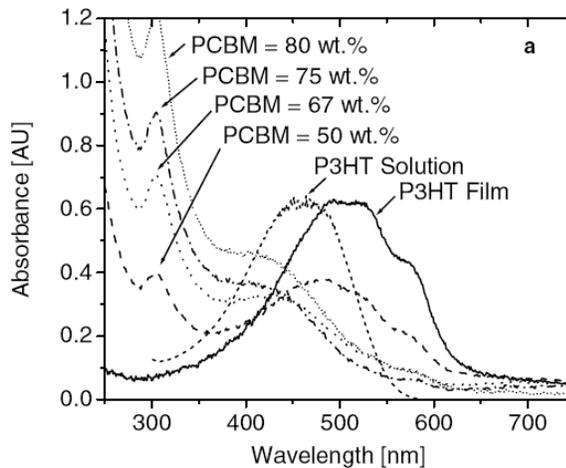


Figure 36 : Spectre UV-visible pour le P3HT (en solution et à l'état solide) et les films de P3HT :PCBM pour différentes concentrations de PCBM²⁶⁸

La première constatation qui saute aux yeux est que l'absorption du film, entre 450 et 600 nm diminue drastiquement au fur et à mesure que la concentration en PCBM augmente. A cela, rien d'étonnant, mais pour une cellule solaire, ça signifie que la couche active devra être plus épaisse pour avoir une absorption équivalente. Un autre phénomène remarquable vient du décalage en longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) du P3HT. En effet, nous observons un fort décalage vers le bleu quand la concentration en PCBM augmente jusqu'à rejoindre le λ_{\max} du P3HT en solution. Cette variation est attribuée à la réduction de l'interaction interchaîne causée par la présence du PCBM. En d'autres termes, le PCBM se positionne autour des chaînes de P3HT et les isole les unes des autres. Un comportement tout à fait similaire a également été observé par Rémi de Bettignies *et al.* ²⁶⁷.

Par essence, la valeur du ratio D/A a un impact sur le comportement électrique du mélange. La relation entre le transport de charge et la composition a déjà été étudiée par plusieurs groupes ^{264,269-272}. Le P3HT seul peut présenter une caractéristique ambipolaire ^{272,273}, c'est à dire qu'il peut transporter à la fois des électrons et des trous. Malgré tout, le P3HT est principalement caractérisé comme transporteur de trous. Le mélange P3HT : PCBM est quand à lui véritablement ambipolaire. Plus la proportion de PCBM augmente, plus la mobilité des trous diminue à cause de la difficulté de s'orienter des chaînes. Un comportement opposé est observé pour les électrons et leur mobilité augmente avec la quantité de PCBM. Il existe toute une gamme de composition où un transport ambipolaire a été observé. Nakamura *et al.* ²⁶⁹ et von Hauff *et al.* ²⁷⁴ l'ont observé pour $0,15 < x < 0,5$ et $0,4 < x < 0,7$ respectivement, où x est la concentration en PCBM. Miho Shiba *et al.* ²⁷¹ observe cet effet pour des concentrations en PCBM plus élevées : $0,67 < x < 0,9$. Ces différences ont certainement pour origine la méthode de fabrication.

Dans le cas des cellules solaires, il est nécessaire d'équilibrer le transport des électrons et des trous. De fait, il faut que la mobilité des deux porteurs soit du même ordre ²⁶⁹. La composition optimale est variable en fonction de la masse molaire du taux de régiorégularité de la pureté. C'est pour ces raisons que l'on ne trouve pas de valeur commune dans la littérature. L'équipe de Pr. Yang Yang ²⁷⁰ observe une mobilité de trous et d'électrons comparable pour un rapport massique 1 : 1. Nakamura ²⁶⁹ obtient cet équilibre avec 30% de PCBM. Baumann *et al.* ²⁷²

obtiennent quant à eux un équilibre pour un rapport massique 1 : 10. La mobilité de trous, trouvé par ces auteurs, est de $7,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et celle des électrons est de $2,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Pour conclure ce paragraphe, nous avons montré que plusieurs phénomènes physiques entrent en jeux. La disparité des résultats recueillis dans la littérature ne permet pas de prévoir la composition optimale du ratio et dans la plupart des études que nous avons menées au cours de cette thèse, nous avons fixé le rapport massique à 1 : 1.

II.4.4. Recuit thermique

Depuis les travaux de Fanz Padinger *et al.*²⁷⁵ de très nombreuses équipes ont confirmé l'effet bénéfique des recuits sur la morphologie, et donc sur les rendements des cellules. Rappelons que la structure idéale est un réseau continu interpénétré de matériaux donneurs et accepteurs d'électrons. Les excitons doivent trouver une interface D/A à moins de 10-20 nm pour s'assurer de leur dissociation en paire électron-trou et la couche active doit faire 100-200 nm d'épaisseur pour que la majeure partie du rayonnement incident soit absorbée. Le recuit thermique permet de contrôler la séparation de phase des deux matériaux avec ces tailles caractéristiques en jouant à la fois sur la température et la durée du recuit. Ce traitement thermique permet en outre de cristalliser en partie les domaines. Ce dernier point apporte des effets sur le transport des charges et sur le spectre d'absorption. Regardons maintenant comment se traduit l'effet d'un recuit thermique sur les propriétés physiques de la couche active et sur le rendement des cellules solaires.

Au cours de cette thèse, nous n'avons pas pu mener des études structurales par diffraction des rayons X. Nous tenterons de commenter ici les nombreux résultats publiés^{160,253,262,276-281}.

Avant traitement thermique, les couches sont généralement amorphes. Cependant, en fonction de la nature du solvant utilisé, on trouve des différences et lors de l'emploi d'un solvant à point d'ébullition élevé, le taux de cristallisation peut être aussi important qu'après un recuit thermique^{282,283}.

A. Swinnen *et al.*²⁶² ont étudié par diffraction des rayons X des couches de mélanges P3HT : PCBM préparées avec différents ratios (de 1 :0 à 1 :4) avant et après un recuit à 125°C pendant 5 minutes. En suivant la réflexion (100) à $5,4^\circ$ (2θ) qui est associée à la structure lamellaire des cycles de thiophènes du P3HT, ces auteurs montrent une augmentation du taux de cristallisation avec le recuit. Cette tendance est observée pour toutes les compositions. Autre point important,

qui confirme ce dont nous avons discuté au paragraphe II.4.3 est qu'un fort taux de PCBM dans le mélange nuit à la cristallinité du P3HT.

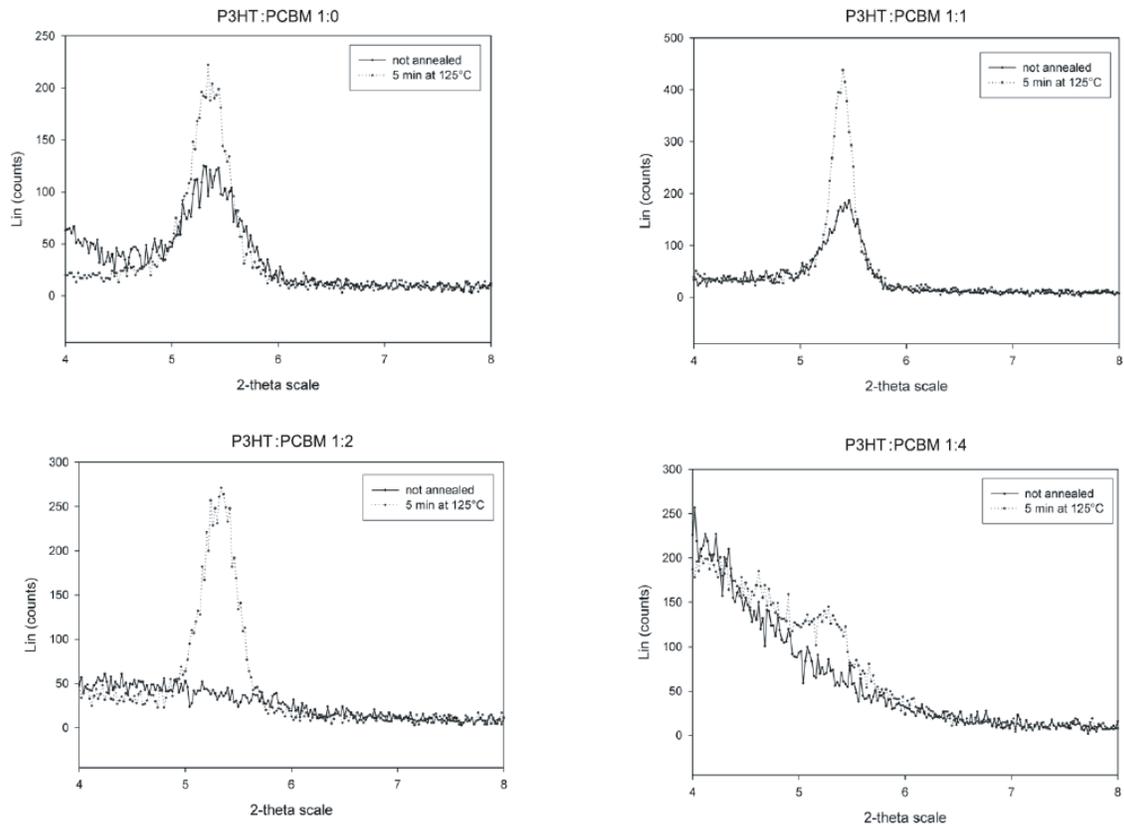


Figure 37 : XRD data of P3HT:PCBM blends as a function of annealing temperatures²⁶².

Le résultat présenté Figure 37, est confirmé par les travaux de Tobias Erb *et al.*^{276,277}. Ces derniers ont conduit des études structurales pour une composition P3HT : PCBM fixée à 1 : 2. Les films ont été recuits pendant 5 minutes à 100 °C, 125 °C et 150 °C et le plus fort taux de cristallisation du P3HT a été obtenu pour une température de recuit à 125 °C.

L'équipe de R. Janssen²⁸⁴ a montré par Microscopie Electronique à Transmission (TEM), une amélioration de la morphologie après recuit avec une meilleure cristallisation des deux constituants et la formation d'un réseau de fibrilles de P3HT interconnectées. Cette tendance a également été confirmée par des mesures de diffraction des rayons X qui montrent une nette augmentation de la cristallinité du P3HT après recuit. Cette nano-structuration a pour effet une augmentation significative du courant de court-circuit et donc du rendement des cellules. Cette augmentation du courant de court-circuit est due à la fois à une mobilité des porteurs de charges

accrue quand les matériaux sont dans un état cristallisé, mais aussi à une diminution du taux de recombinaisons des excitons par l'optimisation de la taille des domaines cristallins.

Par ailleurs, notons que de nombreuses observations par AFM ont montré une augmentation de la rugosité de surface avec la température de recuit ^{229,281,285,286}.

Nous venons de montrer qu'un traitement thermique de la couche agit sur la cristallisation du P3HT. Or cet effet se manifeste sur les spectres d'absorption UV-visible. Cette technique s'avère ici être un moyen simple et efficace de suivre l'effet du recuit de la couche active des cellules solaires comme le montre la Figure 38. Le recuit induit à la fois un décalage vers le rouge et une structuration du spectre. Pour cette raison, la plupart des équipes qui travaillent sur ce sujet utilisent cette technique ^{228,229,268,279,285,287-293}.

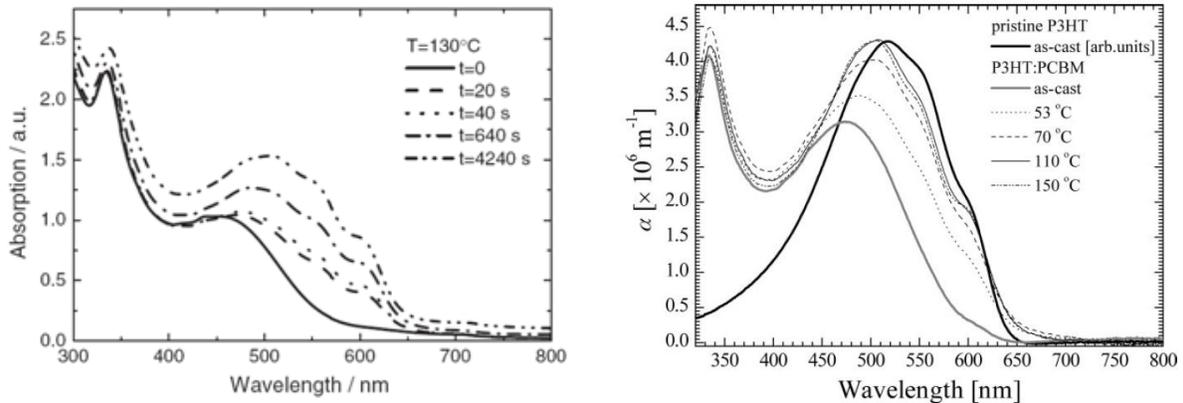


Figure 38 : Absorption UV-visible du film P3HT : PCBM (a) recuit à 130°C pendant les durées différentes ²⁶⁵ (b) recuit à différentes température ²⁹⁴

Après le recuit thermique, la cristallinité du P3HT est améliorée et dans le cas d'une couche de P3HT seule la mobilité des trous est augmentée ²⁹⁵⁻²⁹⁷. En mélangeant avec du PCBM, une diminution de la mobilité des trous est observée. Cette dernière peut cependant être améliorée par un recuit sans toutefois atteindre les valeurs obtenues avec du P3HT seul ^{279,292,294,298-300}.

La combinaison de tous les phénomènes que nous venons de passer en revue conduit à une forte modification du rendement des cellules solaires avant et après recuit ^{160,253,262,265,266,276-285,287,288,290,294,299,301-303}. Le Tableau 6 regroupe de manière quasi exhaustive les rendements répertoriés dans la littérature pour le couple P3HT : PCBM. Comme tous les paramètres expérimentaux ont une influence sur le rendement de la cellule, nous avons également mentionné les principales conditions expérimentales à savoir : le solvant, le rapport massique entre P3HT :

PCBM, l'épaisseur de la couche, la durée et la température de recuit, la puissance d'illumination. Ce tableau montre aussi que des expériences ont été menées sur une grande diversité de température et de durée de recuit. La principale raison que nous voyons à ceci est l'origine des matériaux. En effet, l'expérience nous a montré que la qualité du matériau en terme pureté, de masse molaire, de régiorégularité, ...) pouvait varier d'un fabricant à l'autre et pour un même fabricant la qualité variait d'un lot au suivant.

Note : les données rassemblées dans le Tableau 6 correspondent uniquement à des structures simples : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Anode. Même si nous avons pu prendre en considération plusieurs paramètres expérimentaux, nous n'avons pas pu tenir compte des sources de P3HT, PCBM, PEDOT : PSS ainsi que des techniques de traitement de surface d'ITO et de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS

Tableau 6 : Rendements photovoltaïques répertoriés dans la littérature pour le couple P3HT : PCBM en fonction des paramètres expérimentaux.

P3HT				Conditions expérimentales principales						η (%)		P _{in} (mW/cm ²)	Epaisseur (nm)	Surface (mm ²)	Ref.
Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	RR (%)	Solvant	Ratio (D : A)	Anode	Température (°C)	Durée (min)	Pre/Post	Sans recuit	Avec recuit				
-	-	-	-	ODCB	-	LiF/Al	75	4	Post	0,4	2,5	80	100-120	5-8	275
-	-	-	RR	CF	1 : 1*	Al	130	1/3	Post	-	2,39	100	-	-	265
-	-	-	-	ODCB	1 : 1*	Ca/Al	-	-	-	-	3,85	-	-	11	268
28	44		> 96	ODCB	1 : 1*	Al	50/140	30/4	Pre/Post	-	1,4	100	-	4,5	266
-	-	-	-	ODCB	1 : 1	Ca/Al	110	20	Pre	-	2,8	100	-	11	287
-	-	-	-	T	1 : 2	Al	90*	3*	Post	-	3,05	100	80	9	285
-	100	2,14	98,5	ODCB	1 : 1	LiF/Al	120	60	Post	-	2,70	115	70	-	284
-	-	-	-	CB	1 : 0.8	Al	150*	30*	Post	0,82	~ 5	80	-	14,8	160
-	-	-	-	CF	1 : 2	Al	100	10	-	1,5	3,4	100	100-200	-	301
-	-	-	-	CB	1 : 1		100	10		-	2,2				
11,6	21,1		> 96	CB	1 : 1	Al	140*	10	Post	-	3	100	-	4,5	303
-	-	-	-	ODCB			140*	10		-	2,30				
-	-	-	-	CB	1 : 2	LiF/Al	100	5	Post	0,25	1,74	100	-	2,5-4	282
-	-	-	-	ODCB	1 : 0,66*	Al	110	10	Post	1,4	2,0	100	-	4-7	304
-	-	-	-	CB	1 : 2	LiF/Al	100	5	Post	0,45	2,7	100	-	2,5-4	279
-	-	-	-	CB	1 : 1*	LiF/Al	100	-	Post	0,75	3,6	100	70-80	28	267
14,2	21,9	1.57	95,2*	CB	1 : 1	Al	140	120	Post	2,1	2,4	85	200	4,5	253
-	-	-	-				140	120	Post		4,4		175*		
-	52,0	2.19		CB	1 : 1	LiF/Al	120	4*	-	0,83	2,05	97	110	-	289

Conditions expérimentales principales											η (%)		P _{in} (mW/cm ²)	Epaisseur (nm)	Surface (mm ²)	Ref.
P3HT				Solvant	Ratio (D : A)	Anode	Température (°C)	Durée (min)	Pre/Post	Sans recuit	Avec recuit					
Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	RR (%)													
-	-	-	-	CB	1 : 1	Al	150	10	Pre	0,34	1,72	100	100	-	290	
							150	10*	Post		2,80					
-	-	-	-	CF	1 : 1	Sm/Al	150*	4	Post	0,2	2,8	115	94-97	-	294	
14,8*		2,1	100	CB	1 : 1	LiF/Al	120*	30	Post	0,6	3,4	100	60-70	28	259	
-	-	-	-	CB	1 : 1	Al	150	10	Pre	0,69	0,99	100	~ 100	4	281	
							150/150	10/10	Pre/post		2,24					
							150	10	Post		2,57					
25,5	37,68		> 98,5	CF	1 : 2	LiF/Al	140*	5*	Post	0,42	2,55	100	-	-	280	
28,6		1,5	96	CB	55 : 45	LiF/Al	150	30*	Post	< 1	3,8	100	-	3	233	
25,7		1,5	86				150	120*		< 1	3,9					
-	-	-	> 98,5	CB :NtB oX	3 : 2	Ca/Ag	180*	10	Post	3,94	~ 4,3	100	80	7,85	305	
							180*	10		3,28	3,3					
-	-	-	-	CB	1 : 0,7	Al	140	15	Post	1,5	3,6	100	90	4	306	
-	-	-	-	T	1 : 0,8	Al	150	15	Post	1,0	3,0	150	100	-	292	
	71	1,5	> 99	CB	1 : 0,8	Al	140	30*	Post	1,039	2,308	100	-	-	228	
-	-	-	-	CB	1 : 1	Al	140	20	Post	0,85	1,08	100	-	10	229	
-	-	-	-	CB	1 : 1	Al	150	30	Post	-	2,5	100	240	9	307	
-	-	-	-	ODCB	1 : 0,8	Al	160	10	Post	-	3,79	100	-	-	308	
-	-	-	-	ODCB	1 : 0,8	Al	160	10	Pre	0,13	1,58	100	80	-	309	
									Post		3,06					
55-60			93	CB	1 : 0,65	Al	150	30	Post	0,7	3,0	100	70	-	310	

Le recuit thermique peut être effectué soit avant soit après le dépôt de l'électrode d'aluminium (cellules complète). On repèrera sur le *Tableau 6* cette distinction par « pre » ou « post » production. Les meilleurs rendements étant obtenus dans la deuxième configuration ^{160,281,287,309,311}. D'après ces auteurs, un recuit « post-production » conduit à une augmentation de la surface de contact entre la couche et l'aluminium. D'après Roman *et al.*, ce processus contribuerait également une diffusion de la lumière au niveau de électrode d'aluminium augmentant ainsi le trajet optique dans la couche active ³¹². D'autres groupes suggèrent que pendant le recuit, des liaisons covalentes C-Al et C-O-Al sont formées entre l'aluminium et le polymère conjugué. Ces réactions diminueraient la barrière de potentiel entre l'électrode d'aluminium et la couche active ^{160,313}. Cependant, à la lumière de ce que nous avons vu dans les paragraphes précédents nous pensons que l'effet de volume est ici plus important que les effets interfaciaux.

Comparons à ce stade, les résultats rencontrés dans la littérature à nos propres résultats expérimentaux. Les travaux présentés dans cette thèse ont débuté en 2006. A cette époque, la plupart des recuits présentés dans la littérature n'excédaient pas 5 minutes. Par exemple, le pionnier Franz Padinger a effectué un recuit à 75°C pendant 4 minutes ²⁷⁵. Vladimir Dyakonov ³¹⁴, D. D. C Bradley ²⁶⁶, Yang Yang ²⁸⁷, Anvar A. Zakhidov ²⁸⁵, Joachim Loss ^{288,299} et Paul W. M. Blom ²⁹⁴ ont tous réalisé des recuits de courtes durées (4 ou 5 minutes). C'est la raison pour laquelle les recuits effectués au cours de mes travaux, la plupart des expériences, sont portés pendant 5 minutes.

Le premier P3HT que nous avons acheté provenait de chez *Aldrich*. La masse molaire était de $M_w = 17,5$ kg/mol, nous avons opté pour de l'ODCB comme solvant. Pour cette étude, nous avons traité thermiquement les cellules dans une gamme de température allant de 75°C à 185°C. Nous avons mené cette étude sur six épaisseurs. Pour chaque épaisseur, la durée du recuit a été fixée de 5 minutes.

Comme prévu, nous observons une augmentation des performances avec le recuit quelle que soit l'épaisseur de la couche active. Cependant, comme le montre la *Figure 39*, le choix de la température du recuit est un paramètre décisif. Les paramètres les plus affectés par la température de recuit sont : V_{oc} , J_{sc} , η et dans une moindre mesure FF .

Pour toutes les épaisseurs, nous observons une augmentation de J_{sc} avec la température de recuit et au delà d'une température de recuit supérieure à 175°C, une diminution rapide de J_{sc} est remarquée. Une augmentation de J_{sc} résulte à la fois d'un meilleur transport des charges et

d'une meilleur dissociation des excitons. Un meilleur transport des charges doit se manifester par une diminution de la résistance série. Cet effet est clairement visible sur la *Figure 40*. Au delà de 170-175 °C, la tendance est inversée et on observe une nette diminution de J_{sc} corrélée à une augmentation de R_s .

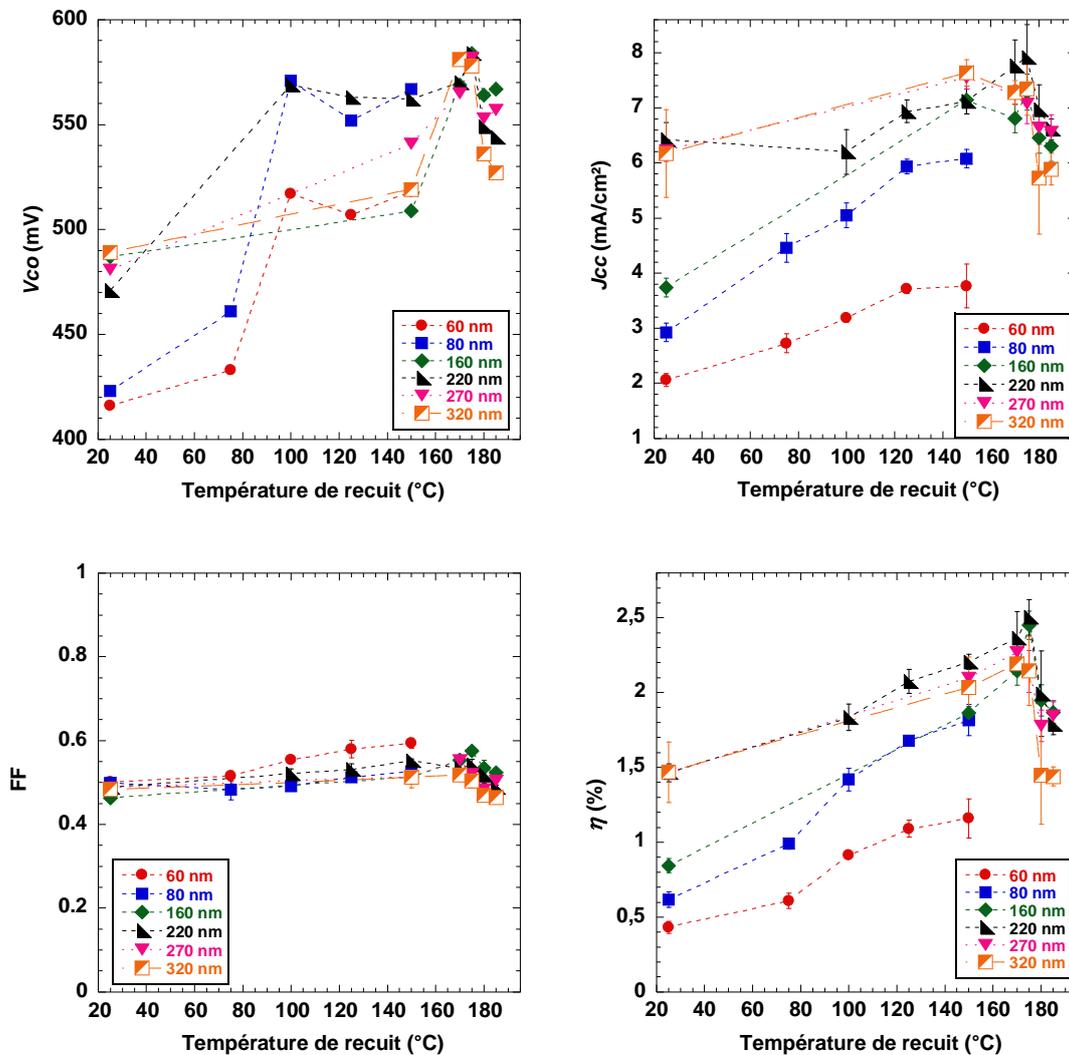


Figure 39 : Effet de recuit thermique sur les performances photovoltaïques. La durée du recuit a été fixée à 5 minutes. Les valeurs ont été obtenues sous éclairciment standard (AM 1.5 @ 100 mW/cm²)

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer la perte d'efficacité des cellules lorsqu'elles sont recuites à trop forte température. Tout d'abord, nous pouvons penser à une dégradation chimique de la couche active. Cette hypothèse peut être appuyée par la diminution du V_{oc} observée *Figure 40* pour les fortes températures de recuit. Notre seconde hypothèse vient de l'observation d'une dégradation de la morphologie de la couche active. Celle-ci n'est plus idéale et de gros cristaux de PCBM apparaissent en microscopie optique, similaires à ceux de la *Figure 33*. Ces derniers appauvrissent en PCBM les régions

environnantes ce qui implique une diminution de la surface active de la cellule. D'autre part, la taille de ces cristaux est telle qu'ils occasionnent des « courts-circuits » entre les deux électrodes. Sur le schéma électrique, ce phénomène se traduit par une diminution de la valeur de la résistance parallèle (ou résistance shunt) R_{sh} qui elle-même peut occasionner la diminution de V_{oc} . Nous observons effectivement une diminution de R_{sh} sur la *Figure 40*, mais l'erreur de mesure demeure importante ce qui peut laisser les deux hypothèses valables, même si cette diminution est observée pour plusieurs épaisseurs.

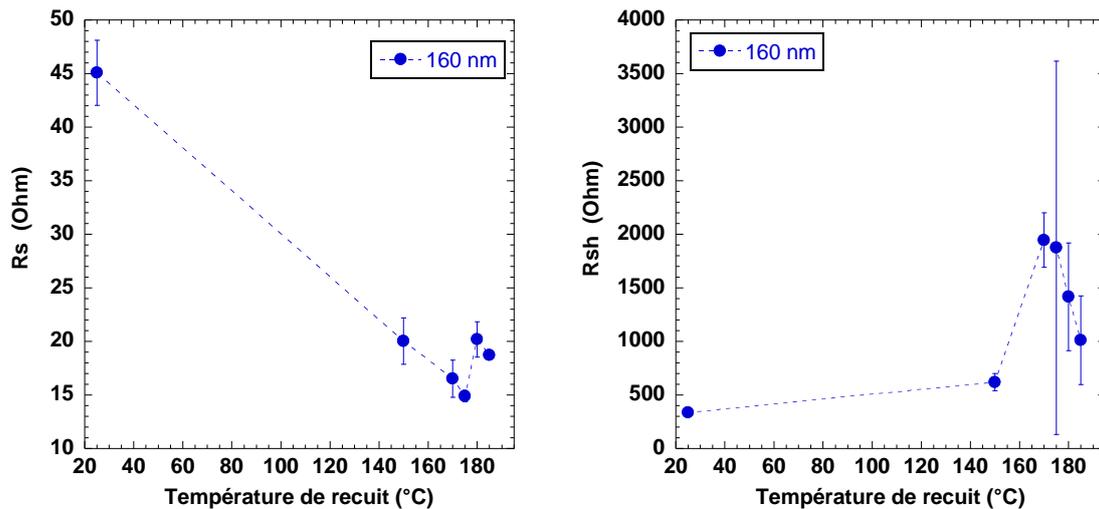


Figure 40 : Résistance série des cellules solaires en fonction de la température de recuit. L'épaisseur de la couche active est de 160 nm.

D'après ces résultats, nous venons de voir que la température optimale de recuit n'était pas fonction de l'épaisseur de la couche active. Cependant d'autres paramètres ont une influence sur la température de recuit. En étudiant l'effet de la masse moléculaire sur les performances photovoltaïques, R. C. Hiorns *et al.*^{259,315} ont montré que la température optimale de recuit dépendait à la masse molaire du polymère : plus cette dernière est élevée plus la température optimale de recuit est haute. Nous avons également constaté cette tendance en utilisant un autre P3HT acheté chez *Rieke*. Ce polymère possède une masse molaire $M_n = 21,7$ kg/mol, $M_w = 44,4$ kg/mol (DP= 2,05). Malheureusement, nous n'avons pas mené l'optimisation de la température de recuit avec le même solvant (ODCB) que pour le P3HT de chez *Aldrich*. Pour ce P3HT, nous avons choisi deux solvants à point d'ébullition très différents : le chloroforme (température d'ébullition = 61°C) et le trichlorobenzène (température d'ébullition = 218°C). Malgré tout, la température d'ébullition de l'ODCB étant proche de celle du TCB (183°C), on notera sur la *Figure 41 -B* que l'optimum est passé de 170-175°C à 190°C. Nous retrouvons donc la même tendance de celle observée par Hiorns *et al.*^{259,315} lorsque M_w passe de 17,5

kg/mol (*Aldrich*) à 44,4 kg/mol (*Rieke*). Cette étude montre également que la température optimale de recuit est fonction de la température d'ébullition du solvant utilisé. Plus celle-ci est élevée, plus la température optimale de recuit est haute. L'explication physique vient probablement du fait qu'il est nécessaire de chauffer plus la couche pour éliminer toute trace de TCB alors que la volatilité du chloroforme assure une bonne élimination.

Revenons un instant sur les deux hypothèses formulées précédemment quant à la diminution du rendement au delà de la température de recuit optimale. *Figure 41-B*, nous pouvons constater que le P3HT est stable pour des températures de recuit de 190°C. Cette constatation réfute l'hypothèse selon laquelle nous aurions une dégradation chimique du P3HT au delà de 170-175°C.

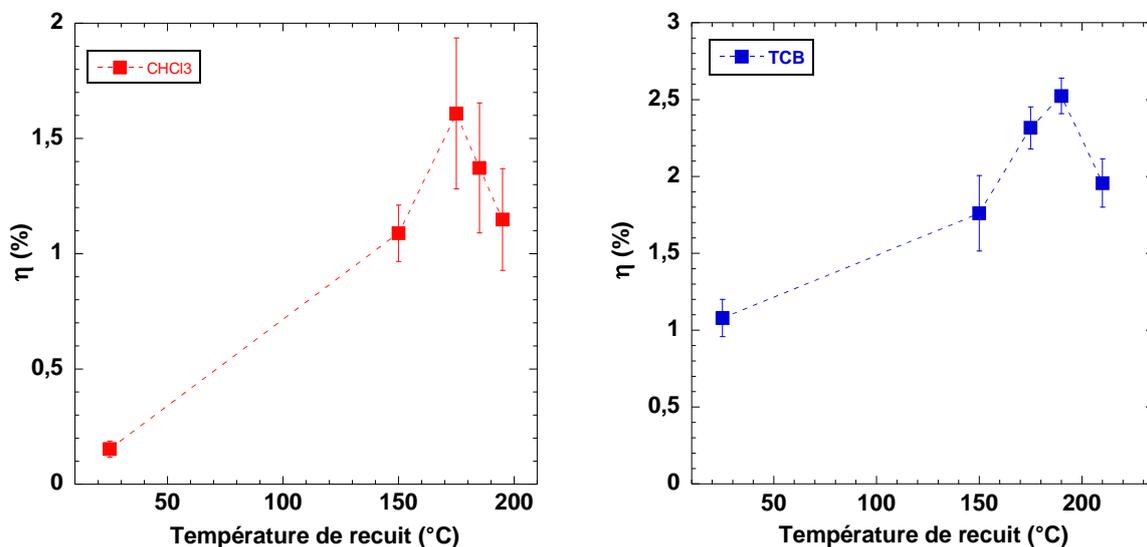


Figure 41 : Rendements des cellules solaires traitées à différentes température : (A) chloroforme et (B) trichlorobenzène

En conclusion de ce paragraphe sur le recuit de la couche active, nous avons montré que ce traitement thermique avait un effet positif sur le rendement des cellules, jusqu'à une certaine limite. Cette limite est fonction de la masse molaire, de la régiorégularité, du solvant mais n'est que très peu dépendante de l'épaisseur de la couche active. Nous avons montré qu'avant, les molécules de PCBM perturbent la structure cristalline du P3HT^{265,276,277,288,290,302}. Au cours de recuit, les molécules de PCBM diffusent former des cristallites^{262,276,277,284,294,299}. Si la taille des cristallites de PCBM est trop grande, nous avons montré qu'elles étaient nuisibles pour deux raisons principales : d'une part à cause des « courts-circuits » qu'ils engendrent et d'autre part à cause de l'appauvrissement en PCBM de zones entourant les cristallites. Ce phénomène réduit ainsi la surface active de la cellule.

II.4.5. Solvant

Dans les paragraphes précédents, nous avons discuté de l'effet d'un traitement thermique sur les performances des cellules solaires en fonction de la température de recuit. Nous avons démontré que la condition optimale dépend non seulement des propriétés du polymère mais **aussi du solvant utilisé**. Ce résultat nous a permis d'orienter nos recherches sur l'effet des solvants utilisés pour l'élaboration des cellules solaires.

Commençons par une étude bibliographique. Le nombre de documents que nous avons trouvé est tel que nous avons une fois de plus préféré les rassembler sous forme de tableaux pour faciliter la discussion. Dans les *Tableau 7* et *Tableau 8* ci-après nous avons reporté différents solvants, classés en fonction de leur température d'ébullition, et les différents matériaux actifs étudiés, le tout dans un assez large panel d'articles de la littérature. Nous précisons aussi si ces articles contiennent des études de l'effet de solvant sur les cellules solaires (☀), les transistors à effet de champ (Δ) ou si ces études ne présente pas de réalisation de dispositif (§).

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des différents solvants utilisés dans la littérature. Etude de l'effet de solvant sur les cellules solaires (☼) et les transistors(Δ), études sans réalisation de dispositif (§)

Solvants	Methylenechloride	Chloroform	Tetrahydrofuran	Thiophene	Toluene	Chlorobenzene	Xylene	Orthodichlorobenzene	Tetrahydronaptalene	Trichlorobenzene	Cyclohexylbenzene	Ref.
Température d'ébullition (°C)	39	61	66	84	112	132	138	183	204	218	239	
P3HT		✗	✗		✗	✗	✗					205 Δ
		✗		✗	✗		✗			✗	✗	208 Δ
		✗					✗					206 Δ
	✗	✗	✗		✗							209Δ
		✗					✗			✗		207 Δ
		✗			✗					✗		204 Δ
		✗					✗					316 ☼
P3DDT		✗	✗		✗		✗					317 §
PCPDT-BT		✗			✗			✗				127 Δ
PCBM					✗	✗						318§
P3HT : T5OHM		✗			✗	✗						319§
P3HT:TiO ₂		✗	✗			✗	✗					320 ☼
P3HT : C ₆₀		✗			✗		✗	✗		✗		321☼
MEH-PPV: C ₆₀		✗	✗			✗	✗	✗				322 ☼
			✗					✗				323 ☼ 324 ☼
MDMO-PPV:PCBM					✗	✗						325 ☼
						✗	✗	✗				326 ☼
					✗	✗						327 § 328 § 329 ☼
CdS : MDMO-PPV		✗							✗		330 ☼	
P3HT : PCBM		✗				✗						301 ☼
						✗		✗				303☼
		✗						✗				331 ☼
		✗				✗						332☼
						✗		✗	✗			283Δ
						✗	✗					333Δ, ☼
						✗			✗			282 ☼
					✗	✗		✗			334§	
PCDTBT : PC ₇₁ PM		✗				✗		✗				335☼

Dans le cas du P3HT utilisé seul, plusieurs solvants ont été testés. Ces différentes études corrélient la cristallisation du polymère et ses propriétés électroniques comme par exemple la mobilité des charges. Les cellules photovoltaïques à base de monocouche de P3HT seul ont des rendements faibles, de 0,06 à 0,08% ³²⁰ pour les quatre solvants étudiés : chloroforme, chlorobenzène, xylène et tétrahydrofurane. A ceci, rien d'anormal car le facteur limitant dans ce type de cellule est la dissociation des excitons. Dans le cas des mélanges de polymères avec des dérivés du fullerène, le nombre de solvants exploré est limité à cause de problèmes de faible solubilité des dérivés du fullerène.

La solubilité du fullerène est un facteur important dans la ségrégation de phase avec le polymère. Les études sur le mélange PPV : fullerène ont généralement été menées avec un rapport massique 1 :4. Prenons quelques exemples dans la littérature. Martens *et al.*³²⁷ observent des domaines riches en PCBM dispersés dans la matrice de PPV. La taille de ces domaines est fonction du solvant utilisé. Ils varient de 80 nm dans le cas de chlorobenzène à 600 nm dans le cas de toluène. Ce phénomène est attribué à la solubilité de fullerène. En effet, le PCBM est moins soluble dans le toluène que dans le chlorobenzène. Cette tendance est également observée par Yang *et al.*³³⁶ ainsi que Hoppe *et al.*³²⁹. Rappelons-nous que la ségrégation de PCBM en larges domaines est favorisée par l'augmentation de la quantité de PCBM, comme nous l'avons présenté dans le paragraphe II.4.3. En 2001, Sean et Shaheen *et al.*³²⁵ ont obtenu un rendement de 2,5 % avec un mélange MDMO-PPV : PCBM solubilisé dans du chlorobenzène au lieu du Toluène. Ce rendement était très honorable à l'époque. De même, Sun *et al.*³³⁰, en étudiant le mélange MDMO-PPV : CdSe, démontrent que l'utilisation d'un solvant à température d'ébullition élevée, comme le trichlorobenzène (TCB), améliore les performances photovoltaïques par rapport au chloroforme. L'équipe de Yang Yang ³²² obtient de meilleurs photo-courants, pour les couches de même épaisseur, dans le cas où le mélange MEH-PPV : C₆₀ est solubilisé dans du chlorobenzène, de l'orthodichlorobenzène, ou du xylène par rapport à l'utilisation du tétrahydrofurane ou du chloroforme. Ces auteurs ³²² expliquent leurs résultats en se basant sur la propriété aromatique des solvants. Les solvants aromatiques induiraient de meilleures zones de contacts entre les molécules de fullerène et le polymère. Il faut également noter que ces solvants aromatiques utilisés dans cet article possèdent aussi des températures d'ébullition bien différentes les uns des autres. Le THF et le chloroforme présentent d'assez faibles températures d'ébullition, 66°C et 61°C respectivement. Par ailleurs, la solubilité de C₆₀ dans le chloroforme est faible et très faible dans le THF. A la vue de tous ces résultats, on peut constater que le solvant peut influencer

fortement sur la séparation de phase dans les systèmes à base de dérivés du PPV et de dérivés fullerène au terme de la solubilité et la vitesse d'évaporation. D'autres systèmes à base de polymères à faible gap ont également été étudiés en variant la nature des solvants. Park *et al.*³³⁵ ont obtenu un meilleur rendement de 6,1% (5,9% avec certificat du NREL) pour une cellule à base de PCDTBT : PC₇₀BM solubilisé dans de l'ODCB par rapport à celles fabriquées avec du chloroforme ou du chlorobenzène. Là encore l'obtention des performances plus élevées dans le cas de l'ODCB est expliquée par la formation d'une séparation de phase optimum.

Discutons maintenant plus en détails comment le solvant affecte la morphologie de la couche active P3HT : PCBM. Dans les études de la littérature, la solubilité du PCBM est moins abordée. Ceci peut s'expliquer du fait qu'avec les PPVs, il est nécessaire d'avoir un large excès de PCBM en termes de rapport massique. Avec le P3HT, les rapports massiques sont le plus souvent de l'ordre de 1 :1. Les solutions sont donc moins saturées en PCBM et alors la solubilité de celui-ci est moins critique. Le plus souvent, les auteurs expliquent leurs résultats en tenant compte de la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt. Les études de diffraction des rayons X réalisées par Vanlaeke *et al.* révèlent une nette différence de cristallisation du P3HT :PCBM (1 :2) en fonction du solvant utilisé²⁸² (Figure ci-dessous).

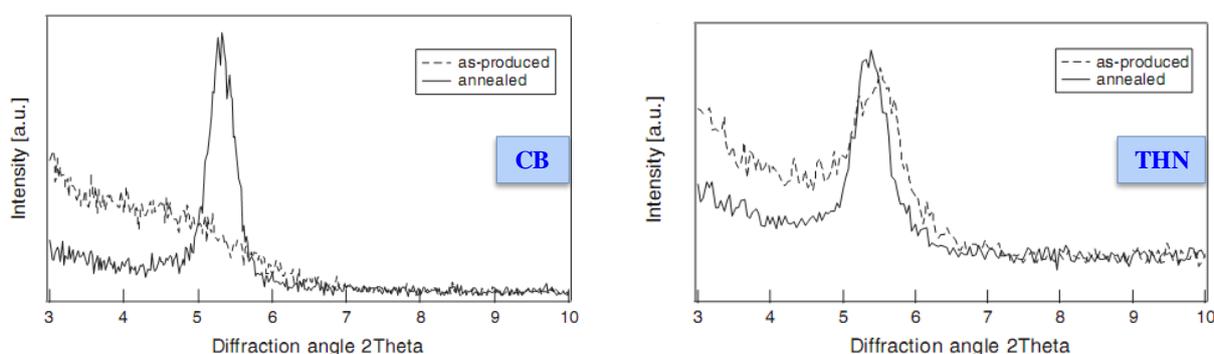


Figure 42 : Diffraction des rayons X de films de P3HT :PCBM (1 :2) déposés à partir de Chlorobenzène (à gauche) et de tétrahydronaphtalène (à droite)²⁸²

Dans le cas où le film est déposé à partir d'une solution de CB, avant recuit, le diffractogramme montre une phase complètement amorphe alors que dans le cas d'une couche déposée à partir d'une solution de tétrahydronaphtalène (THN), la réflexion (100) est bien présente avec ou sans recuit. Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe (I.1.2, page 64), la vitesse d'évaporation du solvant joue un rôle crucial sur la cristallinité du P3HT. Dans le cas du THN, sa température d'ébullition très élevée (207°C) implique une évaporation lente qui favorise, de fait, la cristallisation du P3HT. Pour la même raison, Zhokhavets *et al.*³⁰²

observent une cristallinité plus élevée pour des couches fabriquées à partir du chlorobenzène par rapport à celles déposées à partir du chloroforme.

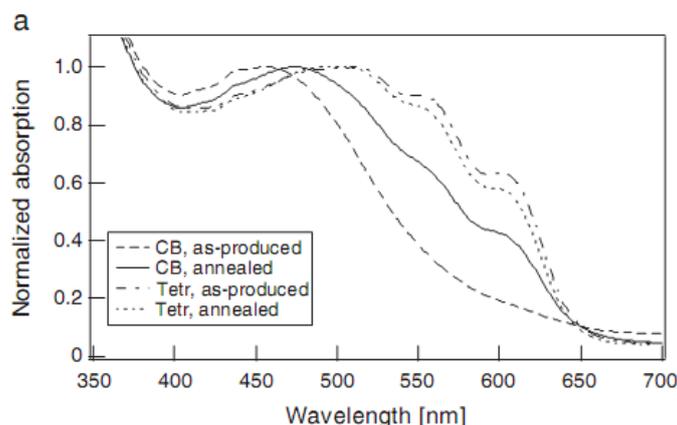


Figure 43 : Absorption UV-visible du mélange P3HT :PCBM (1 :2) déposé à la tournette à partir de CB et THN²⁸²

Sur la Figure 43, nous avons reporté les résultats de P. Vanlaeke *et al.*²⁸² où ils montrent que la cristallisation du P3HT est également observable par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Ces résultats sont tout à fait similaires à ceux présentés (Figure 38) où cette même technique avait été utilisée pour observer l'effet du recuit. Plus l'évaporation du solvant est lente meilleure est la cristallisation du P3HT. Cette tendance a été observée à de nombreuses reprises par diverses équipes de recherche^{283,301} et par nos propres expériences.

Récemment, l'utilisation de mélanges de solvants est considérée comme une bonne méthode afin de contrôler la morphologie de la couche active (Tableau 8). Cette voie a été ouverte par le travail de l'équipe d'Inganäs *et al.*³³⁷ dans lequel ils utilisent le mélange de solvants pour modifier la morphologie de la couche active à base d'un polymère original (APFO-3) et de PCBM. Les performances photovoltaïques des dispositifs sont alors fortement influencées. Depuis, cette « tactique » est appliquée plus couramment pour le système P3HT : PCBM et surtout, semble très prometteuse pour les techniques de dépôt appliquées sur de grandes surfaces comme *inkjet-printing*³³⁸⁻³⁴⁰, *spray-coating*³⁴¹, *doctor-blading*^{33,340}.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différents solvants utilisés dans la littérature. Etude de l'effet de solvant sur les cellules solaires (☼) et les transistors(Δ) (solvants et mélange de solvants), études sans réalisation de dispositif (§)

Ref.	CB + 1,8-di(X)octane	CB + Dithiolalcanes	T + n-octylthiol	CB + X-Naph (X=Cl, Me)	CB + ODCB	ODCB + Méstyrène	CB + Nitrobenzène	CHCl ₃ + C ₂ H ₅ OH	CHCl ₃ + ODCB	CHCl ₃ + X	CHCl ₃ + T	CHCl ₃ + CB	THN + CB	TCB	THN	ODCB	Xylène	Chlorobenzène	Toluènes	Chloroforme
337 ☼										×	×									×
220☼				×									×	×	×	×		×		
338 ☼						×									×					
339 ☼													×							
305 ☼							×										×			
342 §								×										×		×
343 ☼									×									×		
341 ☼																		×		
340☼															×					
344Δ																			×	
345☼																			×	
335 ☼					×											×		×		×
346☼																		×		
347☼	×																	×		

Les résultats les plus remarquables ont été obtenus par utilisation d'un mélange constituant un solvant usuel et des thiolalcanes. En 2006, Peet *et al.*³⁴⁴ remarquent que la photoconductivité et la mobilité de charge de mélange P3HT : PCBM (solubilisé dans du toluène) augmentent par l'ajout de *n-octylthiol* (5 % en volume). En 2007, l'effet de l'ajout des différents 1,2-dithiolalcanes sur des cellules à base de PCPDTBT : C₇₁PCBM a été étudié³⁴⁶. Les auteurs ont observé une augmentation significative des rendements qui sont passés de 2,8% (sans additif) à 5,5 % (avec l'ajout de *1,8-dithioloctane* ; 2,5 % en volume). Plus tard, la même équipe³⁴⁷ a mené une étude de l'effet d'additif avec différents *1,8-di(X)octane* (X=-SH, -Cl, -Br, -CN, -COOCH₃). Ces auteurs ont mis en évidence le rôle de ces additifs. En effet, ces additifs possèdent une température d'évaporation très élevée et de plus solubilisent sélectivement et préférentiellement le PCBM. Ceci permet un réarrangement des constituants lors de la formation du film (*Figure 44*).

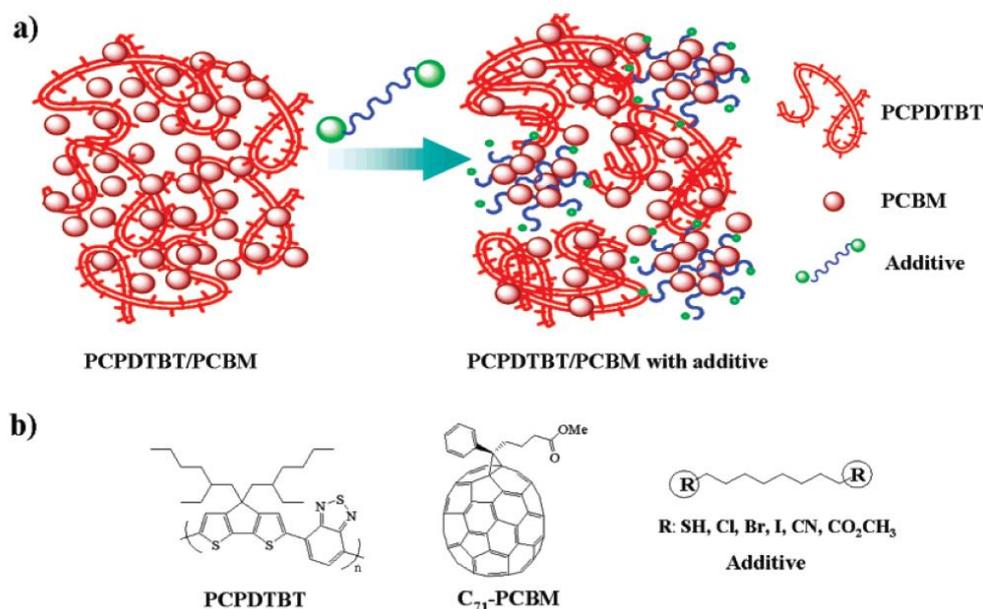


Figure 44 : Représentation schématique du rôle des solvants « additif » sur la couche active constituant polymère et fullerène³⁴⁷

En appliquant cette méthode, c'est-à-dire, en ajoutant 5 % de *n-octylthiol*, l'équipe de Sariciftci³⁴⁵ a obtenu un rendement de 2,5 % avec la cellule à base de P3HT :PCBM sans traitement thermique alors que la cellule recuite donne un rendement de 2 %.

Pour conclure ce paragraphe, de nombreuses études sur l'effet de solvant ont été menées afin de contrôler la morphologie de la couche à base de polymère. Ces études portent sur les propriétés optiques, électroniques ainsi que photovoltaïques des matériaux. Il existe une large gamme de solvants qui peuvent être utilisés soit seuls soit en mélanges. L'influence du solvant

est surtout notable pour les cellules n'ayant pas subies de traitement thermique. Dans ce cas, on note que les cellules préparées avec des solvants dont la température d'ébullition est élevée ont de meilleurs rendements^{282,301,303}. On retrouve cette tendance sur tous les articles référencés dans les *Tableau 7* et *Tableau 8*. Cependant, il faut noter qu'une comparaison entre ces différents travaux n'est pas facile car les épaisseurs des couches actives ne sont pas toujours notées et lorsqu'elles le sont, elles s'avèrent être très différentes les unes des autres. Or, l'épaisseur de la couche active est un facteur important sur le rendement des cellules photovoltaïques comme le prouve (la *Figure 39*, page 94) et les articles référencés ci-après^{287,348-357}. Pour cette raison, nous avons voulu réitérer ces expériences sur l'effet de la vitesse d'évaporation des solvants en prenant soin de garder des épaisseurs de couches actives identiques.

Dans notre étude, le mélange P3HT : PCBM (rapport massique 1 : 1) a été solubilisé dans 6 solvants différents : chloroforme (CHCl_3), toluène (T), chlorobenzène (CB), orthodichlorobenzène (ODCB), tétrahydronaphthalène (THN), trichlorobenzène (TCB). Ces solvants se caractérisent principalement par leur température d'ébullition (*Figure 45*) et ont été choisis de sorte à étudier l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt des films à la tournette.

Le P3HT de chez *Rieke* a été utilisé à ce stade. Les caractéristiques de ce polymère sont les suivantes : $M_n = 21,7 \text{ kg/mol}$, $M_w = 44,4 \text{ kg/mol}$ et $DP = 2,05$. Pour cette étude, nous avons ajusté l'épaisseur des couches PEDOT : PSS/P3HT : PCBM en jouant sur la vitesse d'accélération et la concentration des constituants. Notons que la vitesse de rotation de la tournette lors du dépôt est fixée à 1000 rpm pour les 6 solvants. Par conséquent, la vitesse de séchage des couches dépendra principalement de la température d'ébullition des solvants. L'épaisseur finale est de $100 \pm 5 \text{ nm}$. Nous avons mené cette étude pour des cellules n'ayant subies aucun traitement thermique et des cellules identiques ayant été recuites à $175 \pm 1^\circ\text{C}$, pendant 5 minutes. Comme nous l'avons montré (*Figure 41*) la température optimale de recuit est fonction du solvant utilisé. Malgré cela, nous avons pris le parti de ne pas adapter la température de recuit en fonction du solvant utilisé pour limiter le nombre de paramètres variables.

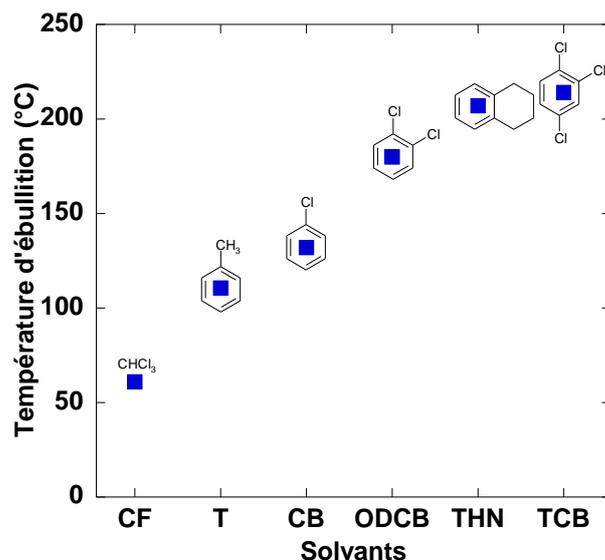


Figure 45 : Solvants utilisés et leur température d'ébullition³⁵⁸.

II.4.5.1. Absorption UV-vis

Les spectres d'absorption UV-visible des couches P3HT : PCBM, déposées sur des lames de saphir à partir des solutions préparées avec différents solvants sont représentés sur la Figure 46. Ces spectres ont été mesurés sur les films avant et après recuit thermique à $175 \pm 1^\circ\text{C}$, pour une durée de 5 minutes.

Sur ces spectres, pour les films non-traités thermiquement (Figure 46, en haut à gauche), le pic d'absorption en dessous de 400 nm est dû au PCBM. L'intensité et la position ne dépendent pas du solvant utilisé. A l'opposé, l'absorption du P3HT, dans la gamme 400 - 650 nm, présente des différences, aussi bien au niveau de la forme des spectres que de la densité optique. Tout d'abord, le film déposé à partir de THN et TCB montre une absorbance plus intense, ceci indique la plus grande capacité à capter la lumière émise par le soleil. Ensuite, les spectres du film préparé à partir de THN et TCB est beaucoup mieux défini avec des contributions à 520, 554, 602 nm pour THN, à 522, 555, 607 nm pour TCB. En revanche, le spectre du film déposé à partir d'ODCB est un peu moins structuré. En plus, les spectres des films déposés à partir de CB, T, CHCl_3 sont beaucoup moins résolus. Ces épaulements témoignent d'une meilleure cristallisation du P3HT comme vu précédemment (Figure 43). Les maxima d'absorption sont décalés vers le bleu par rapport ceux du TCB, THN, ODCB. Ceci est dû à une longueur de conjugaison plus courte et à une plus grande localisation d'exciton ce qui augmentent la bande interdite³⁵⁹. Ce phénomène se traduit par une absorption plus faible vers les plus fortes longueurs d'onde. En outre, le pic vers 600 nm, très résolu dans le cas de TCB et THN, moins structuré pour ODCB, CB et T, se comporte

indépendamment des autres pics et est présent sur le spectre sans subir de décalage de longueur d'onde. Brown *et al.*³⁵⁹ ont démontré que cette contribution à 600 nm pouvait être attribuée à une interaction interchaîne et n'était donc pas dû à une transition vibronique 0-0 intrachaîne. Ce pic permet donc de quantifier l'empilement (« packing ») entre les chaînes polymères. Concernant ce pic, la contribution à 600 nm est plus intense et mieux définie dans l'ordre suivant : $\text{CHCl}_3 < \text{T} < \text{CB} < \text{ODCB} < \text{THN} \sim \text{TCB}$. Ceci signifie une meilleure organisation des chaînes de polymère entre elles et donc un meilleur « π -stacking » lorsqu'un solvant à température d'ébullition élevée est utilisé.

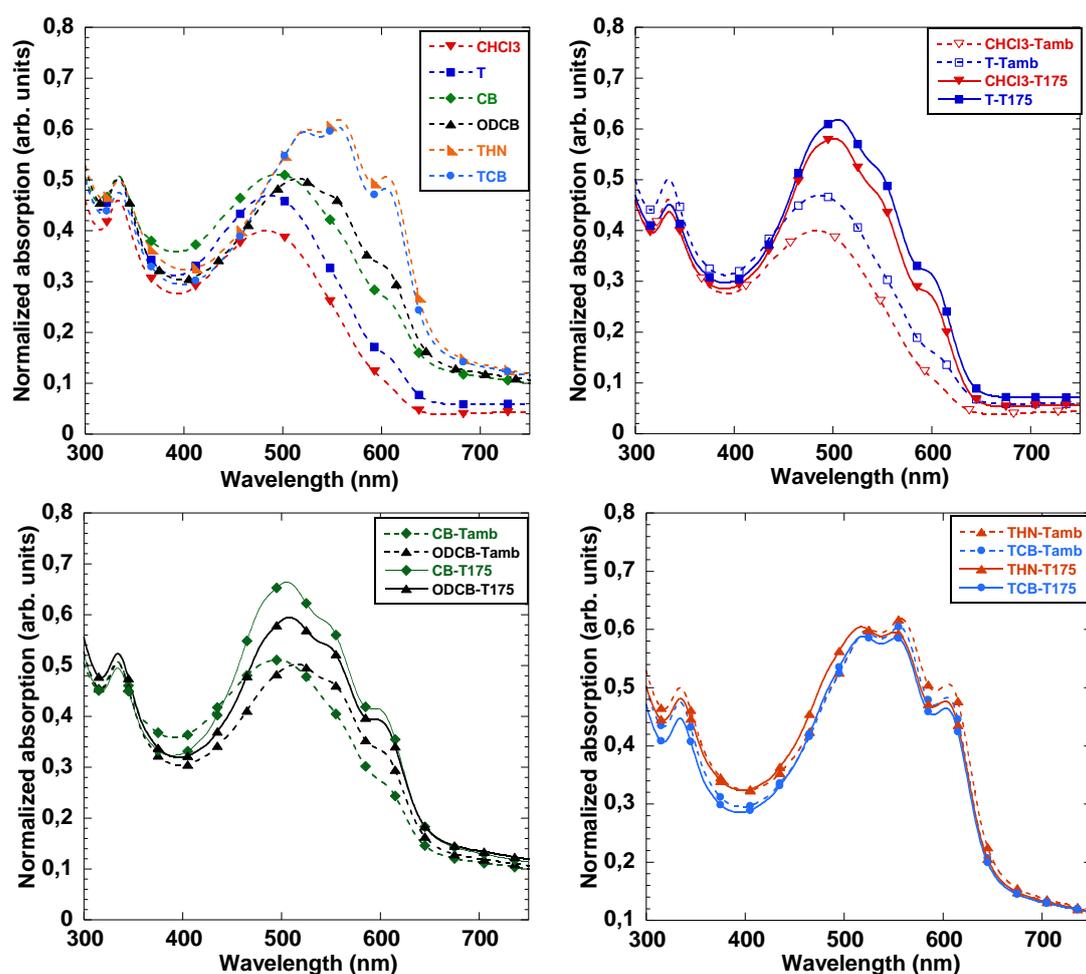


Figure 46 : Spectres d'absorption des films P3HT : PCBM, déposés à partir de différents solvants

En conclusion, les différences observées sur les films non traités sont attribuées aux différents degrés d'organisation du P3HT. Un solvant à température d'ébullition élevée favorise l'auto-organisation de P3HT, grâce à l'évaporation plus lente au cours de dépôt par *spin-coating*.

Les spectres d'absorption du film P3HT : PCBM après le recuit thermique en comparaison avec les films non-recuit sont présentés sur la Figure 46. Pour les films déposés à partir des

solutions préparées avec du chloroforme ou du toluène, les spectres présentent une grande différence non seulement au niveau de la forme mais aussi au niveau de la densité optique. Premièrement, les couches recuites montrent une absorbance plus importante, indiquant une meilleure capacité à absorber la lumière. Plus important, les formes de spectres sont beaucoup plus structurées avec l'apparition de très nets pics (notamment à 600 nm) et le décalage vers le rouge du λ_{max} par rapport celles des films non-traités. Ce changement est attribué à la modification morphologique des constituants après le recuit, c'est-à-dire, une meilleure organisation des chaînes de P3HT. Cette amélioration a été également observée pour les films déposés à partir des solutions préparées avec CB et ODCB, mais moins significatif dans le cas d'ODCB. Ceci est logiquement dû à l'état initial de la couche qui est déjà structurée. Plus spécialement, aucune différence n'a été observée pour les films faits avec THN et TCB. Cela peut s'expliquer par la structuration optimale déjà obtenue même si le recuit n'est pas appliqué. Ces tendances avaient déjà été observées dans la littérature^{282,283}.

II.4.5.2. Microscopie à Force Atomique

La morphologie de la surface des films composites P3HT : PCBM a été caractérisée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). La figure suivante présente la comparaison des images AFM (images de phase) obtenues avec les films, déposés à partir des solutions faites avec du CB (solvant à faible température d'ébullition) et du THN (solvant à température d'ébullition plus élevée). L'effet du recuit thermique est aussi présenté.

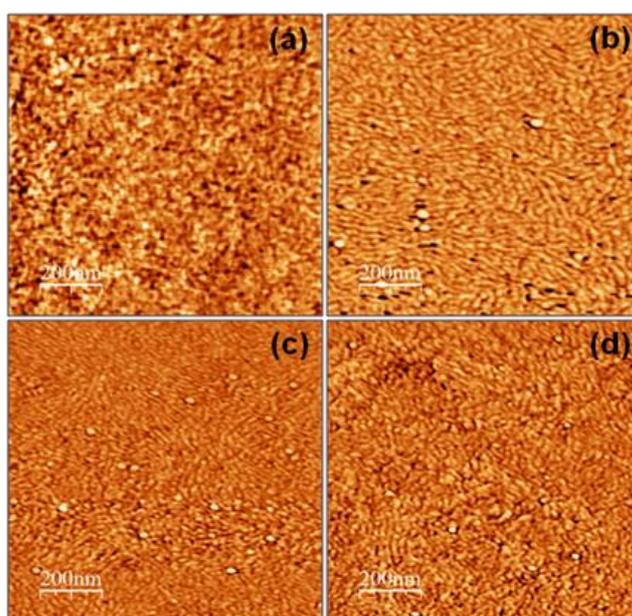


Figure 47 : Images AFM (phase) des films déposés à partir des solutions préparées avec CB (en haut) et THN (en bas), les films non –traités (à gauche) et recuit à 175°C (à droite)

Ces images renseignent sur l'organisation des chaînes de P3HT. Quand le film est déposé à partir d'une solution de CB, la structure obtenue est plutôt amorphe. Les domaines de P3HT et de PCBM sont de tailles très petites sans organisation particulière. A l'opposé l'image obtenue avec THN montre une morphologie organisée. Ceci est dû à la différence vitesse d'évaporation lors du dépôt à la tournette. Après le recuit thermique, la morphologie de la couche déposée à partir de CB change, passe de l'état amorphe à la caractéristique organisée cristalline. Le recuit thermique n'affecte pas significativement la morphologie de la couche préparée avec THN. Une fois de plus, les images AFM sont en accord avec les observations faites sur les spectres d'absorption UV-visible.

II.4.5.3. Performances photovoltaïques

Afin d'observer les performances photovoltaïques, les cellules solaires sont préparées avec la structure suivante ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al. L'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 100 nm, pour tous les solvants. Les traitements thermiques ont été réalisés après dépôt d'anode d'aluminium, il s'agit d'un traitement thermique « post-production ». Ils sont effectués dans tous les cas pendant 5 minutes à la température de $175 \pm 1^\circ\text{C}$. Il est établi que le solvant utilisé peut avoir une influence importante sur la morphologie de la couche active et donc sur les performances des dispositifs. La *Figure 48* présente les paramètres photovoltaïques des dispositifs élaborés à partir de solutions préparées avec les différents solvants de l'étude. Pour les cellules non-traitées thermiquement, ces graphes montrent tout d'abord que les meilleurs rendements photovoltaïques (η) sont obtenus avec THN et TCB. η est alors 8 fois plus élevé que celui obtenu avec du chloroforme. Cela est dû à la haute température d'ébullition de THN et TCB qui favorise la cristallisation du P3HT. Cette observation est bien en accord avec l'absorption UV-visible et les images AFM. Ces graphes montrent aussi que le recuit thermique améliore sensiblement les performances des cellules et la sensibilité des rendements des cellules avec le recuit dépend du solvant mis en œuvre. L'amélioration des performances est plus prononcée dans le cas de CHCl_3 et T, moins important dans le cas de THN et TCB. Cette tendance confirme l'état initial désordonné des constituants sans subir traitement thermique dans le cas de T et CF et l'état cristallin des films déposés avec THN et TCB. Les films fabriqués avec CB et ODCB montrent aussi une nette amélioration des performances avec le recuit. C'est d'ailleurs avec ces solvants que sont obtenus les meilleurs rendements.

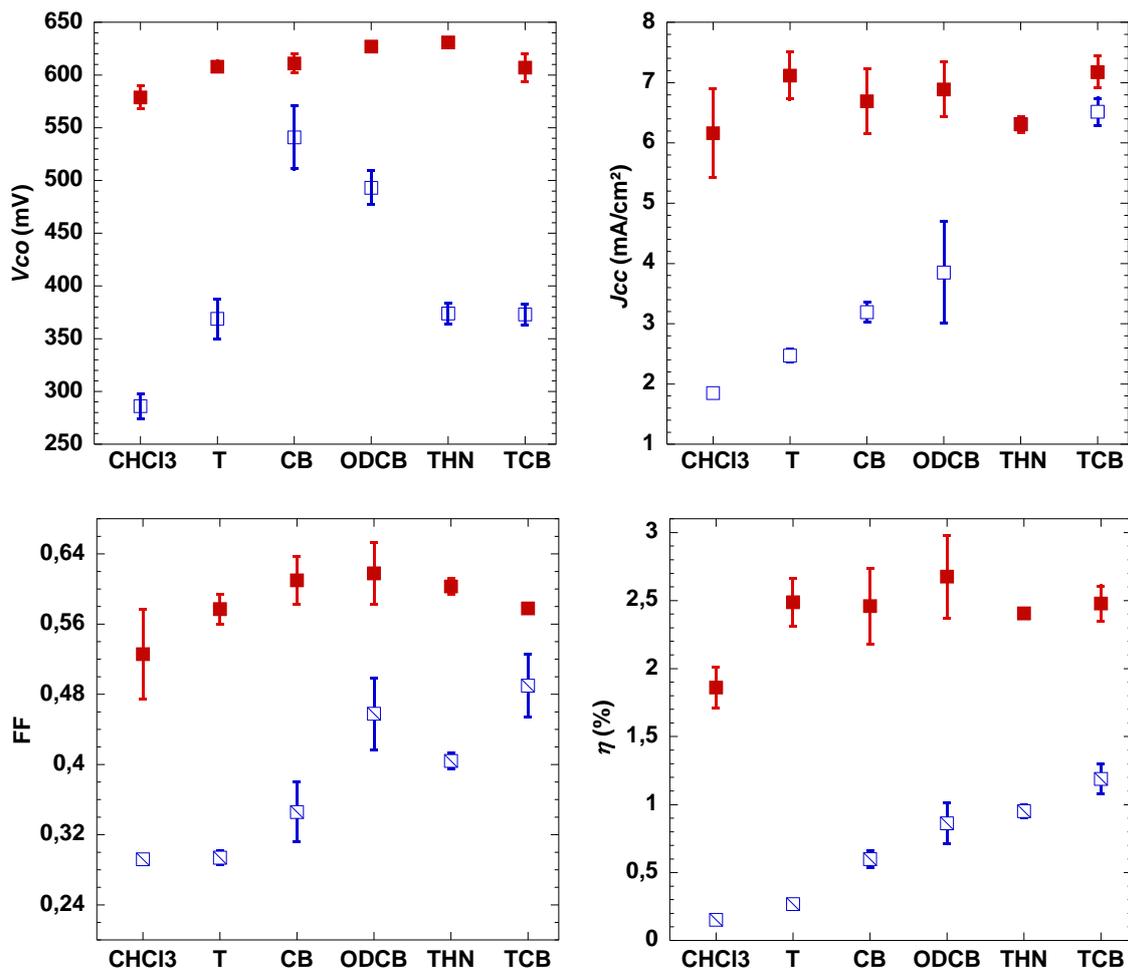


Figure 48 : Performances photovoltaïques de différents types de dispositifs. Sans (carré vide, rouge) et avec recuit (carré-plein, bleu)

II.4.5.4. Conclusion

Le choix de solvant agit fortement la morphologie de la couche active P3HT : PCBM lorsque celle-ci est déposée par spin-coating. Nous avons mené cette étude sur 6 solvants avec des températures d'ébullition différentes. Ce facteur influe sur la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt de la solution à la tournette. Par conséquent, la morphologie initiale (avant recuit thermique) des couches après dépôt sera différente. En effet, les couches fabriquées avec les solvants de plus haute température d'ébullition montrent une phase de P3HT plus cristalline. Cet état est confirmé par spectroscopie d'absorption UV-visible et microscopie à force atomique. Surtout, les meilleurs rendements sont obtenus pour THN et TCB. Le recuit thermique augmente les performances photovoltaïques, néanmoins, le degré d'amélioration dépend du solvant utilisé. Il est plus prononcé dans le cas de CHCl₃ et T. Après recuit thermique, mis à part le cas du chloroforme, tous les solvants permettent d'atteindre des performances honorables et comparables.

II.4.6. « Solvent annealing »

« Solvent annealing » est un terme anglais signifiant littéralement « recuit » par le solvant. Cette technique simple consiste, juste après le dépôt de la couche par « spin-coating », à stocker la lame dans une atmosphère saturée en solvant. Ce procédé permet de forcer une évaporation très lente du solvant qui, in fine, doit permettre de forcer la séparation de phase et la cristallisation des composés de l'hétérojonction en masse comme P3HT et PCBM par exemple. Cette technique a été appliquée par plusieurs groupes^{170,243,331,360-367}. La couche de P3HT:PCBM après spin-coating, est placée dans une boîte de Pétri fermée. On peut aussi mettre du solvant dans cette boîte³⁶⁴⁻³⁶⁷ ou tout simplement laisser la lame sécher sans solvant^{331,362}. Le recuit thermique induit la démixtion du P3HT et PCBM en formant les régions riches en PCBM permettant la réorganisation du P3HT. Ces traitements thermiques demandent plus d'attention sur la température de recuit aussi bien que sur la durée de traitement. Dans le cas de traitement par le solvant, la réorganisation est favorable par la diffusion de la vapeur de solvant qui rend la nano-ségrégation plus douce. Ce processus permet la migration de PCBM et par conséquent la réorganisation du P3HT aura lieu. Cette proposition est rapportée par Fanchini *et al.*³⁶⁵ qui ont conclu que le « solvent annealing » pourrait être une méthode alternative pour améliorer les performances photovoltaïques des cellules à base de P3HT : PCBM.

II.4.6.1. Influence de « solvent annealing » sur la morphologie

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons les travaux de l'équipe de Yang Yang sur l'effet du « solvent annealing »^{362,363}. Pour observer cet effet sur la morphologie, les auteurs ont préparé des couches minces à partir d'une solution de P3HT : PCBM (1 :1-ODCB). Le film formé par l'évaporation lente du solvant dans une boîte de Pétri est appelé « slow-growth » alors que le film chauffé à 70°C afin d'accélérer l'évacuation du solvant est appelé « fast-growth » film.

Shrotriya *et al.*³⁶³ réalisent les images AFM (*Figure 49*). La rugueuse surface du film « slow-grown » est le signe de l'auto-organisation du polymère²⁸⁴. Ce phénomène est observé également par Zhao *et al.*³⁶⁴. L'image en phase du film « fast-grown » montre que les fibres traversent la surface. Ces caractéristiques sont assignées aux domaines purs de cristallites de P3HT. Les molécules de PCBM suppriment la formation des cristallites P3HT pour le film «fast-grown » et le film consiste alors en un mélange des domaines amorphes et cristallins. Le film «slow-grown» présente des domaines purs de P3HT plus denses. Ils ont tendance à former des réseaux interconnectés et sont distribués de façon plus uniforme à travers le film.

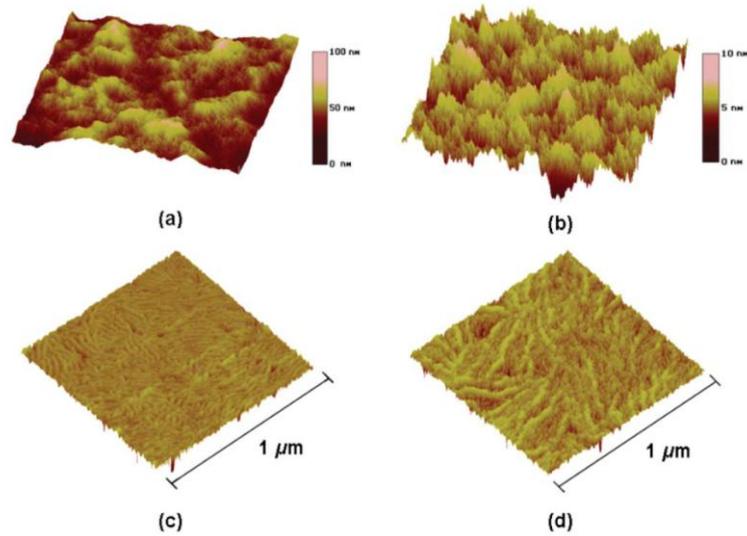


Figure 49 : Images AFM: Topographies: [(a) "slow-grown" et (b) "fast-grown"]. et Phase: [(c) slow- et (d) fast-grown]³⁶³.

Les spectres d'absorption UV-visible des films avec différents traitements sont présentés sur la Figure 50³⁶². L'absorption dans le rouge pour le film « slow-grown » est significativement plus forte par rapport celle du « fast-grown ». Après le recuit thermique à 110°C pendant 10 minutes, l'absorbance du film « fast-grown » montre une importante augmentation et le spectre est plus défini au niveau des répliques vibroniques. Pour le film « slow-grown », le spectre ne montre pas la différence après le recuit. Cela indique que ce film « slow-grown » non traité possède une bonne structure cristalline sans appliquer le traitement thermique. Ce phénomène a également été observé par d'autres chercheurs qui appliquent la même méthode^{364,366-368}.

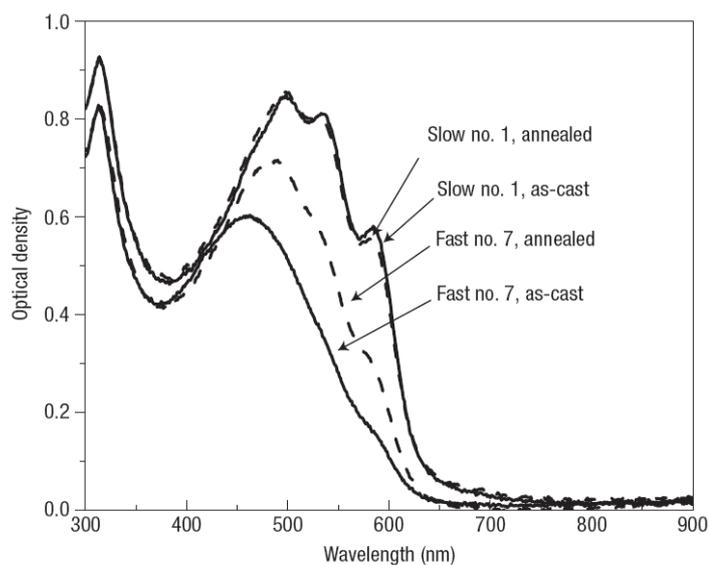


Figure 50 : Effet de la vitesse de croissance et du traitement thermique sur l'absorption du P3HT:PCBM.³⁶²

II.4.6.2. «Solvent annealing» et performances photovoltaïques

L'effet de «solvent annealing» sur les cellules solaires organiques a été étudié également^{331,364,365,367,368}. De meilleurs rendements sont obtenus à la suite du traitement «solvent annealing» pour les mêmes raisons morphologiques. Il faut souligner ici que, malgré l'amélioration de la morphologie par «solvent annealing», le recuit thermique («post-production») à une température et durée de traitement adéquates est toujours nécessaire afin d'augmenter le rendement des cellules solaires.

D'autres techniques de traitements thermiques ont été étudiées dans la littérature. C'est le cas par exemple du «microwave annealing»³⁶⁹. En irradiant les cellules avec des micro-ondes à 2,45 GHz, à la puissance de 600 W, Chu-Jung Ko a obtenu un rendement de 3,6% sous AM1,5 à 100 mW/cm². Ce traitement thermique original pourrait être intéressant sur certains procédés de fabrication en ligne grande surface.

II.4.7. Ajout d'additifs - approche hybride

Dans ce paragraphe, nous présentons les études où un troisième composant a été ajouté dans le système binaire P3HT : PCBM. Il existe plusieurs types de matériaux. On peut citer en premier les nanoparticules de métal comme Ag³⁷⁰, Au^{370,371}, Pt³⁷². Une quantité appropriée de nanoparticules de métal conduit à l'augmentation du photocourant. L'autre famille d'additif est les nanotubes de carbone³⁷³⁻³⁷⁵. Pour ce type d'additif, Berson *et al.*³⁷³ ont démontré que l'ajout de nanotubes de carbone ne perturbe pas la structuration de P3HT. D'après ces auteurs, la présence de nanotube de carbone (MWNTC-multiwalled carbon nanotubes) aide principalement au transport de trous au sein de la couche active. Les petites molécules comme porphyrin Cu(CN)4PP (2,3,12,13-tetracyano-5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-tert-butylphenyl) porphyrinatocopper (II))³⁷⁶ et DPA (9,10-diphenylantracene)³⁷⁷ ont été ajoutées dans le mélange de P3HT :PCBM. Les structures de ces molécules sont présentées à la *Figure 51*. Les auteurs remarquent une augmentation de la densité de courant et donc du rendement photovoltaïque. L'ajout de Cu(CN)4PP élargit la zone d'absorption dans le visible.

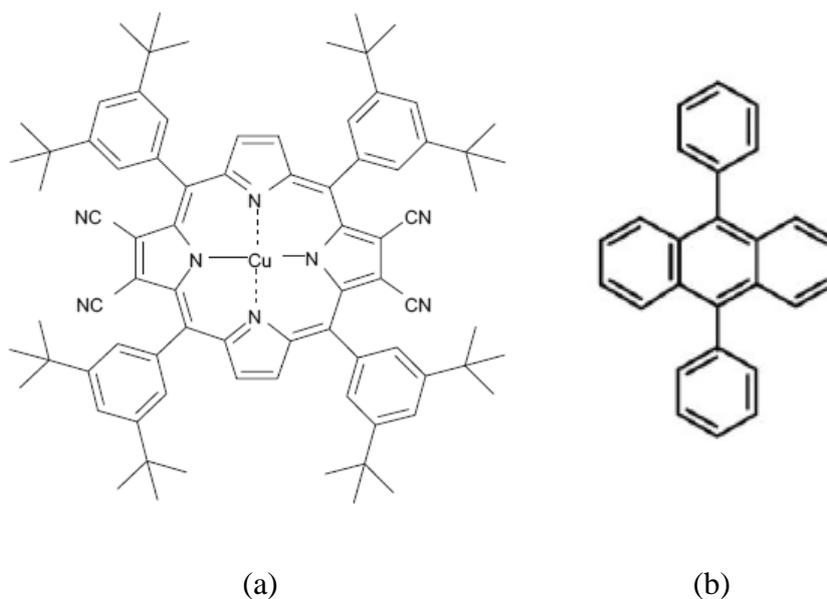


Figure 51 : Structures de $Cu(CN)_4PP$ ³⁷⁶ (a) et DPA ³⁷⁷ (b)

Le plus intéressant est l'incorporation des polymères et aussi des copolymères dans les cellules à base de P3HT³⁷⁸⁻³⁸³. Le but de cette méthode vise à obtenir la meilleure morphologie de la couche active. Par exemple, Sivula *et al.*³⁷⁹ a contrôlé la morphologie de mélange P3HT : PCBM en ajoutant le copolymère à bloc de la Figure 52. L'addition de 17% de ce copolymère dans le mélange de P3HT : PCBM a permis d'éviter la formation d'une macro-séparation de phase, même après le recuit à 140°C.

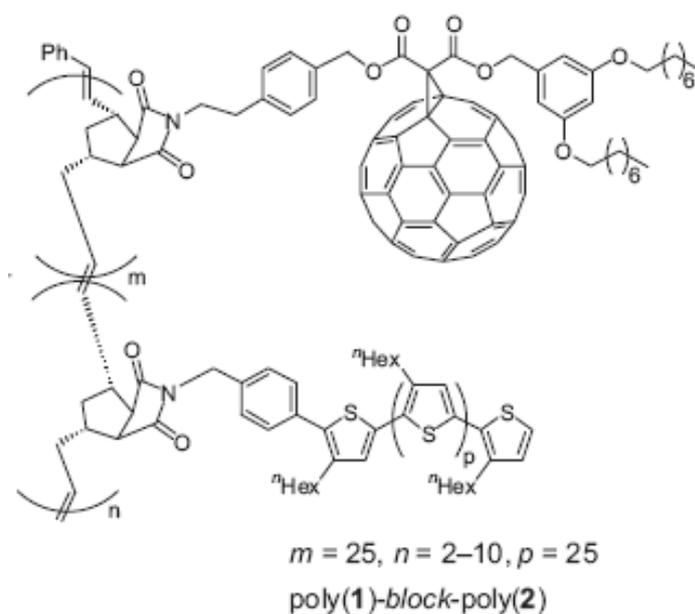


Figure 52 : Structures chimique des copolymères diblocs³⁷⁹

L'équipe de Thomas Heiser a expérimenté l'addition d'un agent de nucléation de type copolymère à base de thiéno-thiophène (*Figure 53*) dans un mélange de mélange P3HT : PCBM. Ces auteurs ont observé une amélioration de l'ordre structural dans la phase P3HT aboutissant à un élargissement du spectre d'absorption et à une amélioration de la mobilité des trous au sein du film organique.

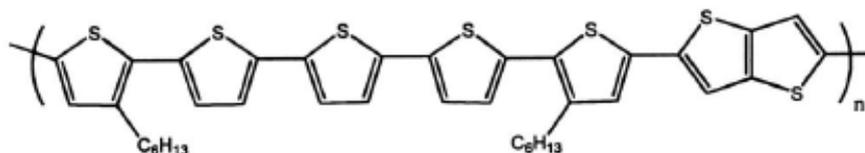


Figure 53 : Structures chimique des copolymères thiéno-thiophène³⁸⁴

En résumé, plusieurs types de matériaux peuvent être incorporés dans le mélange donneur : accepteur binaire afin d'améliorer la morphologie de la couche active. Les quelques études menées dans la littérature ci-dessus démontrent l'effet bénéfique de cette méthode, à condition que la quantité du troisième composant soit optimisée.

III. Utilisation de différentes formulations du PEDOT : PSS pour la préparation de cellules solaires à base de P3HT : PCBM

Nous avons vu au paragraphe II.2.1 qu'une couche de PEDOT : PSS était nécessaire pour le bon fonctionnement des cellules solaires organiques. Plusieurs rôles sont attribués à cette couche dont celui d'aplanir la surface de l'ITO et d'éviter ainsi des courts-circuits entre l'anode et la cathode. Son rôle exact n'est cependant toujours pas bien établi et l'acidité de la suspension aqueuse semble être à l'origine de dégradations prématurées des dispositifs. Malgré cela, la quasi-totalité des groupes de recherche travaillant dans le domaine utilisent ce produit. Cette étude a pour but d'identifier l'influence de cette couche sur les paramètres électro-optiques des cellules solaires organiques. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs formulations commerciales de PEDOT : PSS et analysé systématiquement son influence en gardant les autres paramètres identiques.

III.1. Généralité sur PEDOT : PSS

Un dérivé du polythiophène est devenu particulièrement incontournable pour les dispositifs « électronique organique ». A la fin des années 1980, *Bayer AG*, en Allemagne, a développé le polymère PEDOT. Ce polymère dopé positivement forme en combinaison avec le PSS (polystyrène sulfonate) qui permet entre autres l'équilibre des charges, un système polyélectrolytique hydrosoluble : le PEDOT : PSS (*Figure 54*).

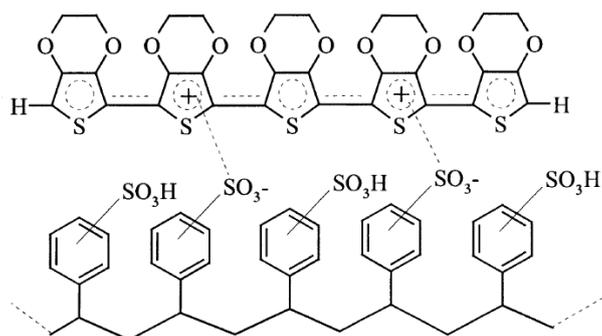


Figure 54 : Poly (3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS)

Cette émulsion est reconnue pour ses propriétés filmogène, sa conductivité élevée et sa stabilité dans l'état dopé³⁸⁵. Les systèmes pouvant incorporer le PEDOT : PSS vont des diodes électroluminescentes^{241,386-394}, aux piles photovoltaïques^{111,395} jusqu'aux transistors organiques³⁹⁶⁻⁴⁰¹

La conductivité de PEDOT : PSS dépend de la taille des particules, du rapport PEDOT : PSS et de la concentration de la suspension (Tableau 9). La couche de PEDOT : PSS est déposée sur l'ITO. Cette couche doit donc être transparente et doit avoir un travail de sortie adapté pour favoriser la collection de trous sur la cathode de la cellule¹⁰⁹. La conductivité du PEDOT :PSS dépend aussi de la solvant utilisé⁴⁰²

Tableau 9 : PEDOT :PSS (Baytron P) et ses caractéristiques¹⁰⁹

Ratio PEDOT : PSS	Concentration (%)	Conductivité (S/cm)
1 : 2,5	1,3	1
1 : 6	1,5	10^{-3}
1 : 20	3	10^{-5}

La couche de PEDOT : PSS est déposée sur l'ITO. Cette couche doit donc être transparente et doit avoir un travail de sortie adapté pour favoriser la collection des trous sur la cathode de la cellule. Le travail de sortie de ITO est de l'ordre de -4,7 eV ; -4,8 eV^{7,222,223} et celui de PEDOT : PSS est autour de -5,2 eV²⁴⁶. Cette valeur peut-être soumise à variations en fonction de la composition exacte du PEDOT : PSS. Notons également que l'augmentation du travail de sortie de la cathode, par rapport à l'ITO seul, est une des raisons pour laquelle les performances des cellules solaires^{111,403} ainsi que celles des PLEDs^{241,388,393} sont améliorées avec insertion d'une couche de PEDOT : PSS.

Lors du protocole de fabrication, les cellules solaires sont recuites jusqu'à 190°C. Quel est alors la stabilité du PEDOT : PSS avec la température ? D'après les données bibliographiques,

la structure du PEDOT : PSS (*Baytron P*) n'est pas modifiée jusqu'à une température aussi élevée que 250 °C ⁴⁰⁴. Groenendaal *et al.* ³⁸⁵ ont quant à eux montré que le PEDOT : PSS peut rester stable avec le traitement à 100°C pendant plus de 1000 h. Ces données montrent que le PEDOT :PSS ne sera pas modifié par les traitements thermiques intervenants lors de la fabrication des cellules solaires. Le PEDOT : PSS se présente sous forme d'une encre dont la formulation peut varier. Celle-ci peut être déposée par spin-coating ^{395,405}, jet d'encre^{405,406}, spray déposition ⁴⁰⁵, screen-printing ³⁹⁵.

III.2. Différentes formulations de PEDOT : PSS et cellules solaires photovoltaïques

L'utilisation de PEDOT : PSS pour les cellules solaires photovoltaïques requiert un film possédant à la fois une conductivité électrique et transmission optique élevées. Pour mesurer la conductivité des PEDOT : PSS en couche mince, nous avons réalisé des diodes de structure ITO/PEDOT : PSS/Al. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 10. Les valeurs vont de $5 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ à 10^{-3} S.m^{-1} alors que celle de l'ITO est mesurée à $5 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$. Il y a donc jusqu'à 10 ordres de grandeur entre ces deux valeurs ! Il est alors irréaliste d'envisager d'utiliser ce matériaux seul comme électrode. Par ailleurs, pour conserver une transparence suffisante de la couche, il est indispensable d'avoir une épaisseur inférieure à 100 nm.

Pour cette étude, nous avons choisi de comparer quatre formulations de PEDOT : PSS avec différentes conductivités. Le *Tableau 10* rassemble les principales propriétés des PEDOT : PSS sélectionnés.

Tableau 10 : Différentes formulation de PEDOT : PSS et ses principales caractéristiques données par les fournisseurs.

Nom commercial	Sources	Abréviation	Concentration (%)	Ratio PEDOT : PSS	Conductivité mesurées (S.m ⁻¹)
Low conductivity grade	Aldrich	LC	2,8	0,14:2,6	5×10^{-5}
Conductivity grade	Aldrich	C	1,4	0,5:0,8	10^{-3}
High conductivity grade	Aldrich	HC	1,3-1,7	NI	10^{-3}
Clevios P VPAI4083	H.C. Starck	H.C. Starck	2,6-3,2	1:6	3×10^{-4}

Afin d'évaluer ces différentes formulations de PEDOT : PSS pour la conversion photovoltaïque, nous avons, cette fois-ci encore, opté pour une structure simple : cathode/P3HT : PCBM/Al dans laquelle la cathode correspond à ITO ou ITO/PEDOT : PSS. Le P3HT utilisé provient de chez *Plextronics* ($M_n=56,875$ kg/mol ; $M_w =104,9$ kg/mol ; PDI = 1,84). Pour toute cette étude, les dispersions aqueuses de PEDOT : PSS sont filtrées et déposées à la tournette avec les mêmes paramètres, 4000 tours par minutes, pendant 60 s avec 2 secondes d'accélération. Les films ITO/PEDOT : PSS et ITO sont placés dans l'étuve, sous vide, à 110°C, pendant 30 minutes pour éliminer l'eau et densifier le film. La couche photo-active (P3HT : PCBM) nous avons utilisé deux solvants : ODCB et TCB. Dans le cas de l'ODCB, nous avons testé deux épaisseurs différentes. Après le dépôt à la tournette dans la boîte à gant, les échantillons sont placés dans des boîtes de Pétri. Comme nous avons discuté dans le paragraphe II.4.6, page 110, cette technique permet d'obtenir la bonne morphologie de la couche active. Les échantillons sont ensuite acheminés dans l'évaporateur, pour le dépôt de l'électrode d'aluminium. Les cellules ont ensuite été recuites à 150 et 170 °C pendant 20 minutes.

Le *Tableau 11* rassemble les épaisseurs des couches de PEDOT : PSS ainsi que celle de PEDOT : PSS + P3HT : PCBM. Toutes ces mesures ont été réalisées au profilomètre tactile et sont moyennées sur une dizaine de valeurs.

Tableau 11 : Epaisseur des couches actives et de PEDOT : PSS des échantillons de la Figure 55

Cathodes	ITO	ITO/LC	ITO/C	ITO/HC	ITO/H.C.Starck
$d_{\text{PEDOT:PSS}}$ (nm)		65 ± 3	59 ± 5	60 ± 2	31 ± 3
$d_{\text{PEDOT:PSS+P3HT:PCBM}}$ (nm)	199 ± 8	272 ± 6	261 ± 1	187 ± 6	240 ± 4

Nous avons essayé de maintenir une épaisseur de la couche active analogue pour chaque échantillon afin de les rendre comparables. Les déviations sont principalement dues à la variation de l'épaisseur des couches de PEDOT : PSS.

La *Figure 55* montre que le meilleur rendement est obtenu avec le PEDOT *Aldrich Conductivity grade*, que tous les échantillons suivent la même tendance en fonction de la température du recuit sauf le *Aldrich High Conductivity grade* dont le rendement diminue au fur et à mesure que la température de recuit augmente. En effet, le courant de court-circuit diminue alors que la tension de circuit ouvert augmente normalement. Nous avons vu au paragraphe II.4.4 que la couche active n'était pas détériorée à 150°C (la V_{co} ne semble pas

affectée par une température de recuit de 150°C) et la diminution du courant de court-circuit est certainement imputable à une détérioration de la couche de PEDOT : PSS.

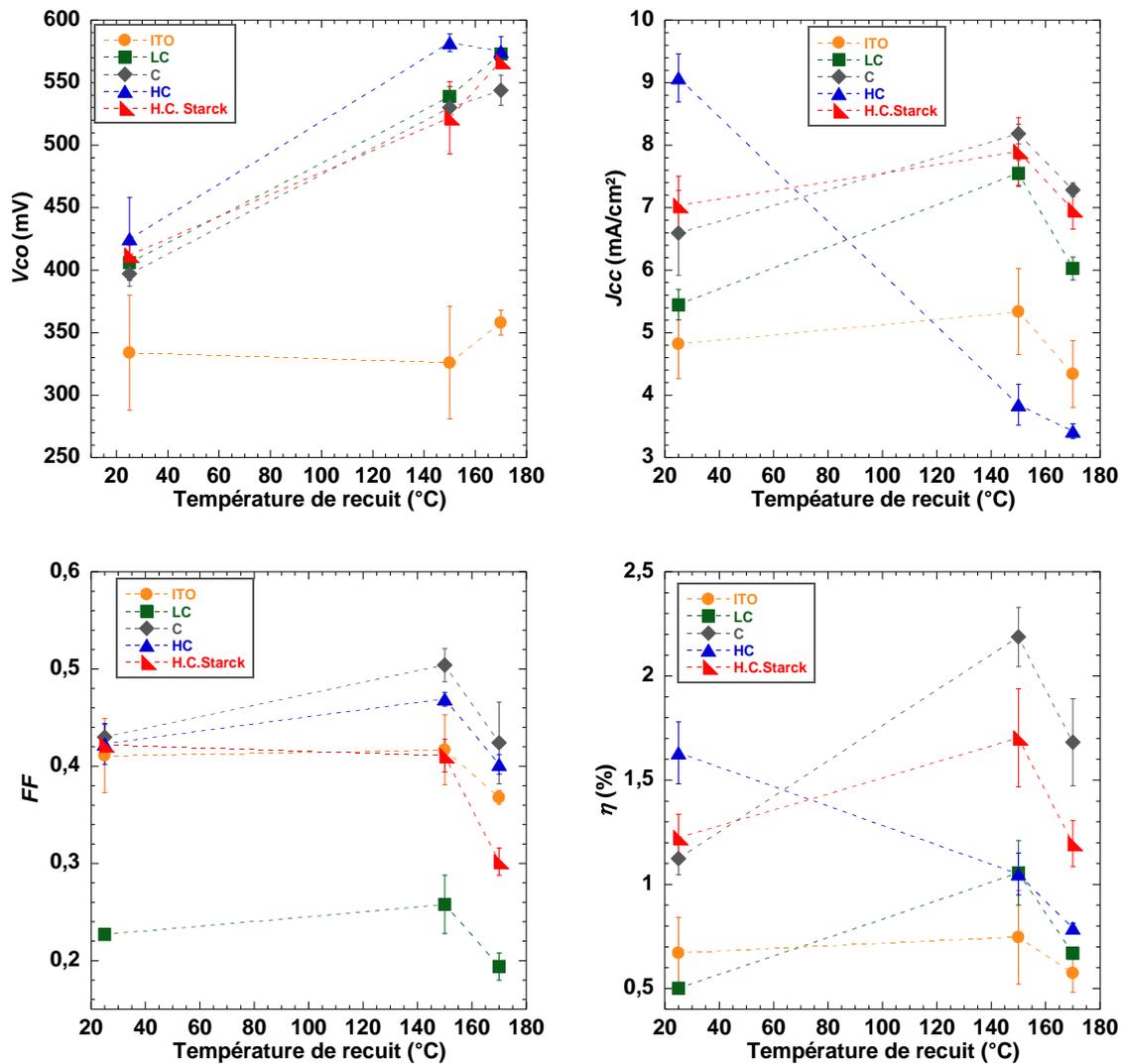


Figure 55 : Performances photovoltaïque des cellules avec différentes anodes ainsi que les épaisseurs de couches constituantes.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à des traitements thermiques à températures plus basses. Les cellules ont alors été recuites à 150 °C et 130 °C pendant 20 minutes. Les épaisseurs des couches sont reportées dans le *Tableau 12* et les caractéristiques PV sur la *Figure 56*

Tableau 12 : Épaisseur des couches actives et de PEDOT : PSS des échantillons de la Figure 56

Cathodes	ITO	ITO/LC	ITO/C	ITO/HC	ITO/H.C. Starck
$d_{\text{PEDOT:PSS}}$ (nm)		65 ± 3	59 ± 5	60 ± 2	31 ± 3
$d_{\text{PEDOT:PSS+P3HT:PCBM}}$ (nm)	76 ± 6	165 ± 3	141 ± 3	131 ± 5	121 ± 4

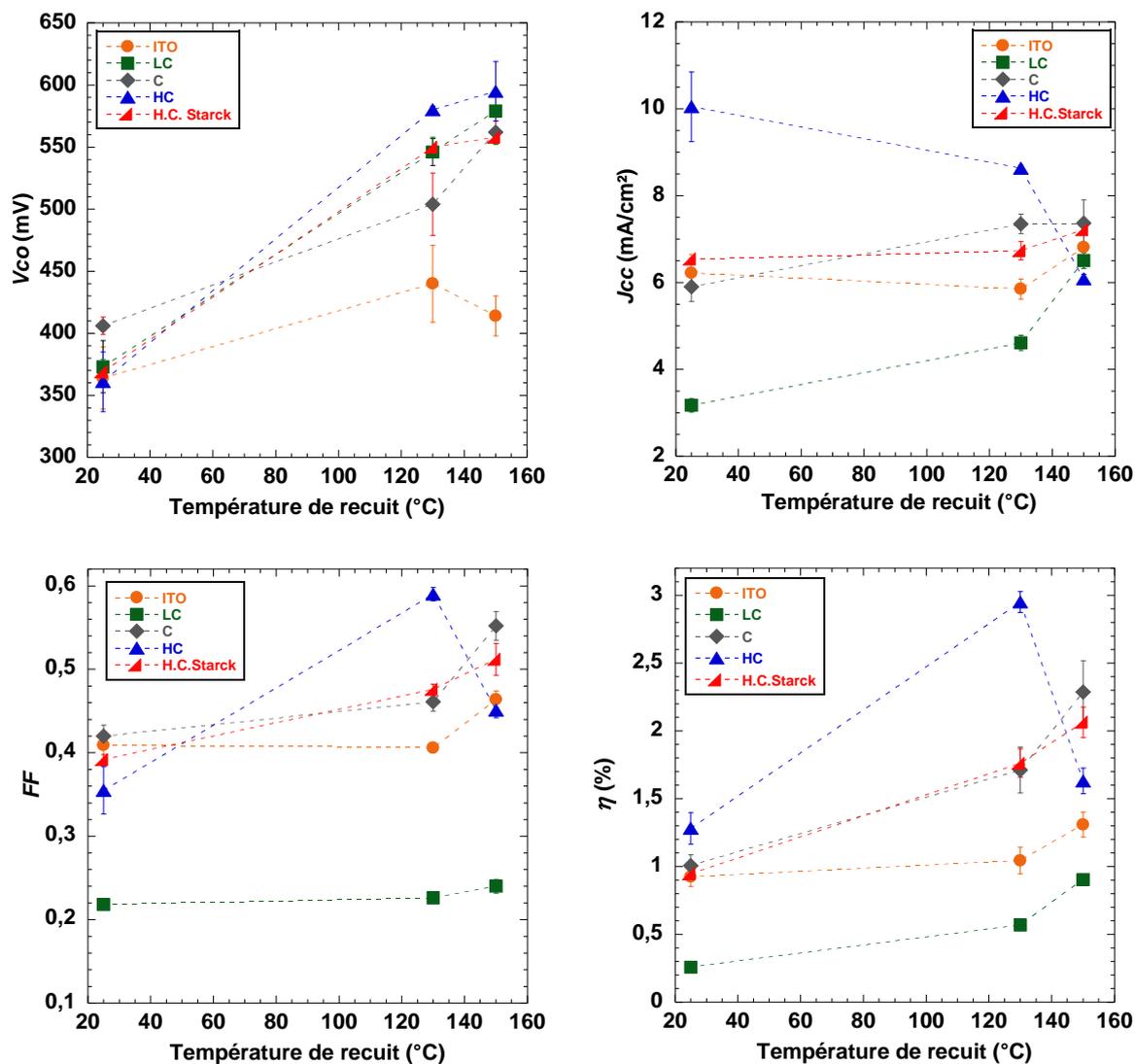


Figure 56 : Performances photovoltaïques des cellules avec différentes anodes ainsi que les épaisseurs de couches constituantes.

On constate cette fois que le meilleur rendement est obtenu pour une température de recuit à 130°C avec le Aldrich High Conductivity grade malgré un courant de court-circuit qui diminue. Le rendement suit ici la FF et la V_{co} . Au regard des résultats présentés (Figure 56) il semble subsister encore une dégradation de la couche de PEDOT : PSS. Afin de déterminer la

condition optimale de recuit, nous avons continué travailler avec le *High Conductivity grade* en modifiant la température de recuit. L'épaisseur de la couche active + PEDOT : PSS est de 167 ± 4 nm. Les cellules sont recuites maintenant pour des températures comprises entre 100°C et 140°C, pendant 20 minutes.

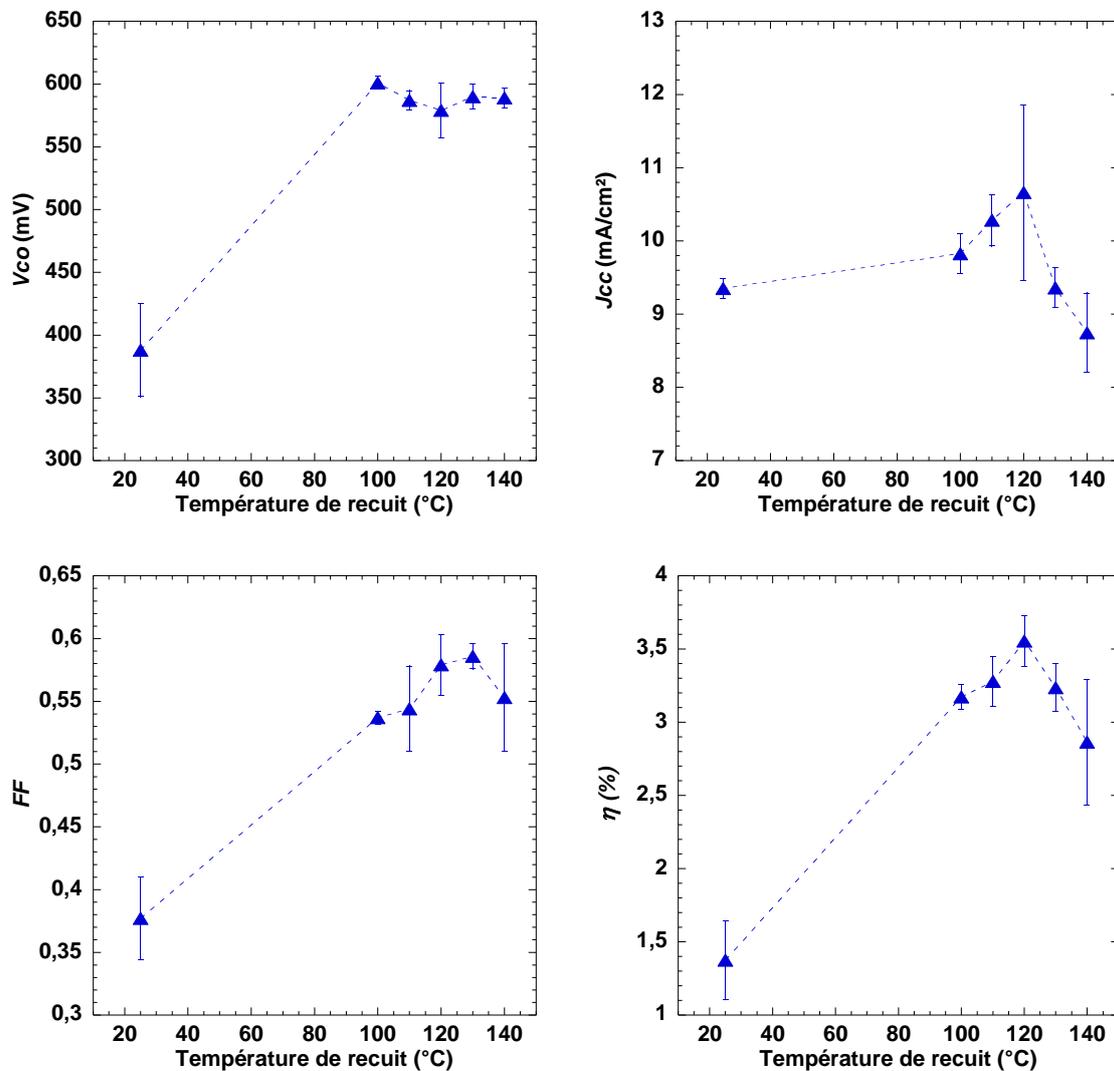


Figure 57 : Performances photovoltaïques des cellules solaires préparées avec PEDOT : PSS (HC), en fonction de la température

La meilleure performance a été obtenue pour le recuit à 120°C, pendant 20 minutes. Le recuit plus fort (à 130°C et 140°C) mène à une chute de courant et du facteur de forme et donc du rendement. Cette chute peut être attribuée à un changement d'état ou une dégradation du PEDOT : PSS. La Figure 56 montre que le comportement des autres PEDOT : PSS est très différent et que les performances photovoltaïques sont augmentées avec un recuit à 150 °C.

III.3. Compréhension de comportement de PEDOT : PSS (High conductivity)

Nous avons obtenu un rendement de 3,9% avec un recuit à 120°C pendant 20 minutes, or cette température est relativement faible par rapport celles trouvées dans le paragraphe II.4.4. Afin de comprendre du comportement de ce PEDOT : PSS, nous avons tenté de corréler le recuit du PEDOT et de la couche active. Pour cela, nous avons réalisé un recuit thermique du PEDOT : PSS à différent température. Voici le protocole expérimental que nous avons suivi : après avoir déposé à la tournette les couches de PEDOT : PSS (HC), les couches sont ensuite étuvées à 110°C pendant 30 minutes sous vide afin d'évacuer toute trace d'eau et densifier la couche. Les lames sont immédiatement transférées dans la boîte à gants. Les films subissent un second recuit sur plaque chauffante pendant 20 minutes, dans une gamme de température de 110°C à 150°C. Cette étape a pour but d'observer une éventuelle dégradation de la couche de PEDOT seule. Vient ensuite le dépôt traditionnel de la couche active P3HT : PCBM et de l'électrode évaporée sous vide. Pour finir, et rester cohérent avec le paragraphe précédent, les cellules sont recuites à 120°C pendant 20 minutes sur plaque chauffante. La *Figure 58* montre l'évolution des caractéristiques des cellules photovoltaïques sous éclairement AM 1.5, 100 mW/cm² en fonction de la température de recuit de PEDOT : PSS.

Pour les cellules dont la couche active n'a pas subi de traitement thermique, l'effet de recuit de PEDOT : PSS sur les conversions photovoltaïques n'est pas très significatif. A cette étape, on peut dire que le recuit de PEDOT : PSS (HC), de 110°C à 150°C pendant 20 minutes ne dégrade pas la couche de PEDOT ou que la dégradation engendrée n'est pas mesurable à ce niveau de rendement. En revanche, les performances des diodes recuites à 120°C (points bleus-ronds remplis) montrent une tendance différente. Les V_{co} , FF et les rendements évoluent tous de manière identique avec la température de recuit de PEDOT : PSS. Ces paramètres diminuent lorsque les couches de PEDOT : PSS (HC) sont traitées à une température supérieure à 130°C. Il reste à savoir maintenant si le recuit des cellules agit sur l'interface de PEDOT : PSS/P3HT : PCBM.

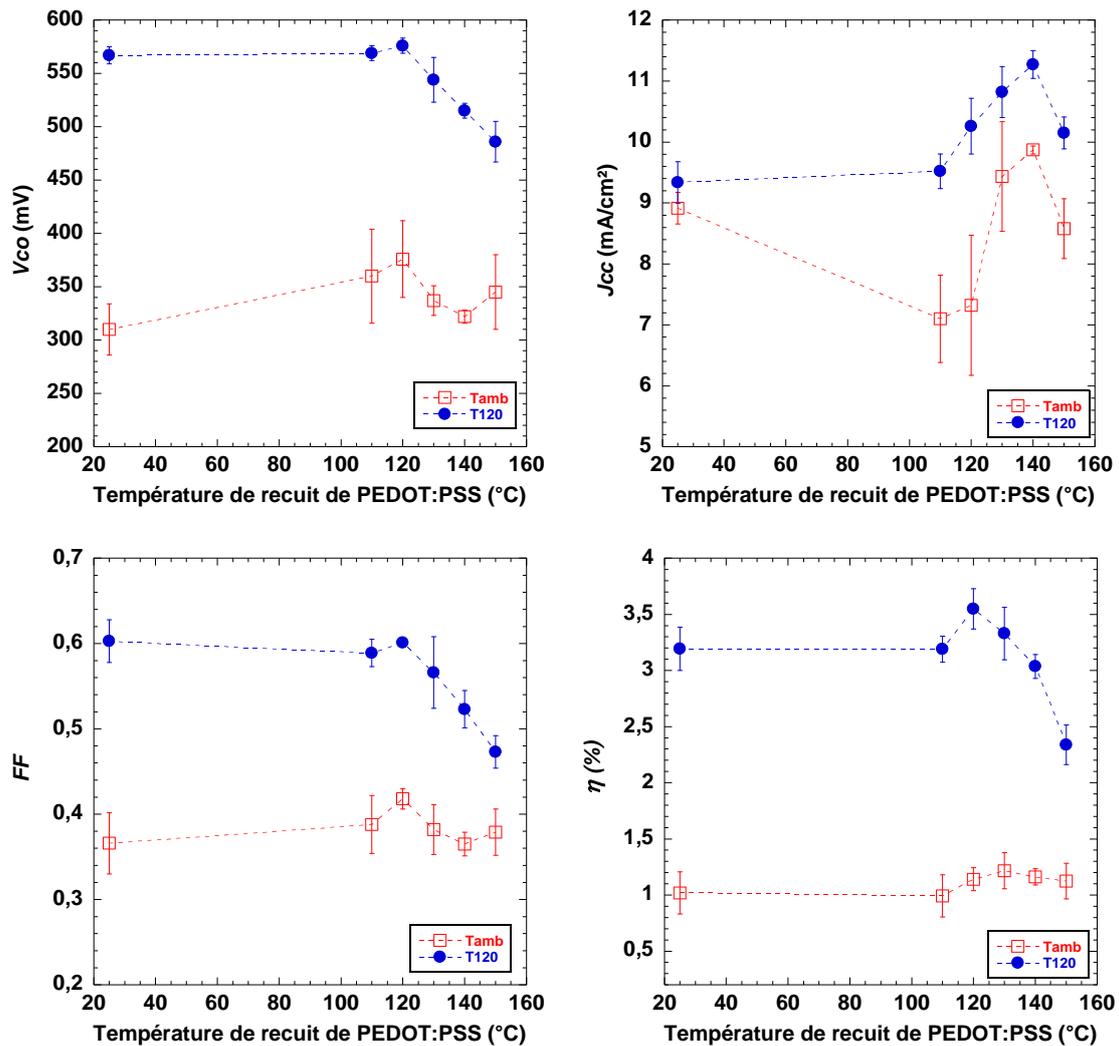


Figure 58 : Paramètres photovoltaïque des cellules ITO/PEDOT : PSS (HC)/P3HT : PCBM/Al avec différentes températures de recuit de PEDOT : PSS.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons refait la même expérience avec le PEDOT : PSS (*Conductivity grade*) pour le comparer au PEDOT : PSS (*HC*). Ces deux PEDOT : PSS sont préparés par la même méthode. Cette fois, les couches de PEDOT : PSS sont recuit dans la boîte à gant de 120°C à 220°C pendant 20 minutes. Les épaisseurs de PEDOT : PSS+P3HT : PCBM sont de 160 ± 2 nm et de 149 ± 3 nm pour (*HC* et *C* respectivement). Les cellules à base de PEDOT : PSS (*HC*) sont traité à 120°C alors que celles à base de PEDOT : PSS (*C*) subissent un recuit à 150°C. Nous avons opté pour un recuit à 150°C dans le second cas afin de se placer à la température optimale de recuit (voir *Figure 55*). Cette température étant supérieure à celle du *HC*, si une dégradation de l'interface doit intervenir, elle n'en sera que plus exaltée. Comme précédemment, la durée de traitement thermique de la couche active est

fixée à 20 minutes. La variation des performances des cellules solaires en fonction de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS est montrée (Figure 59)

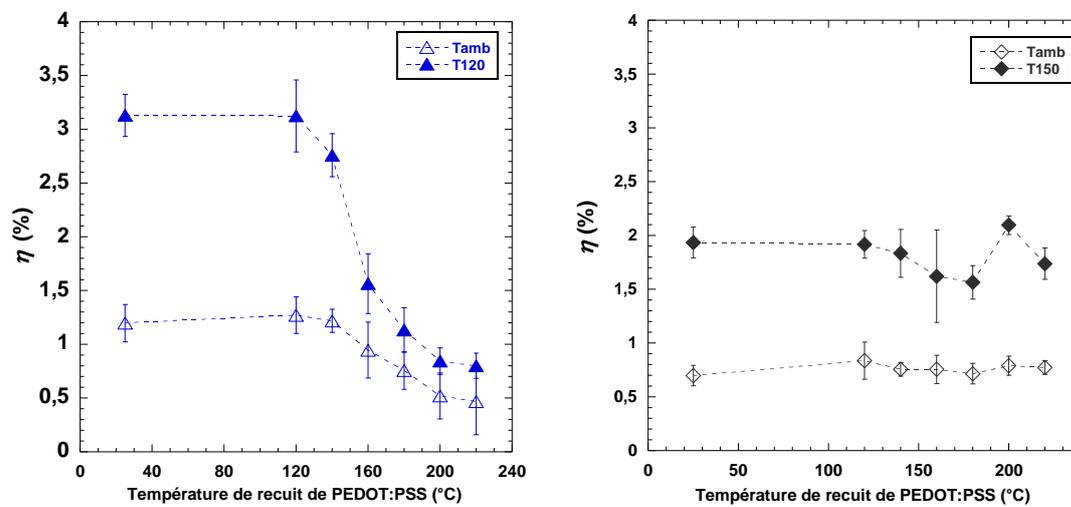


Figure 59 : Variation des performances des cellules solaires en fonction de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS pour le HC à gauche et le C à droite

La Figure 59 montre clairement deux comportements très différents. Cette étude confirme la dégradation du PEDOT : PSS (*High Conductivity grade*) lorsqu'il est porté à des températures supérieures à 120°C. Nous avons mené des études de d'analyse thermique gravimétrique (ATG) sur les quatre PEDOT : PSS de façon à montrer une perte de masse pour des températures supérieures à 120°C dans le cas du *High Conductivity grade*. Cependant, les résultats ne sont pas exploitables car nous avons observé une perte de masse dès le début de la mesure et aucun changement n'a été repéré à 120°C. Pour faire cette analyse, nous n'avons pas pu utiliser le même protocole de dépôt car la masse des films est trop faible pour cette technique. Nous avons alors fait sécher une couche épaisse déposée par « drop casting » et récupéré la partie solide pour la mettre dans le creuset d'analyse. Malgré un temps de séchage dans l'étuve de plus d'une heure, il subsistait une espèce volatile « odorante » sur tous les PEDOT. C'est cette dernière qui nous empêche d'observer la perte de masse attendue au delà de 120°C.

En conclusion, nous avons montré que le PEDOT : PSS jouait un rôle important dans le fonctionnement des cellules solaires et que le PEDOT : PSS (*High conductivity*) donnait les meilleurs résultats en termes de rendements des cellules. Cependant, il est moins stable que les autres et il se dégrade à partir de 120°C. Nous avons dû déterminer un protocole de fabrication adapté pour atteindre des rendements de 4 %. Cependant, nous n'avons pas pu déterminer l'origine de cette dégradation.

III.4. Intercalation d'une couche de LiF

L'insertion d'une fine couche fine de fluorure de lithium (LiF) entre la couche active et l'anode en aluminium améliore les performances des cellules solaires ⁴⁰⁷⁻⁴¹². Plusieurs processus tentent d'expliquer l'origine de cette amélioration ⁴⁰⁷ par: une diminution du travail de sortie de l'aluminium, une dissociation du LiF induisant dopage de type N de la couche active au niveau de l'interface, la formation d'une couche de dipôles orientés provoquant un abaissement de la barrière de potentiel à l'interface de la couche active / Al, une protection de la couche organique contre les atomes d'aluminium pendant l'évaporation.

Pour tenter d'améliorer les performances des cellules solaires obtenues en suivant le protocole de fabrication déterminé au paragraphe précédent, nous avons tenté d'insérer une couche de LiF dans nos dispositifs.

Le *Tableau 13* regroupe les paramètres photovoltaïques des cellules avec et sans LiF plus avec et sans recuit de la cellule à 120°C.

Tableau 13 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires avec et sans LiF.

	Al	LiF (1nm)/Al
d (PEDOT:PSS+P3HT:PCBM) = 166 ± 3 nm		
T25		
V_{co} (mV)	342 ± 25	510 ± 21
J_{cc} (mA/cm ²)	$8,78 \pm 1,00$	$9,54 \pm 0,47$
FF	$0,36 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,03$
η (%)	$1,09 \pm 0,12$	$2,36 \pm 0,21$
T120		
V_{co} (mV)	591 ± 11	252 ± 33
J_{cc} (mA/cm ²)	$9,47 \pm 0,69$	$5,63 \pm 0,52$
FF	$0,57 \pm 0,0$	$0,33 \pm 0,02$
η (%)	$3,18 \pm 0,27$	$0,43 \pm 0,07$

L'enseignement tiré de cette expérience montre que la couche de LiF améliore nettement les performances lorsque les cellules n'ont pas subies de recuit. Cependant, dès qu'elles subissent un recuit thermique (aussi bas que 120°C) la dégradation de tous les paramètres provoque une forte diminution du rendement de conversion photovoltaïque. Une migration du lithium dans toute l'épaisseur de la couche active provoquerait une telle dégradation. Les chemins de percolations engendrés par la présence d'ions lithium dans le volume augmenteraient les

courants de fuites provoquant de fait une diminution du FF et du V_{co} . Par ailleurs, la présence de ces impuretés favoriserait les recombinaisons électrons-trous diminuant ainsi le courant de court-circuit. Expérimentalement, nous observons de tels phénomènes, mais nous n'avons aucune preuve de la migration du lithium. Seule une analyse physico chimique permettant de dresser un profil de concentration du lithium dans la couche serait une preuve tangible. A notre connaissance, seule une analyse par réaction nucléaire permettrait d'obtenir un tel profil pour un élément léger dans une matrice polymère.

III.5. Utilisation de Calcium

Nous venons de voir que l'utilisation du LiF n'était pas la solution idéale pour augmenter les performances des cellules solaires à cause des problèmes liés au recuit. Pour augmenter le champ électrique interne nous avons utilisé une anode en calcium à la place de l'aluminium. Le plus faible travail de sortie du calcium devant augmenter le champ électrique interne.

Pour la préparation des cellules nous avons opté pour l'utilisation du PEDOT : PSS (HC) car il donne les meilleurs résultats. Le protocole de fabrication est identique à celui des paragraphes précédents. Même si nous avons fait toutes les étapes de cette étude sous atmosphère contrôlée, afin de protéger la couche de calcium, une couche d'aluminium est déposée par dessus. On obtient au final les cellules avec la structure : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Anodes, dans laquelle l'anode est soit Al soit Ca/Al.

Le *Tableau 14* rassemble les paramètres photovoltaïques obtenus sur les cellules solaires n'ayant pas été recuites. Comme prévu, les meilleurs rendements sont obtenus pour les cellules élaborées avec Ca, principalement grâce à une augmentation de V_{co} comme l'atteste les courbes présentées la *Figure 60*.

Tableau 14 : Comparaison des performances des cellules avec Al et Ca/Al anodes. $d_{(PEDOT : PSS-P3HT : PCBM)} = 168 \pm 5 \text{ nm}$

Anode	Al	Ca/Al
V_{co} (mV)	342 ± 25	529 ± 10
J_{cc} (mA/cm ²)	$8,78 \pm 1,00$	$9,90 \pm 0,53$
FF	$0,36 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$
η (%)	$1,09 \pm 0,12$	$2,79 \pm 0,13$

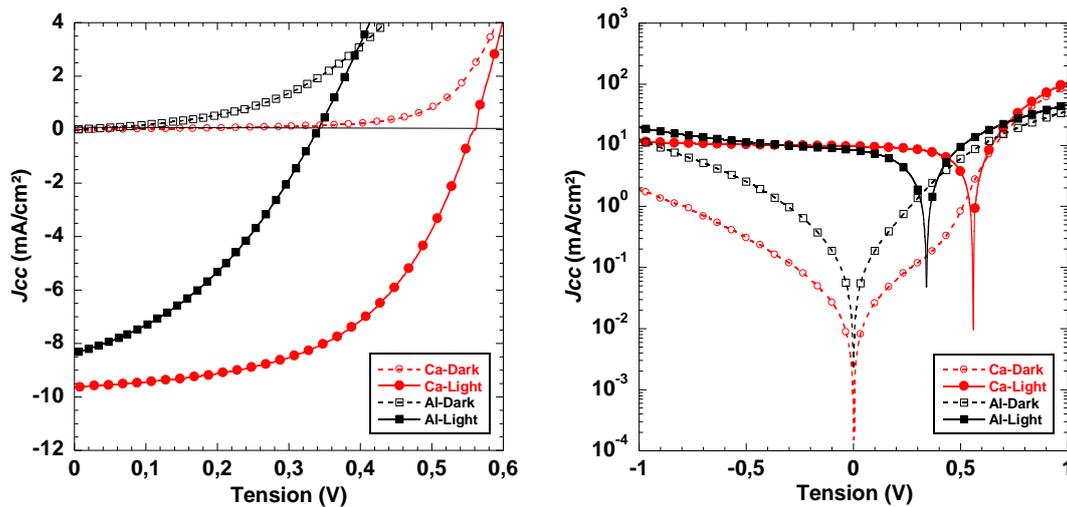


Figure 60 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension d'une cellule dans l'obscurité (vide) et sous éclairage (plein) à 100 mW/cm². Représentation en échelle linéaire à gauche et semi-logarithmique à droite

Sous éclairage, la cellule à base de calcium développe une tension en circuit ouvert (V_{co}) de 558 mV et une densité de courant en court-circuit de 9,64 mA/cm². Sous 100 mW/cm² le rendement de conversion photovoltaïque est de 2,8 % contre 1 % obtenu avec la cellule élaborée avec aluminium.

Dans un second temps, nous avons fait un recuit à 120°C pendant 20 minutes des cellules afin d'améliorer leurs performances. Le *Tableau 15* regroupe des paramètres photovoltaïques des cellules avec et sans traitement thermique. Notons que pour les cellules recuites à 120°C pendant 20 minutes, les performances diminuent légèrement et que V_{co} reste constant. On peut, à ce stade, supposer une oxydation du calcium avec le traitement, au moins au niveau de l'interface avec la couche active. Cependant, V_{co} reste inchangée et que nous observons une diminution du courant de court circuit, nous pensons qu'il s'est formé des îlots de CaO ou de Ca(OH)₂ à l'interface couche active/Ca, qui réduisent de fait la surface active de la cellule.

Tableau 15 : Performances photovoltaïques des cellules solaires avec et sans traitement thermique ITO / PEDOT : PSS+P3HT : PCBM (171 ± 5 nm) / anode.

Ca/Al	Non-recuit	Recuit avant le dépôt de l'électrode	Recuit après le dépôt de l'électrode
V_{co} (mV)	549 ± 9	564 ± 10	547 ± 6
J_{cc} (mA/cm ²)	9,27 ± 0,58	9,41 ± 0,37	8,80 ± 0,44
FF	0,51 ± 0,02	0,54 ± 0,02	0,49 ± 0,02
η (%)	2,62 ± 0,22	2,89 ± 0,21	2,38 ± 0,15

Pour contourner ce problème, nous avons fait le recuit de la couche active avant de dépôt de l'électrode en calcium. Avec ce protocole, nous avons obtenu une légère amélioration du rendement après le recuit sans toutefois atteindre ceux obtenus avec une anode en aluminium.

III.6. Conclusion

Au cours de ce paragraphe, nous avons montré que la couche de PEDOT : PSS joue un rôle important sur les performances photovoltaïques. Le PEDOT : PSS de haute conductivité (*high conductivity grade*) donne des meilleurs rendements de conversion photovoltaïque. Avec ce PEDOT : PSS, nous avons pu obtenir un rendement de 3,9 % avec le recuit de la couche active à 120°C pendant 20 minutes. Cependant, ce PEDOT : PSS a une stabilité très limitée. Ceci empêche de traiter thermiquement les cellules à des températures supérieures à 130°C.

Plusieurs tentative ont été menées afin d'améliorer les cellules à base de PEDOT : PSS (*HC*) : tout d'abord nous avons inséré une fine couche de LiF entre la couche active et l'électrode d'Al. Dans un second temps, nous avons remplacé l'anode d'aluminium par une électrode en calcium. Cependant, les rendements obtenus ne dépassent pas 3 % et restent inférieurs à ceux obtenus avec une anode en aluminium.

Chapitre 3
Cellules solaires à base de
polymères réticulables

Chapitre III : Cellules solaires à base de polymères réticulables

Dans ce chapitre, nous présentons l'idée d'utiliser des matériaux réticulables dans la couche active des cellules solaires photovoltaïques. Après une présentation de la bibliographie, nous présenterons les molécules que nous avons évaluées au cours de ce travail de thèse. En particuliers, nous insisterons sur deux molécules réticulables par procédé sol-gel à base de polythiophènes. Dans cette partie, nous montrerons les méthodologies afin de réaliser la réticulation. Les caractérisations optique et mécanique sont menées afin de démontrer le phénomène de réticulation. Des cellules photovoltaïques à base de ces matériaux sont fabriquées. A la fin de ce chapitre, un rapide aperçu des autres matériaux testés est présenté.

I. Contexte et Bibliographie

Les cellules solaires organiques à base du mélange de matériaux commerciaux tels que le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le [6,6]-phényl C₆₁-butyrate de méthyle (PCBM) donnent des résultats encourageants mais de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées sont en cours de développement^{123,173,413-420}. Quel que soit le système considéré, l'un des points faibles reste la stabilité dans le temps des dispositifs qui demeure encore insuffisante. Elle est liée à plusieurs paramètres : stabilité des interfaces couche active (organique) et électrodes (inorganique ou métallique), stabilité intrinsèque des matériaux, stabilité de la morphologie du donneur et de l'accepteur.

La réticulation de la couche active est un concept permettant d'accroître la stabilité d'un système organique. Par réticulation, on entendra dans la suite, le fait de créer des liaisons fortes entre les molécules (liaisons covalentes) grâce à des fonctions spécifiques greffées sur ces molécules, afin de rigidifier la structure du matériau. La réticulation peut être réalisée par exemples sous l'action de radiation UV⁴²¹⁻⁴²³, par échauffement thermique⁴²⁴⁻⁴²⁷ ou par gélification via des procédés sol-gel⁴²⁸. La méthode dépendra du type de fonctions chimiques présent sur les molécules. Dans la plupart des cas, la réticulation induira des modifications des propriétés physico-chimiques et électroniques des couches organiques. Par exemple, dans la plupart des cas les couches réticulées deviennent insolubles dans les solvants organiques utilisés initialement pour les déposer. Cependant, pour assurer le fonctionnement optimal des cellules solaires, il faudra conserver les propriétés de transport des charges et d'absorption, sans quoi la réticulation de la couche active n'apportera pas d'amélioration.

Cette idée de réticulation des semi-conducteurs organiques a été déjà étudiée dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED)⁴²⁹⁻⁴³⁹. A l'heure d'aujourd'hui, dans la

littérature, très peu d'études sont consacrées à la stabilisation de la nanomorphologie de la couche photoactive des cellules solaires photovoltaïques par ce procédé.

I.1. Bibliographie

En 2005, l'équipe de Hummelen publie un dérivé du PCBM portant deux groupements diacétylène (*Figure 61*)⁴²⁴. Ces groupements peuvent réticuler par un traitement thermique. Toutefois aucune cellule solaire n'est réalisée avec ce composé.

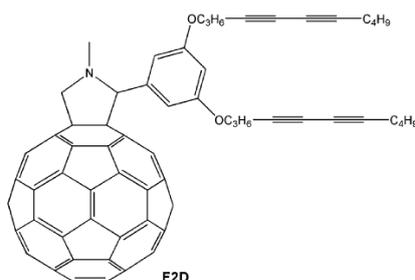


Figure 61 : Structure de dérivé de PCBM avec deux groupement dediacétylènes

Une autre approche a été d'étudier la stabilisation par réticulation de l'accepteur PCBM⁴²⁷ en faisant appel à l'association du P3HT et d'un polymère dérivé du fullerène. Même si elle n'est pas quantitative, la réticulation est montrée et améliore nettement la stabilité de la morphologie. Plus récemment, Zhang *et al.*⁴¹⁹ ont synthétisé deux dérivés du fullerène portant le groupement triphénylamine (TPA) ou 9,9-diméthylflorène (MF). Les cellules élaborées à base de ces nouveaux fullerènes montrent des performances comparables et surtout une stabilité remarquable par rapport à celle des cellules à base de PCBM. Cette stabilité thermique est induite par la suppression de la ségrégation de phase. Les auteurs expliquent cette conséquence par les groupements encombrants (TPA et MF) qui évite la cristallisation du fullerène. (*Figure 62*)

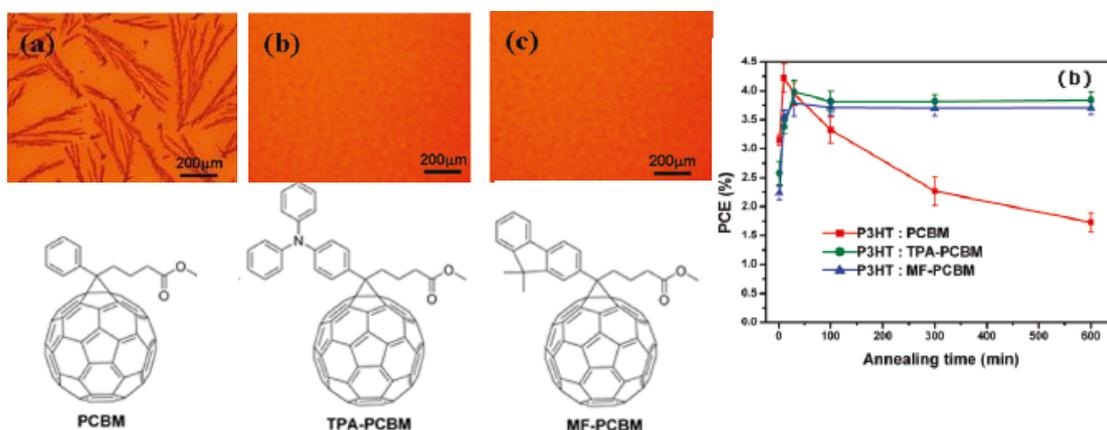


Figure 62 : Structure des fullerènes, l'image optique des mélanges P3HT : fullerène après le recuit à 150°C, 600 minutes (en bas). Rendements des cellules solaires en fonction du temps de recuit à 150°C (en haut)

Concernant le matériau donneur d'électrons, Krebs *et al.*⁴²⁵ ont montré que la stabilité des cellules à base d'un nouveau polythiophène peut être améliorée par le recuit thermique (*Figure 63*). Les auteurs attribuent ce phénomène à la formation de liaisons hydrogènes entre les chaînes⁴²⁶

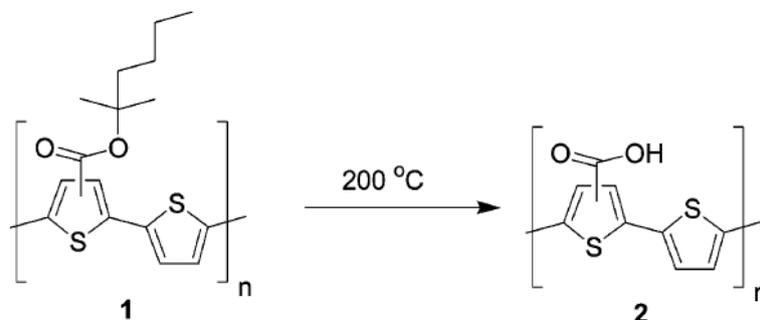


Figure 64 : « Thermocleavage » de polythiophène⁴²⁵

D'autres équipes ont étudié l'utilisation de polythiophènes pontés pour la réalisation des cellules solaires. Zhou *et al.*⁴⁴⁰ ont synthétisé un polymère avec des segments liés par de courtes séquences conjuguées (*Figure 65*).

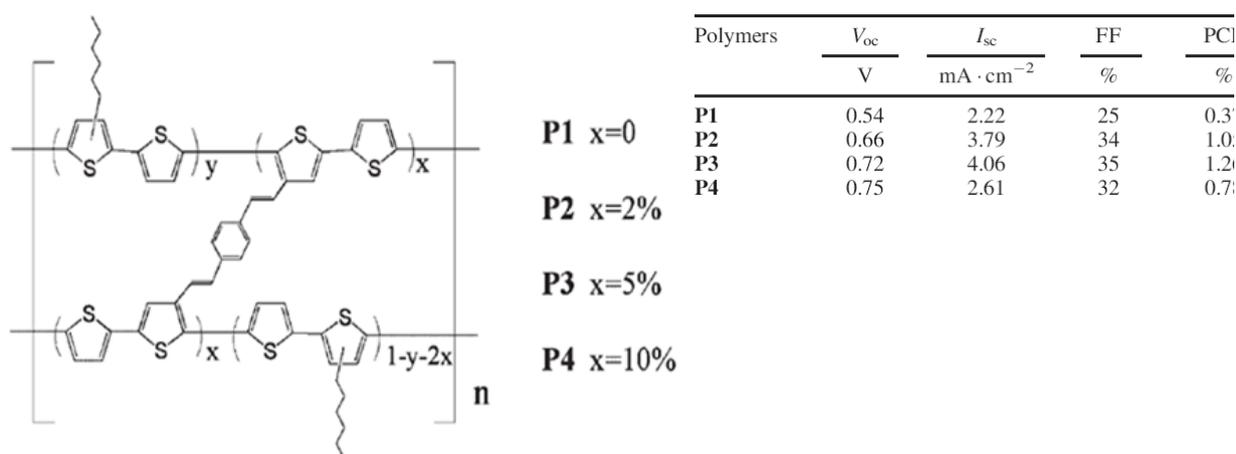


Figure 65 : Structure moléculaire d'un polythiophène ponté et les performances photovoltaïques associées⁴⁴⁰

Les résultats montrent que les polymères réticulés donnent de meilleurs résultats que ceux non-réticulés, mais de taux de réticulation supérieur à 2% conduisent à une diminution des mobilités de trous et l'absorption est déplacée vers le bleu. Le problème de cette approche vient probablement du fait que les réticulations sont déjà présentes sur le matériau au moment du mélange avec le PCBM. En effet, elles provoquent une gêne stérique lors du dépôt, perturbant probablement l'organisation des chaînes du donneur et par conséquent modifiant la morphologie. Mais aucune caractérisation de cette dernière n'a été réalisée.

Guoli *et al.*⁴⁴¹ a mis en oeuvre un polythiophène branché par une liaison simple (*Figure 66*) Ce copolymère branché montre une mobilité des trous diminuée et une chute des performances photovoltaïques avec l'augmentation de pourcentage des branches interchaînes 3,3'-bithiophène. Cette tendance est attribuée à la suppression de la formation des domaines P3HT ordonnés. Malgré tout, ces résultats démontrent encore une fois l'importance du contrôle de la façon dans laquelle les chaînes de polythiophène s'orientent et leur réticulation par des liaisons chimiques.

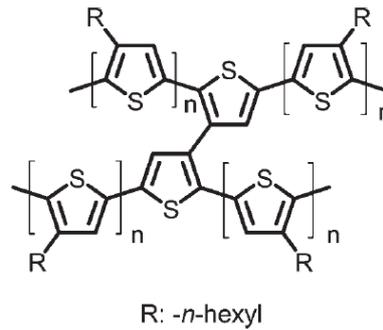


Figure 66 : Structure de copolymère branché

Wang *et al.*⁴²² ont réalisé une réticulation de monomères d'acide 5,7-dodecadiyndioic par irradiation UV ($\lambda = 254$ nm, 10 minutes) (*Figure 67*). L'auteur a fabriqué des cellules à base de mélange de TiO_x et ce monomère et obtenu un rendement de l'ordre de 1 %. Pourtant, aucune étude sur la durée de vie n'a été menée.

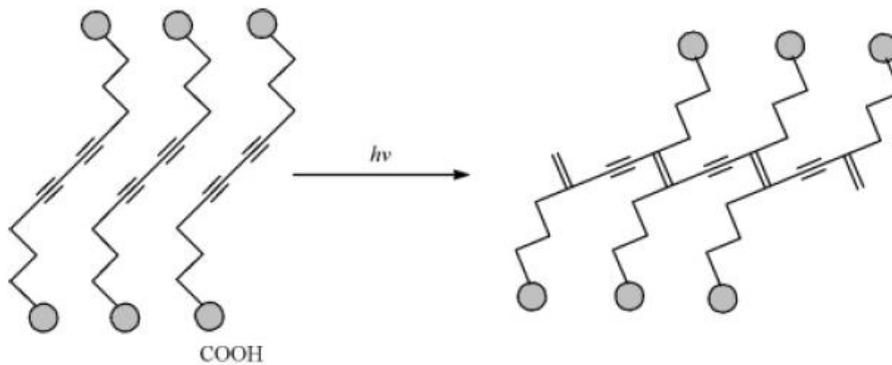


Figure 67 : Réticulation de di-acétylène par irradiation UV

Bertho *et al.*⁴¹⁷ stabilise la morphologie des cellules à base de PPVs qualifiées comme possédant une température de transition vitreuse (T_g) élevée. Ce polymère possède une T_g de 138°C alors que celle de P3HT est d'environ 26°C ⁴¹⁷. Due à cette température de transition vitreuse très élevée, la matrice de PPV est très rigide à température ambiante. La conséquence est une réduction de la migration des molécules de PCBM, donc à une diminution du risque de ségrégation dommageable pour la cellule (*Figure 68*).

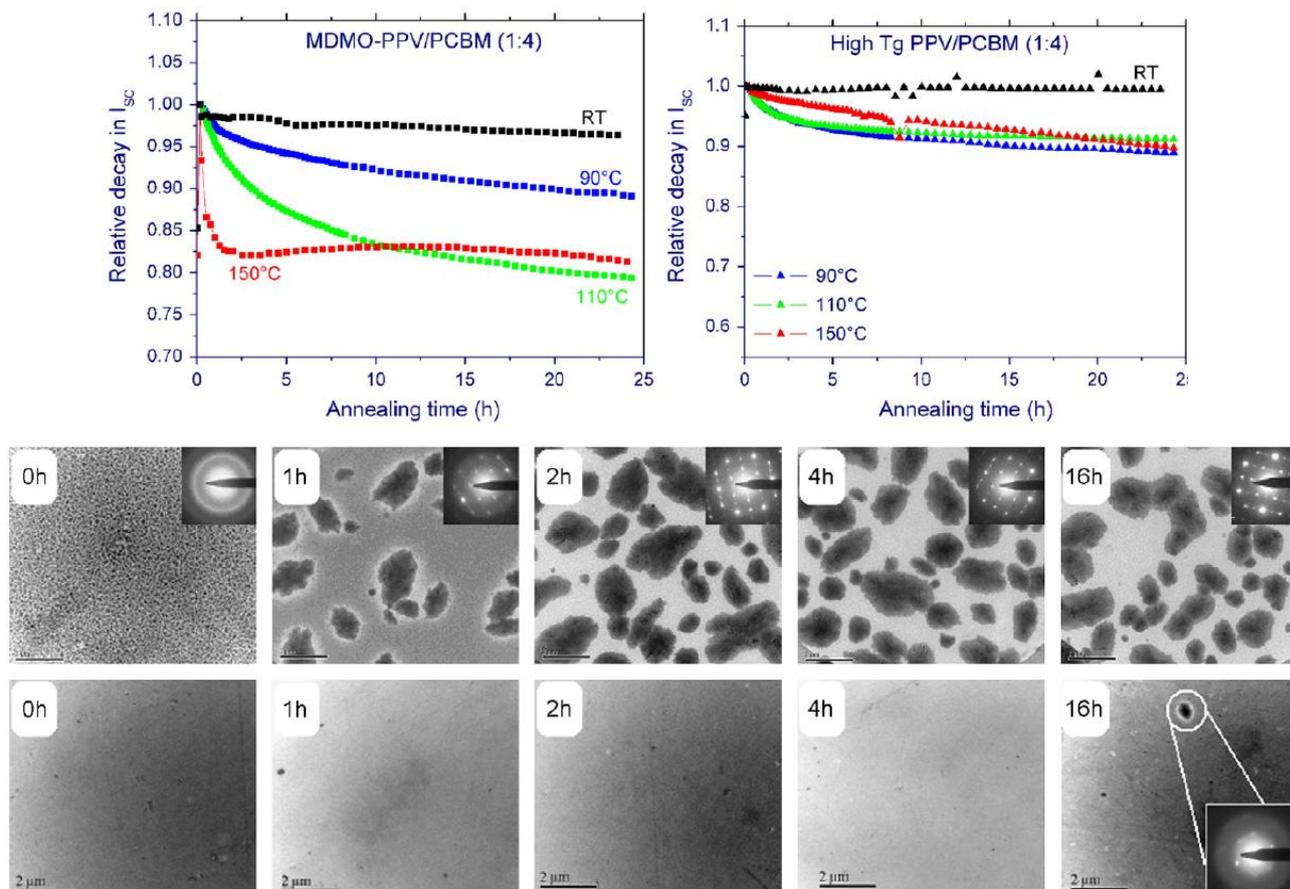


Figure 68 : Stabilité thermique en fonction de la durée de recuit (en haut) ; Changement morphologiques suivi par TEM (en bas)⁴¹⁷

Récemment, début 2009, une équipe japonaise a étudié un polythiophène très similaire au P3HT présentant simplement une double liaison terminale en bout de chaîne latérale, poly[3-(5-hexenyl)thiophene] (P3HNT). Les cellules à base de P3HNT/PCBM présentent des rendements identiques à celles à base de P3HT/PCBM. L'amélioration devient notable lorsque, par traitement thermique, la morphologie du mélange à l'état solide est stabilisée malgré le très faible taux de réticulation de ces terminaisons. Les rendements des cellules P3HT/PCBM chutent à cause de la cristallisation du PCBM en aiguilles de plusieurs centaines de microns (Figure 69). Le mélange P3HNT/PCBM quant à lui, montre que la réticulation prévient cette cristallisation microscopique néfaste. Voici, selon nous, le premier article démontrant l'intérêt réel de la réticulation des matériaux de la couche active pour l'application photovoltaïque organique. Des molécules similaires sont développées dans la suite de cette thèse (études entreprises en 2006) en essayant d'aller plus loin dans la mise en évidence de la réticulation. Cet article montre enfin que cette approche est fondée.

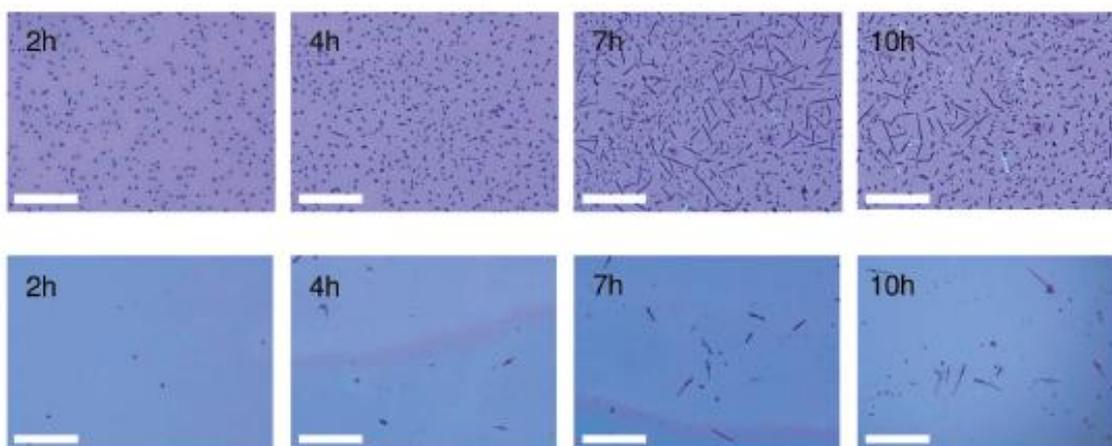


Figure 69 : Image microscope optiques (a) P3HT:PCBM et (b) P3HNT:PCBM après recuit thermique à 150°C

La même année, l'équipe de Fréchet⁴²³ a mis en évidence une méthode pour stabiliser la morphologie du « bulk-hétérojonction ». Cette méthode consiste à utiliser un nouveau polymère fonctionnalisé par des atomes brome en position terminale sur la chaîne latérale (Figure 70) qui est capable de réticuler après une exposition à un rayonnement UV ($\lambda=254$ nm). Les cellules à base de ce matériau P3HT-Br10 montrent des rendements similaires avec celles fabriquées avec P3HT : PCBM. De plus, les cellules à base de molécules photoréticulables montre une stabilité meilleure.

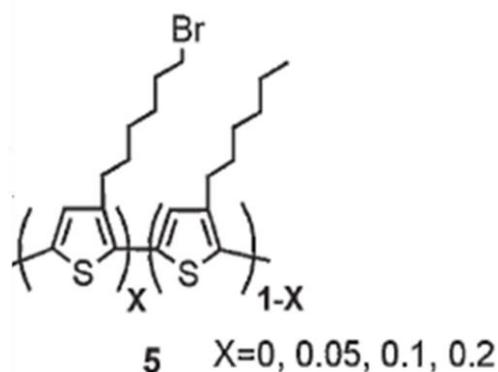


Figure 70 : Structure de copolymère synthétisé par Bumjoon J. Kim⁴²³

A la vue des connaissances actuelles sur les verrous à lever dans le cadre des cellules solaires organiques (à base de petites molécules ou à base de polymères), il est évident que la stabilisation de la couche photoactive par création d'un réseau chimique sera une étape incontournable pour améliorer la stabilité globale des dispositifs organiques en procédant à la réticulation des matériaux de la couche active, stratégie encore très peu développée.

I.2. Stratégie

L'objectif de ce travail est de mettre en œuvre des matériaux organiques portant des fonctions réticulables sur l'un des deux matériaux de la couche active (donneur ou accepteur), de façon à stabiliser la morphologie du mélange par des liaisons fortes (chimiques).

La stratégie consiste à modifier relativement peu le système P3HT/PCBM qui est actuellement parmi les plus performants et les mieux maîtrisés. Le polymère conjugué sera modifié par l'introduction, à l'extrémité des chaînes hexyles latérales, d'un groupement fonctionnel permettant la réticulation entre chaînes de polymères. Cette réticulation devra se produire à l'état solide après le dépôt, pour conserver la solubilité du polymère. Différentes possibilités sont envisagées pour atteindre cet objectif.

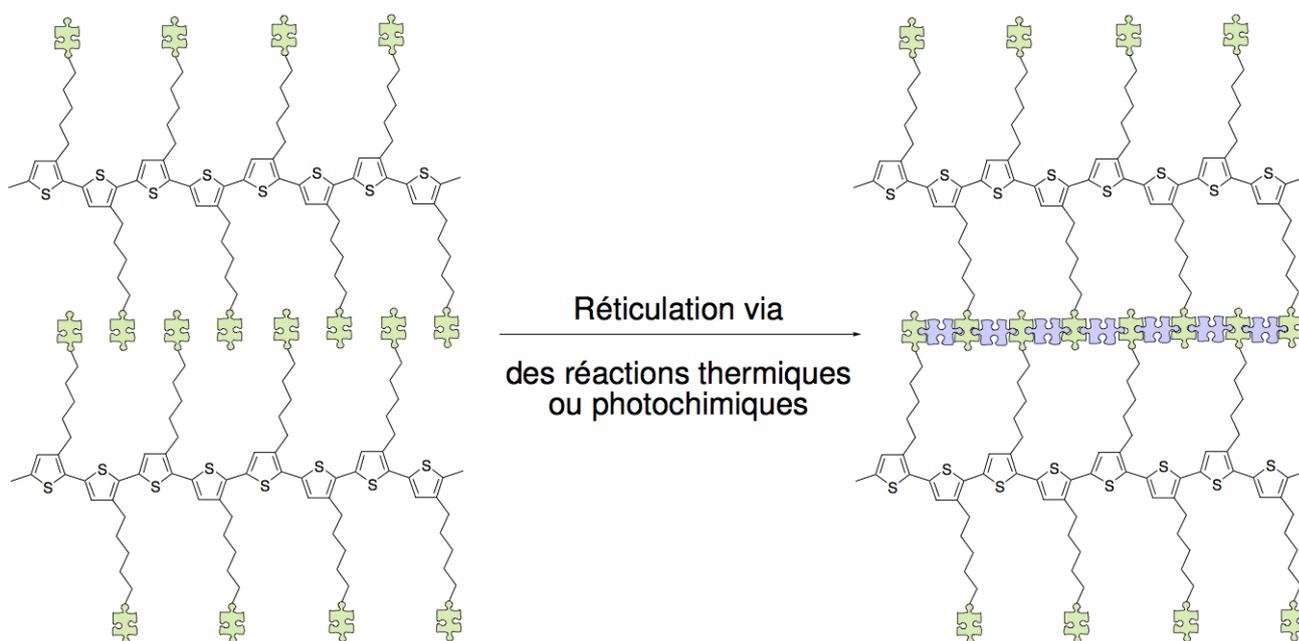


Figure 71 : Représentation schématique de la réticulation via les chaînes latérales du donneur.

Nous nous sommes orientés dans un premier temps vers la réticulation de la périphérie des fibres par l'introduction d'une fonction réticulable (triéthoxysilane). Un exemple de polythiophènesilylé envisagé pour la réalisation du réseau réticulé est donné sur la Figure 72. Les calculs de modélisation moléculaire montrent en effet que le réseau bidimensionnel produit par le procédé sol-gel peut donner naissance à un matériau composite optimisant les interactions interchaînes.

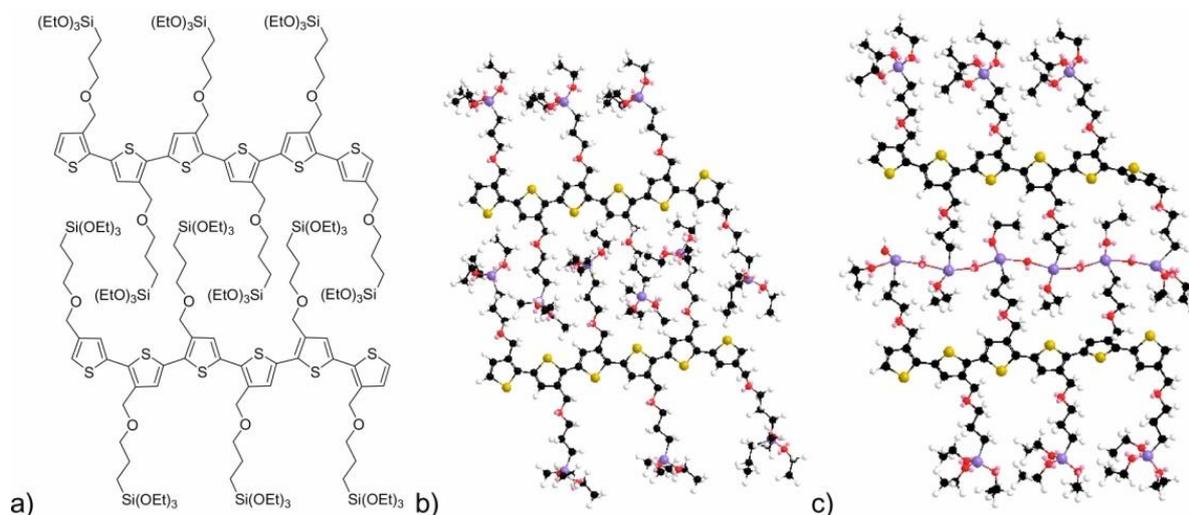


Figure 72 : Exemple d'un polythiophène précurseur sol-gel : a) structure chimique; modélisation moléculaire du polymère; b) avant hydrolyse/polycondensation; c) après hydrolyse/ polycondensation.

Les paragraphes suivants présentent les différents polythiophènes réticulables qui ont été étudiés. Ces molécules ont toutes été synthétisées par le Dr. Olivier Dautel (*Equipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés, ENSCM-Montpellier*).

II. Polythiophène silylé DO302

La première molécule présentée est un polythiophènesilylé dont la structure est présentée Figure 73. Ce polymère est analogue au P3HT et diffère par la présence d'un atome d'oxygène sur la chaîne latérale (oxygène utile pour simplifier la synthèse) et par la présence d'un groupement réticulable par sol-gel en bout de chaîne latérale. Cette fonction réticulable est présente sur tous les motifs le long de la chaîne.

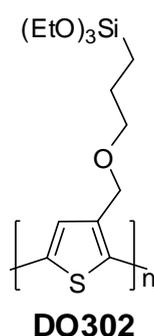


Figure 73 : Structure de polythiophènesilylé

Ce polymère possède une masse moléculaire en nombre de 40,833 kg/mol, ($M_w = 98,103$ kg/mol, $PD = 2,4$), le degré de régularité des chaînes est de 60% (60% HT et 40% HH). Elle sera notée par le sigle DO302 dans la suite de ce document.

II.1. Mise en évidence de la réticulation

Tout d'abord il est important de savoir si ce composé est capable de réticuler via un procédé sol-gel. Pour ce faire, une étude en spectroscopie infra-rouge a été menée afin de suivre les liaisons chimiques de la fonction réticulable.

DO302 est solubilisé dans du THF avec une concentration de 10 mg/ml. La couche est déposée à la tournette sur un substrat monocristallin de silicium non intentionnellement dopé. Ce substrat est ensuite exposé 10 minutes à des vapeurs d'acide chlorhydrique (HCl) afin d'initier le mécanisme de réticulation. Les spectres de transmission IR présentés Figure 74 montrent que l'hydrolyse a bien eu lieu :

- Les ν_{as} (2973 cm^{-1}) et ν_s (2887 cm^{-1}) (Si-O-CH₂) ont disparu au profit d'un massif correspondant aux différentes vibrations SiOH et Si-O-Si⁴²⁸.
- On remarque une importante bande de dopage qui se situe entre 4000 et 2000 cm^{-1} (flèche rouge). Cela signifie qu'on a oxydé (dopé p) le polythiophène sûrement par des traces de chlore dans HCl. Cela se remarque aussi au niveau des bandes nouvelles (***) rouge qui apparaissent.
- Le film est exposé ensuite à de l'hydrazine, un réducteur puissant qui doit dé-doper complètement le polymère. Cela ne change pas les modes de vibrations SiOH et Si-O-Si.

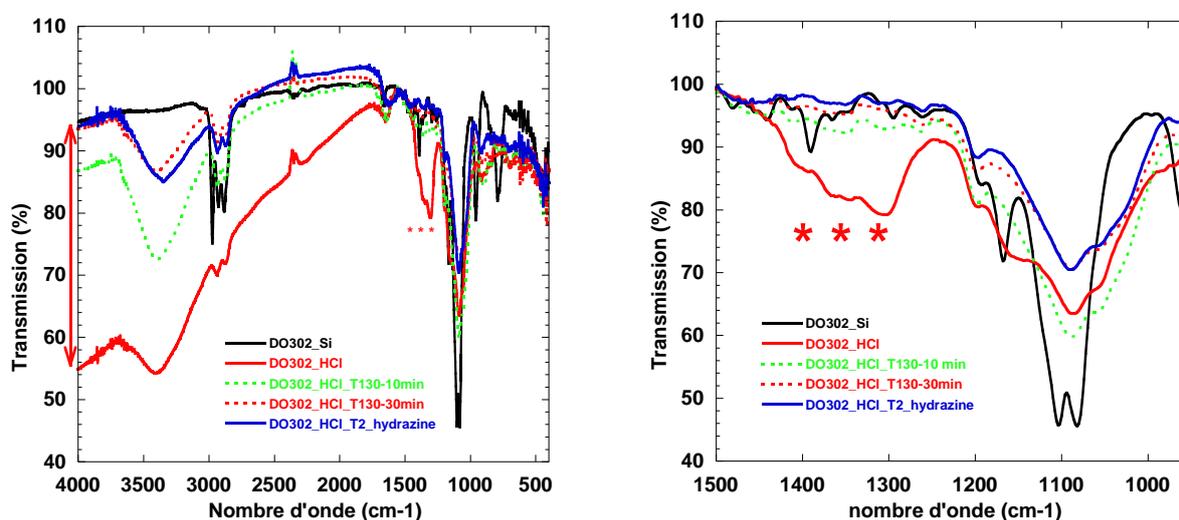


Figure 74 : Spectre IR du DO302 avec différents traitements

La couche est ensuite recuite à 130°C pendant 10 minutes (le spectre vert-pointillé). On remarque que la bande de dopage (4000 à 2000 cm^{-1}) a disparu ainsi que les bandes notées par les étoiles rouges. Le polythiophène est donc bien dé-dopé. On remarque également qu'il reste

des Si-OH qui montrent que la réticulation n'est pas finie complètement. Si le traitement thermique est appliqué pour une durée plus longue, 30 minutes à 130°C, la bande Si-OH à 3450 nm diminue : la réticulation a eu encore lieu.

L'absorption UV-visible (*Figure 75*) a été réalisée sur une lame de quartz après spin-coating d'une solution à 10 mg/ml dans THF. Les spectres UV sont réalisés à toutes les étapes de traitement du substrat décrites pour l'infrarouge et la légende est identique.

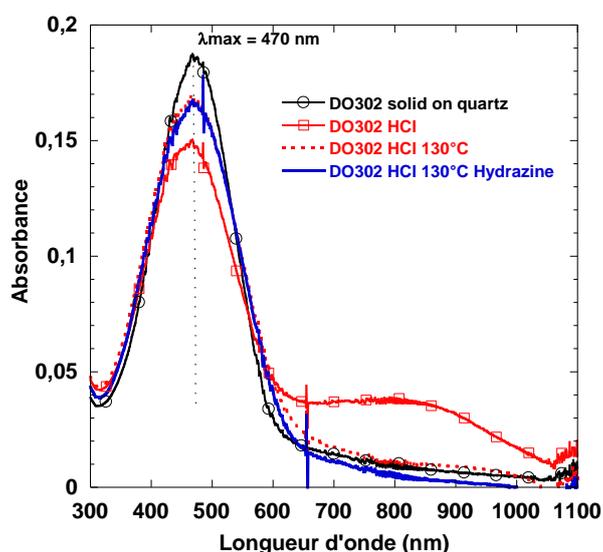


Figure 75 : Spectres d'absorption UV-visible en film de DO302

On remarque d'abord que DO302 (spectre noir) absorbe avec un λ_{\max} à 470 nm, ce qui est faible pour un polythiophène. Cette faible valeur est attribuée par deux principales raisons: DO302 est un polythiophène non régiorégulier (60% HT). La deuxième raison vient du groupement Triéthoxysilane substitué à l'extrémité des chaînes hexyles latérales, qui est encombrant. Ce groupement empêche l'empilement $\pi - \pi$ et réduit la cristallinité. Une autre raison vient du solvant THF dont sa faible température d'ébullition (68°C) ne favorise pas la cristallisation du polythiophène.

La couche exposée aux vapeurs d'HCl montre un décalage vers le bleu et l'absorption diminue. Cela s'explique par la formation d'agrégats de type H (Hypsochromique). On remarque surtout la bande due au dopage vers 800 nm. Ce résultat confirme ce qui est observé dans les spectres IR : la réticulation a bien eu lieu par le catalyseur HCl. Le traitement thermique à 130°C pendant 30 minutes induit le dé-dopage : la bande de dopage, visible sur le spectre d'absorption à 800 nm, a disparu. Remarquons que le traitement de la couche par l'hydrazine n'a pas d'influence, ceci est cohérent avec le spectre IR. La *Figure 76* montre une présentation schématique de la procédure de l'hydrolyse par la vapeur d'acide chlorhydrique

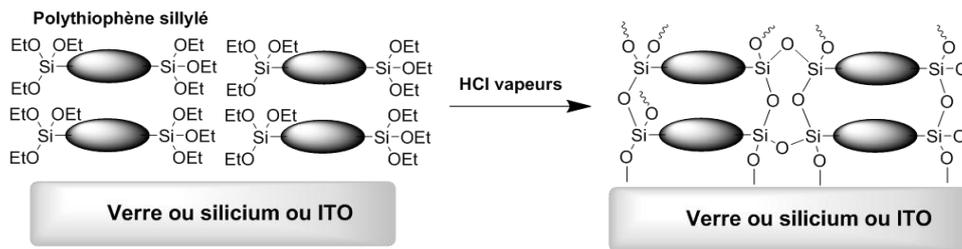


Figure 76 : Présentation schématique de la réticulation par la vapeur d'acide chlorhydrique.

Les spectres (IR et UV) démontrent que la réticulation de DO302 a bien lieu après exposition à la vapeur d'acide chlorhydrique. Ce processus est accéléré par le traitement thermique à 130°C.

II.2. Cellules solaires à base de DO302

Les cellules solaires à base de DO302 sont fabriquées de façon suivante: La structure « bulk-hétérojonction » se compose d'une couche DO302:PCBM. Les matériaux actifs sont solubilisés dans du THF avec concentration de 10 mg/ml. L'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 100 nm. Le dépôt de cette couche est réalisé dans la boîte à gant.

La réticulation est réalisée par l'exposition des films aux vapeurs d'acide chlorhydrique diluée (HCl:H₂O = 9: 1). La durée d'exposition est de 10 minutes.



(a)



(b)

Figure 77 : Montage expérimental pour la réticulation par la vapeur d'acide chlorhydrique. Image d'une cellule attaquée par l'acide Chlorhydrique.

Les films sont lavés par l'éthanol afin d'enlever les traces d'acide dans la couche. Vient ensuite le recuit thermique à 110°C, pendant 30 minutes à l'étuve. Toutes ces étapes sont réalisées en dehors de boîte à gants. Le dépôt de l'anode d'aluminium (100 nm) est quant à lui

réalisé dans la boîte à gants par évaporation sous vide, tout comme les caractérisations électriques I-V.

Les mesures des cellules exposées à HCl ne donnent pas de courant. Ce phénomène est dû à l'attaque de ITO par acide chlorhydrique. Pour les cellules dont la couche active n'a pas subi d'exposition aux vapeurs d'acide chlorhydrique, la tension de circuit ouvert est de 166 mV, le courant de court-circuit de 0.12 mA/cm², le facteur de forme de 0,28 et le rendement de n'est que de 0,0057% (*Figure 78*)

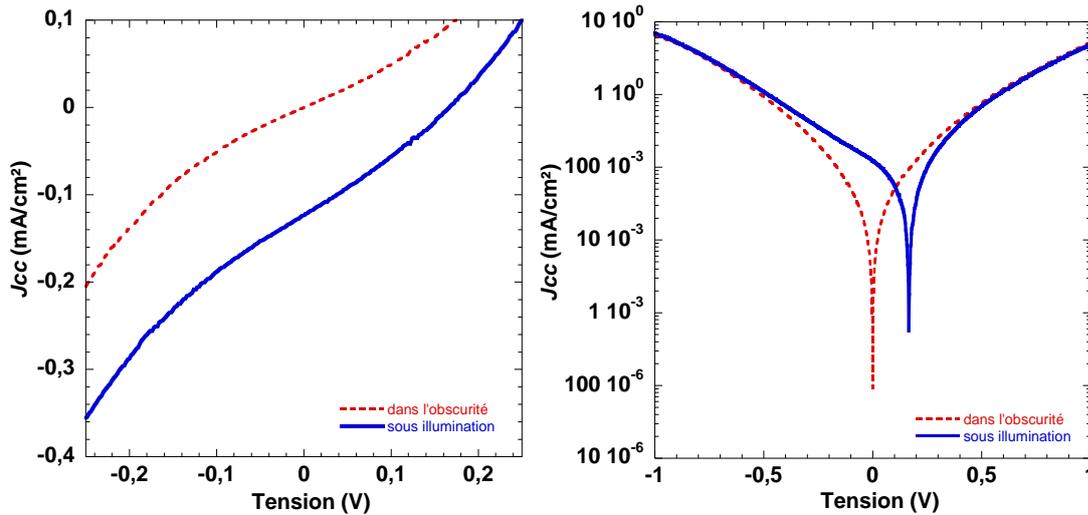


Figure 78 : Courbe caractéristique IV d'une cellule à base de DO302 : PCBM non-réticulée

Afin de contourner ce problème de dégradation de l'ITO, nous avons envisagé de remplacer cette électrode par de l'or (Au) qui est stable face à l'acide chlorhydrique. Dans cette partie, nous avons utilisé le composé DO311, qui correspond au même matériau mais dont le degré de régiorégularité est plus élevé que DO302 (95 % HT). La structure bicouche élaborée est la suivante: Verre/Au (30 nm)/ DO311 /C₆₀/Al. L'épaisseur de la couche de DO311 est de 60 nm. La couche de DO311 est ensuite traitée par la vapeur d'acide chlorhydrique, cette étape est toujours réalisée en dehors de la boîte à gants. Le C₆₀ est évaporé sous vide, dans l'évaporateur situé à l'intérieur de la boîte à gants. L'épaisseur de la couche de C₆₀ est de 30 nm. Une couche d'aluminium de 100 nm d'épaisseur est ensuite déposée au travers d'un pochoir. La *Figure 79* présente les courbes I-V dans l'obscurité et sous éclairage. Sous éclairage de 100 mW/cm², la cellule développe une tension en circuit ouvert élevée de 620 mV et une densité de courant en court-circuit de 0,043 mA/cm². Le facteur de forme n'est que de 0,247 et le rendement ne dépasse pas 0,007%.

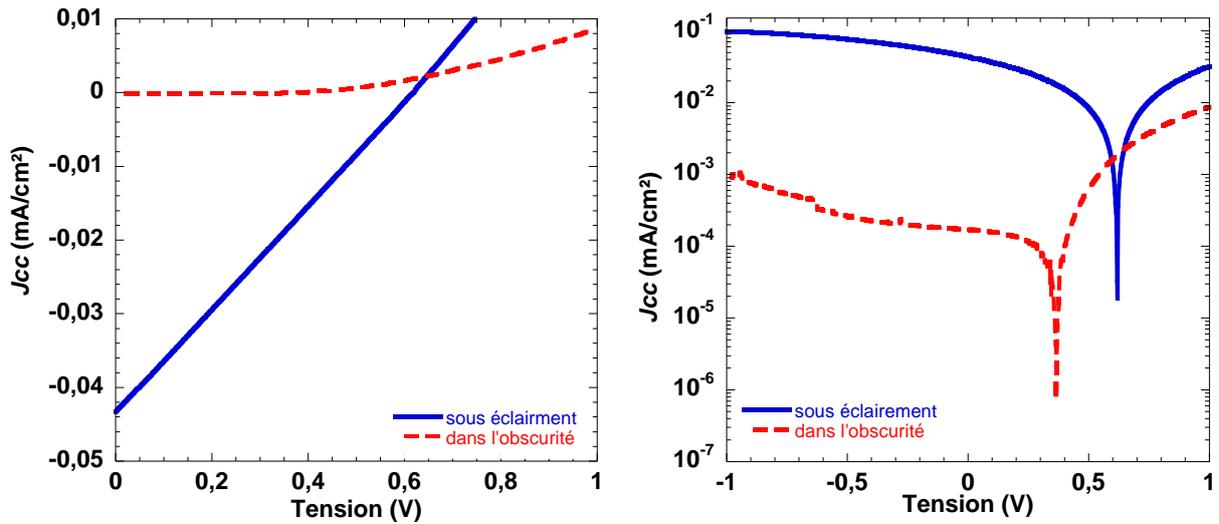


Figure 79 : Courbes $I(V)$ d'une cellule réticulée

Afin de comprendre l'obtention de performances aussi modestes avec des cellules à base de DO302 et DO311, nous avons réalisé des systèmes ternaires. Il s'agit d'un mélange P3HT : DO302 : PCBM. Les cellules de structure suivante sont élaborées : ITO/PEDOT : PSS/donneurs : accepteur/Al. Il faut noter que le rapport massique donneur accepteur est toujours fixé à 1 :1. Le traitement thermique est également porté à 175°C pendant 5 minutes. La Figure 80 montre l'évolution des performances photovoltaïques en fonction de la composition en DO302. Le rendement de conversion chute avec l'augmentation de la quantité de DO302 dans le mélange P3HT : PCBM. Ceci peut s'expliquer par la morphologie de la couche qui contient plus de phase amorphe résultant de la faible régiorégularité du polymère DO302. On peut supposer aussi que la présence de DO302 induit une ségrégation verticale des donneurs polymère et l'accepteur PCBM.

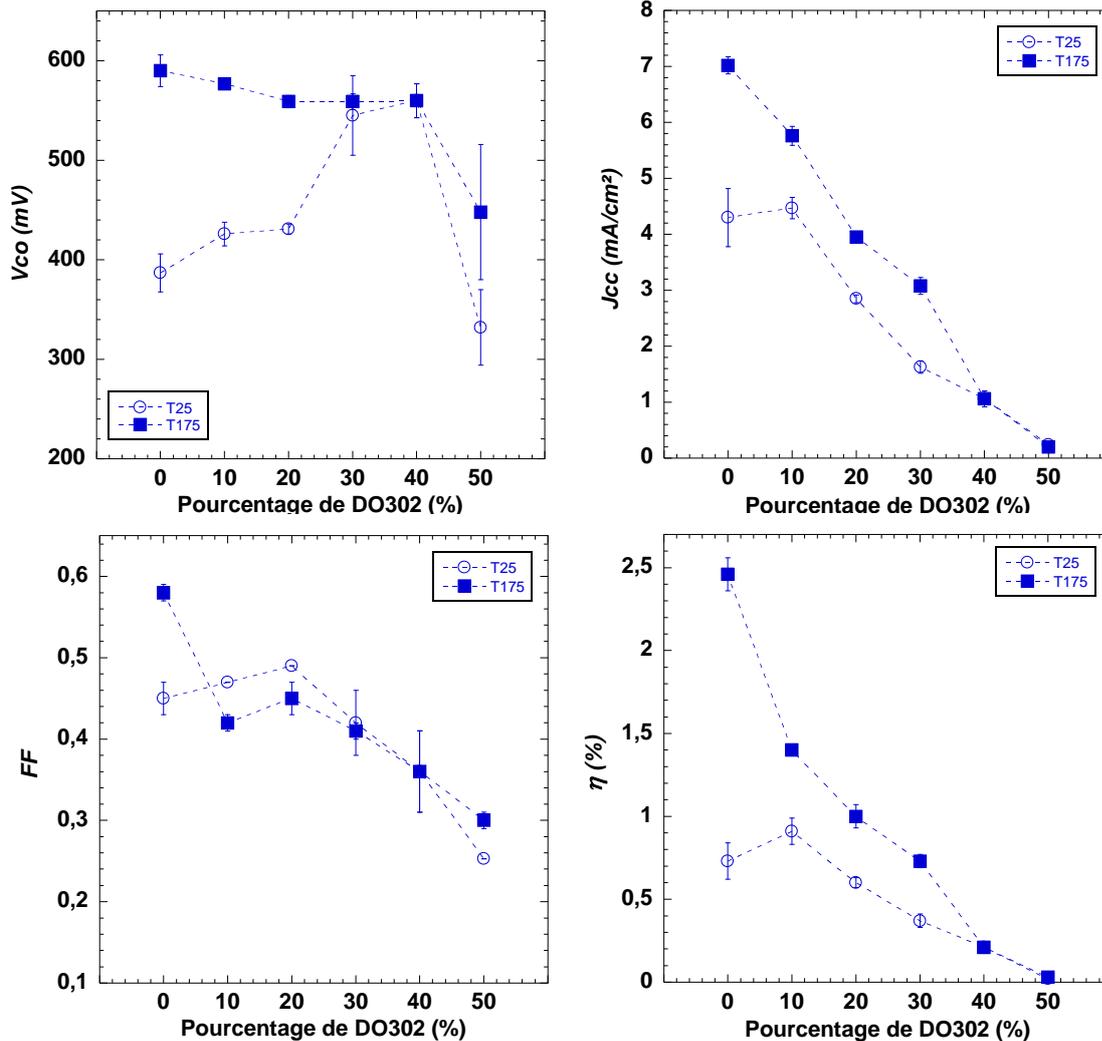


Figure 80 : Performances photovoltaïques des cellules solaires à base de P3HT : DO302 : PCBM. Avec et sans recuit thermique.

II.3. Conclusion

Nous avons montré que la molécule DO302 avec les groupements triéthoxysilane à l'extrémité de la chaîne latérale du polythiophène se réticule facilement par l'exposition à des vapeurs d'acide chlorhydrique. Ceci est démontré par les caractérisations IR, UV-visible. Les cellules solaires à base de ce polymère ont été élaborées. A cause de l'acidité du traitement, la réalisation des cellules conventionnelles à base de molécules réticulées n'est pas possible car l'ITO est attaqué par HCl. Même après des lavages abondants, il n'est pas possible d'éliminer les traces d'HCl dans la structure dont l'effet est la détérioration de la couche d'aluminium supérieure (voir photo *Figure 77*). L'utilisation d'une électrode en Au a alors été envisagée. Cependant, la plupart des composants étaient court-circuités et il a été difficile de montrer une

cellule avec un comportement photovoltaïque. Ceci est probablement dû à la rugosité importante de la couche d'Or évaporée.

Néanmoins, ces expériences nous informent sur un défaut structural de DO302 (ou DO311). La présence de groupements réticulables encombrant sur tous les motifs du polythiophène ne semble pas être une bonne idée pour obtenir de bonnes performances. L'empilement π - π est faible entre les chaînes de polymères et la cristallinité des couches est insuffisante pour une mobilité des charges suffisante. De même, la réticulation n'améliore pas l'empilement π - π dans ce cas présent. La prochaine molécule présentée est similaire à DO302 mais avec moins de fonctions réticulables.

III. Polymère silylé DO421

A partir des résultats concernant DO302, nous remarquons tout d'abord que ce polymère possède sur le spectre d'absorption un λ_{max} très faible (470 nm). Ceci est dû à l'encombrement stérique des groupements triéthoxysilane à l'extrémité de la chaîne latérale du polythiophène. Afin de diminuer cet effet négatif, le Dr. Olivier Dautel, et nous l'en remercions, a synthétisé un polythiophène portant moins de groupements triéthoxysilane. La structure de cette molécule est présentée Figure 81. Ce polymère est un copolymère présentant soit les fonctions réticulables siliées soit un hexyl comme dans le cas du P3HT modèle. Ce nouveau matériau sera noté DO421. Simultanément, et afin de mettre en évidence de manière rigoureuse l'effet de la réticulation, un P3HT a été préparé en utilisant les mêmes voies de synthèses. Ce dernier est nommé DO386 par la suite et possède une longueur de chaîne comparable à celle de DO421.

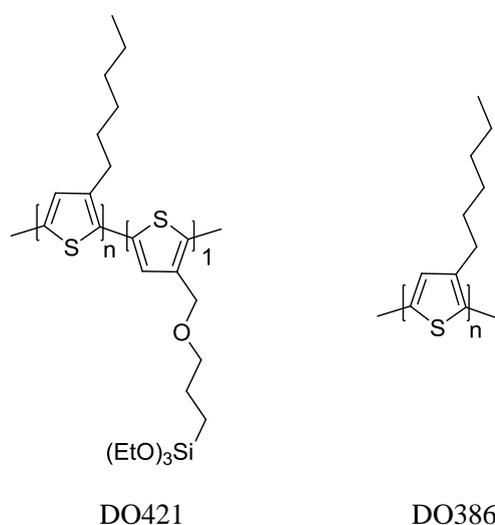


Figure 81 : Structure de DO421 et DO386

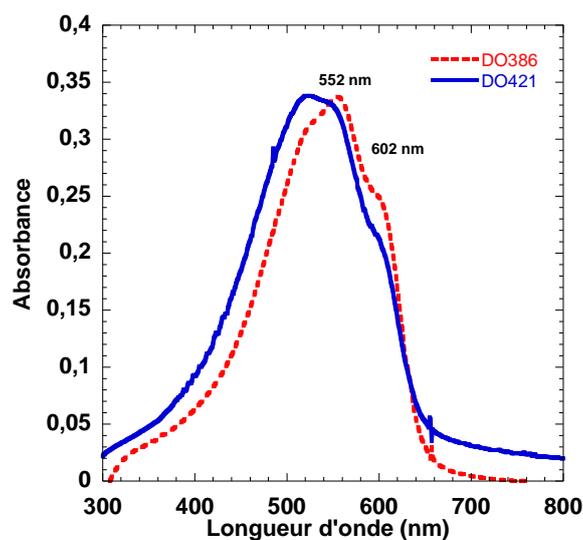


Figure 82 : Spectre UV-visible de DO421 en comparaison avec DO386

La Figure 82 présente les spectres d'absorption UV-visible du DO421 et DO386. Ces deux composés présentent une absorption dans la gamme de 400 à 650 nm. On constate que le pic vers 600 nm de DO421 est moins prononcé par rapport à celui du DO386. Cela veut dire que la présence du groupement triéthoxysilanes à l'extrémité de la chaîne latérale perturbe l'empilement pi-pi même si le pourcentage de chaîne portant ce groupe est faible. Cependant, les ressemblances de ces deux spectres nous font espérer que la modification de la chaîne ne change pas énormément la propriété électronique du polythiophène.

III.1. Mise en évidence de l'hydrolyse-polycondensation par FTIR

Dans le cas du DO302, l'acide chlorhydrique est utilisé pour catalyser l'hydrolyse-polycondensation. Cette méthode ne pouvant être utilisée pour la fabrication de cellules solaires sur ITO, une autre façon pour que la réticulation ait lieu, est d'utiliser une catalyse par TBAF (tetrabutyl ammonium fluoride). La procédure de réticulation est la suivante, une solution de DO421 (10 mg/ml) dans THF est chauffée à 40°C pour bien solubiliser le polymère. On ajoute ensuite 10 µL d'une solution de TBAF 1M (dans THF). Cette solution est chauffée ensuite à 70°C pendant 10 minutes et enfin refroidie à 40°C. Une solution de DO421 sans TBAF est également préparée pour référence. Les deux solutions sont déposées à la tournette avec les mêmes paramètres de dépôt. La Figure 83 montre que l'hydrolyse a bien eu lieu.

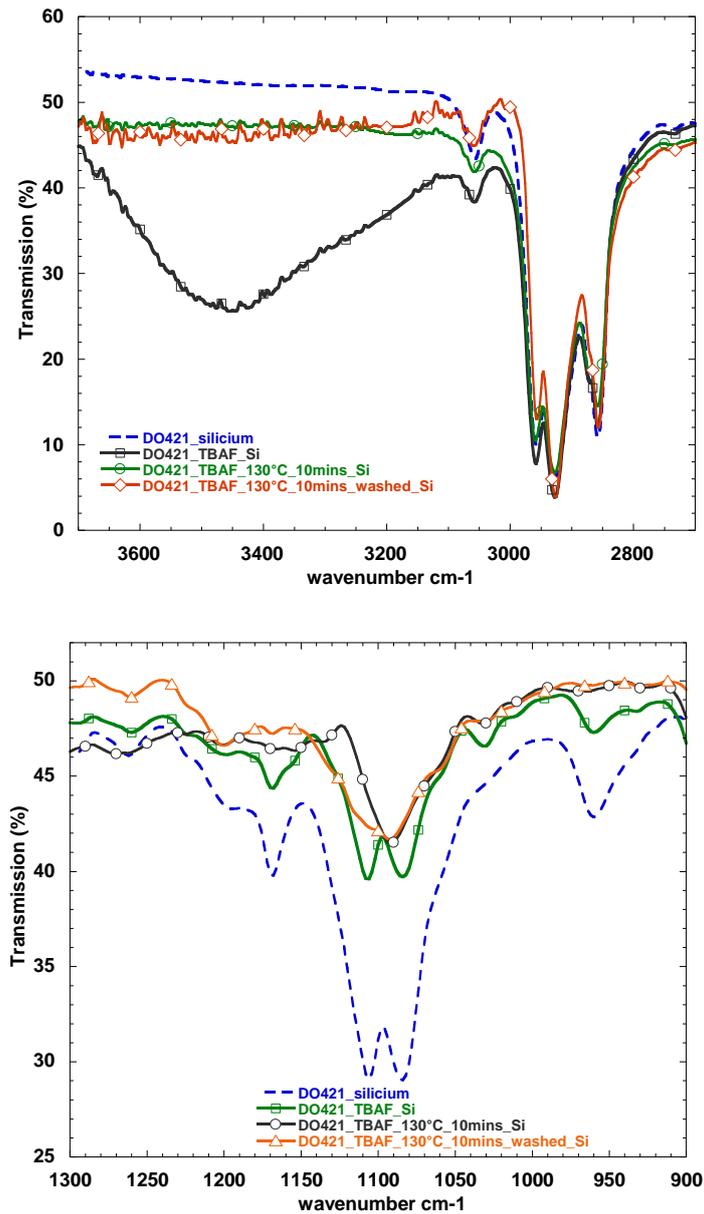


Figure 83 : Spectre IR du DO302 avec différents traitements.

III.2. Réticulation de DO421 : Absorption UV-visible

La Figure 84 présente les spectres UV-visible de DO421 et DO421_F (c'est à dire ayant subi le protocole de réticulation à base de TBAF) à l'état solide. Ces films sont préparés par la même procédure décrite dans le paragraphe précédent.

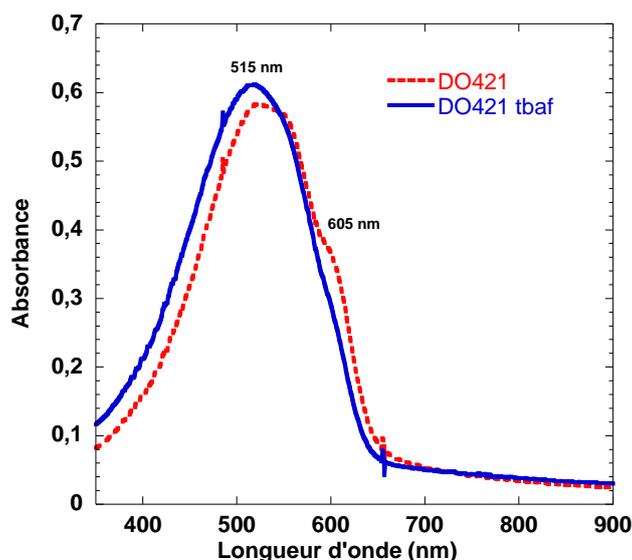


Figure 84 : Spectres UV-Visible de DO421 et DO421_F

Le spectre d'absorption du film DO421_F présente un maximum à 515 nm, ce qui constitue un léger décalage vers le bleu d'environ 5 nm par rapport à DO421. Plus important, l'épaulement vers 605 nm a quasiment disparu. Ce pic permettant de qualifier l'empilement entre les chaînes polymères nous amène à conclure que la présence de TBAF perturbe la cristallisation du polymère.

Afin de démontrer la stabilité de la couche réticulée, le film est lavé par CHCl_3 et THF après le recuit à 130°C

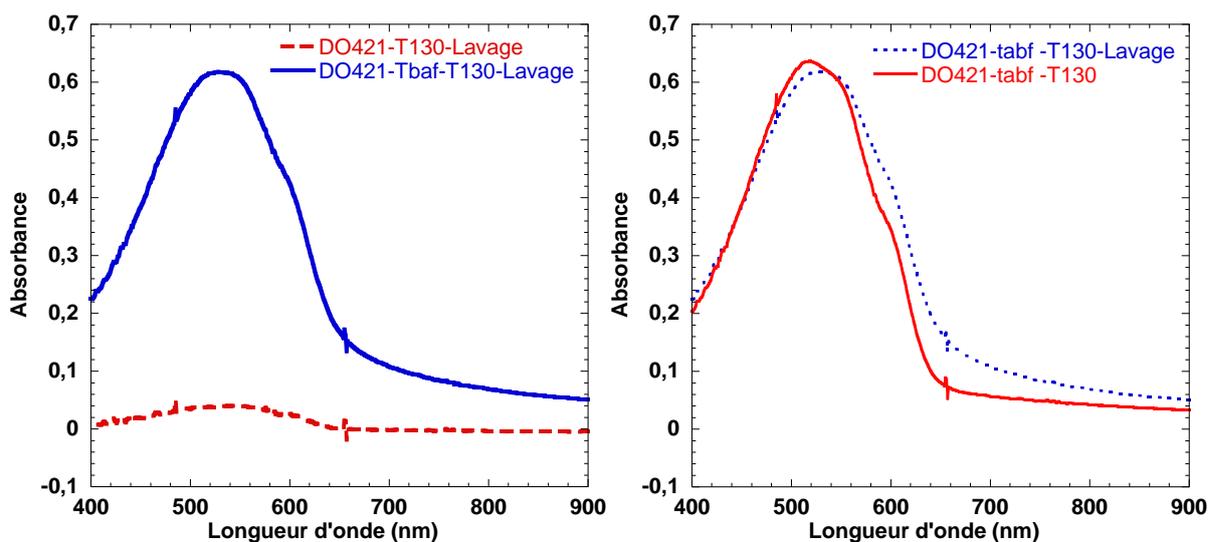


Figure 85 : Spectre UV-visibles de DO402 avec différents traitements, avant et après lavage

Le spectre (*Figure 85*) montre l'effet de TBAF sur les films de DO421. La chute de l'absorption du film non réticulé par TBAF signifie que ce film de polymère est soluble dans CHCl_3 et THF alors que le film DO421_F résiste bien aux lavages. Cette observation est la première preuve de la stabilisation des films par la réticulation par hydrolyse-condensation.

III.3. Analyse thermogravimétrique

Pour évaluer la stabilité de ce matériau avec et sans réticulation, des analyses thermogravimétriques ont été menées (ATG). Comme présenté sur la *Figure 86* DO421 présente 5% de perte de masse qui correspond à la masse de 3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ provenant de $\text{Si}(\text{OEt})_3$. Par contre, DO421_F semble plus stable thermiquement.

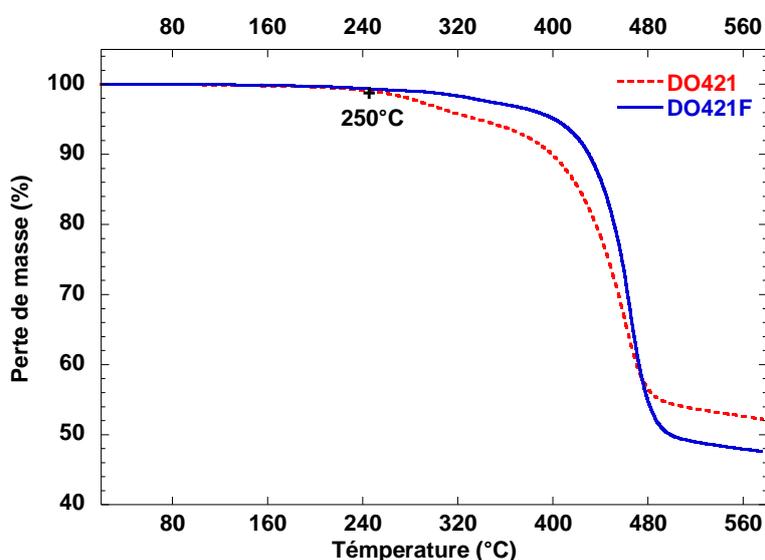


Figure 86 : Analyse thermogravimétrique de deux polymère DO421 et DO421_F

Pour conclure, le DO421 se réticule à l'aide de TBAF. Les caractérisations optiques ainsi l'ATG démontrent que la réticulation a bien eu lieu, le composé est plus stable une fois réticulé et celui-ci devient résistant aux solvants. Afin d'illustrer l'extraordinaire insolubilité de DO421_F, les photographies de la *Figure 87* montrent un morceau de DO421_F plongé dans du THF.

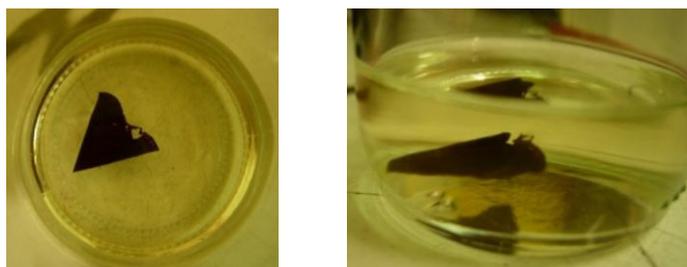


Figure 87 : Démonstration de la résistance d'une couche DO421 réticulé contre le solvant

III.4. Cellule solaire à base de DO421

III.4.1. Cellules DO421 : PCBM et DO421_F : PCBM

Avant de réaliser la réticulation, nous avons essayé d'optimiser les conditions de recuit thermique pour ce polymère. Comme nous l'avons vu au chapitre II, dans la partie consacrée à « l'effet de recuit thermique », la température de recuit optimale est dépendante du polymère. Pour cela, les cellules à base de DO421 : PCBM sont fabriquées avec la structure : ITO/PEDOT : PSS/DO421 : PCBM/Al. Ce mélange est solubilisé dans ODCB et le rapport massique est de 1 :1.

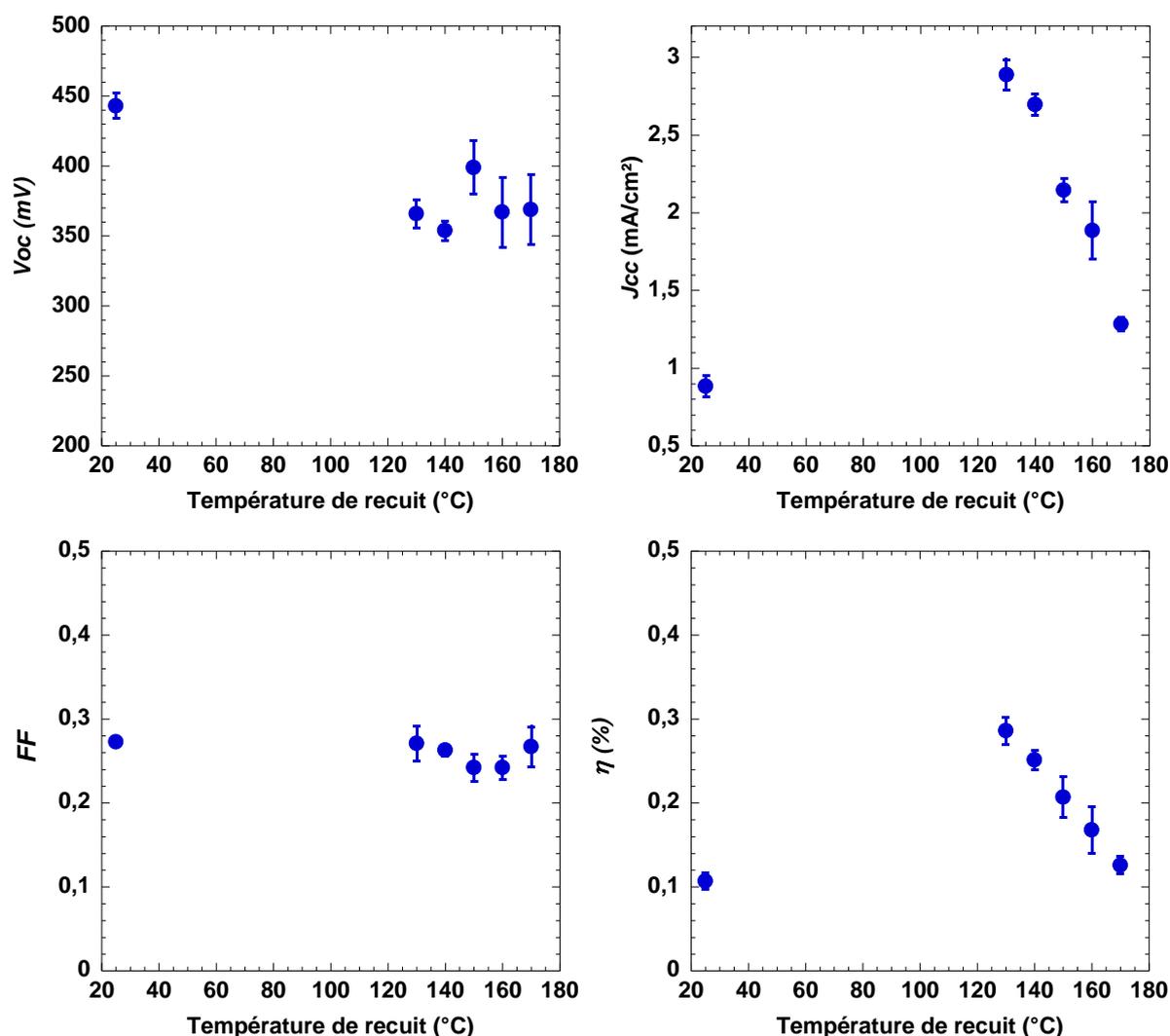


Figure 88 : Performances photovoltaïques du mélange DO421 : PCBM en fonction de la température de recuit.

La Figure 88 montre que des recuits de plus de 130°C abaissent les performances des cellules solaires. La dégradation de DO421 n'est pas possible car d'après l'ATG, ce polymère est stable jusqu'à 250°C. Mais rappelons-nous que ce polymère est mis en œuvre en combinaison

avec du PCBM. Le recuit à une température de plus de 130°C pourra conduire à la ségrégation de PCBM qui endommage les performances.

Nous avons ensuite réalisé des cellules à base de ce polymère en appliquant le procédé de réticulation. La préparation des cellules solaires est la suivante : la couche active consiste uniquement d'un mélange DO421 : PCBM (1 :1), la concentration est de 10 mg/ml. Cette solution est préparée à partir d'ODCB. La réticulation se fait par ajout de 10 µL de TBAF (1M). Cette solution est chauffée à 70°C et refroidie à 40°C. La couche active est déposée à la tournette dans la boîte à gants. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 150 nm. La couche est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'iso-propanol afin d'enlever les traces d'ammonium. L'électrode d'aluminium est ensuite évaporée sous vide. Les cellules sont recuites à 130°C pendant 10 minutes. D'abord, les cellules à base de DO421 : PCBM (sans ajout de TBAF) sont préparées. Ces cellules donnent une tension à circuit ouvert de 46 ± 2 mV, une densité de courant de $0,6 \pm 0,1$ mA/cm², le facteur de forme est de $0,25 \pm 0,01$ et donc un rendement de $0,007 \pm 0,001$ %. Ces performances sont très légèrement augmentées avec le recuit thermique à 130°C pendant 10 minutes. Cependant, ces performances sont excessivement faibles comparées à celles obtenues avec les cellules P3HT : PCBM usuelles. Ce faible rendement est notamment dû à la faible masse du polymère (3,257kg /mol). Par ailleurs, les cellules à base de DO421_F : PCBM ne donnent pas courant.

Il semble que l'ajout de TBAF soit néfaste aux propriétés photovoltaïques. Le TBAF a été ajouté à partir d'une solution mère dans le THF. Donc, deux explications sont possibles : la présence de TBAF ou l'effet de THF même si la quantité de ce solvant est très faible (10 µL dans 1 ml) est néfaste au comportement photovoltaïque. Afin d'éclaircir ce point, des cellules solaires à base de DO386 : PCBM sont préparées en ajoutant ou pas du TBAF ou du THF.

III.4.2. Ajout de THF dans le cas P3HT : PCBM

Dans une solution DO386 : PCBM sont ajoutés 10 µL de THF. Les performances photovoltaïques sont données dans *Tableau 16*

Tableau 16 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO386 : PCBM, avec et sans ajout de THF, avec et sans recuit thermique à 130°C

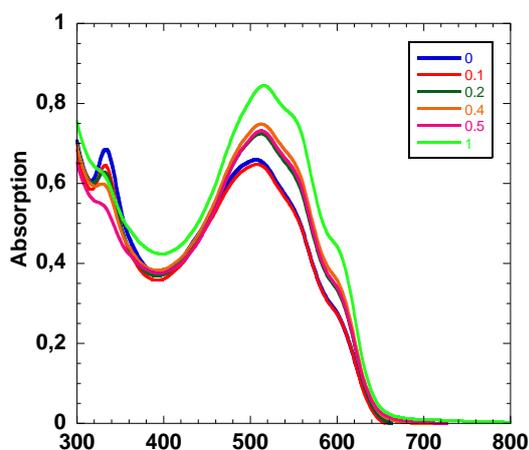
	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
DO386:PCBM-ODCB	419 ± 17	1.21 ± 0.18	0.39 ± 0.03	0.20 ± 0.04
DO386:PCBM-ODCB-THF	410 ± 26	1.44 ± 0.40	0.23 ± 0.07	0.23 ± 0.07
DO386:PCBM-ODCB-T130	381 ± 11	5.25 ± 0.20	0.44 ± 0.02	0.88 ± 0.09
DO386:PCBM-ODCB-THF-T130	364 ± 23	3.96 ± 0.20	0.41 ± 0.01	0.60 ± 0.09

On remarque que l'ajout d'une petite quantité de THF influence sensiblement les performances photovoltaïques. Les raisons sont probablement liées à la morphologie des couches qui est affectée. Cependant, l'ajout de THF dans ces proportions n'annihile pas l'effet photovoltaïque.

Une fois de plus, on remarquera que les cellules à base de DO386, i.e. un P3HT de faible masse molaire sont bien plus faibles que celles à base de P3HT commerciaux dont ma masse molaire est plus élevée.

III.4.3. Ajout de TBAF dans le cas P3HT : PCBM

Pour observer l'effet de TBAF sur les cellules solaires. Un lot de cellules a été fabriqué en variant la concentration de TBAF de 0,1 à 1 M dans la solution de P3HT : PCBM. Dans ce cas, le polymère P3HT utilisé est celui provenant de chez *Plextronics*. Le PCBM (*Solaris*) est mélangé avec ce polymère afin de donner une solution de P3HT : PCBM (1 : 1) dans ODCB. On observe d'abord l'effet de différentes concentrations de TBAF sur la morphologie de la couche active par absorption UV-visible.



[TBAF](M)	Épaisseur (nm)
0	130 ± 6
0,1	125 ± 6
0,2	133 ± 10
0,4	146 ± 10
0,5	140 ± 8
1	152 ± 7

Figure 89 : Spectres UV-visible des couches DO386 : PCBM avec différentes concentration de TBAF et épaisseurs des couches

Nous remarquons tout d'abord une augmentation au niveau d'intensité du pic d'absorption avec l'augmentation de la concentration de TBAF. À l'œil, la solution P3HT : PCBM devient plus visqueuse quand la quantité de TBAF ajoutée est plus importante. Nous observons également que la zone spectrale située entre 300 et 400 nm, correspondant à la signature du PCBM est affectée. Plus la quantité de TBAF est grande, plus l'intensité à 333 nm diminue. Pourtant, la zone de 400 nm à 600 nm, correspondant à la signature du P3HT, ne présente pas de changement de forme notable. Ceci impliquerait que même une concentration élevée de TBAF ne perturbe pas la cristallisation du polymère. Par ailleurs, nous remarquons que le pic

à 333 nm, du PCBM, diminue avec une concentration de TBAF plus élevée. La présence de TBAF a donc clairement un effet sur les molécules de PCBM plutôt que sur le P3HT.

Nous pensons qu'avec la présence de TBAF, des précipités entre TBAF et PCBM sont formés. Une complexation des molécules de PCBM s'agglomèrent en d'énormes agrégats, et ceci sans perturber la cristallisation du P3HT. Cette complexation a été confirmée par des observations de solution de PCBM (seul dans ODCB) auxquelles on ajoute du TBAF. Nous observons alors un net changement de couleur *Figure 90* (du rouge translucide au gris opaque) attestant d'une précipitation des fullerènes.



Figure 90 : Solution de PCBM (à gauche) et PCBM+TBAF (1 M) (à droite) dans ODCB

Les cellules à base de mélanges de P3HT : PCBM préparées avec différentes concentrations de TBAF ne donnent pas d'effet photovoltaïque (courants de fuite trop élevés). La cristallisation des molécules de PCBM induites par la présence du TBAF a un effet désastreux sur les performances des cellules en modifiant les couches au point de créer des courts-circuits au travers de celles-ci.

Pour aller plus loin, nous nous sommes interrogés sur l'origine de ce problème. A savoir si dans le TBAF, l'origine des problèmes provient des cations TBA^+ ou des anions F^- ? Pour ce faire, nous avons fabriqué des cellules à base de P3HT : PCBM avec un ajout de TBABr au lieu de TBAF. Les cellules sont préparées avec la même procédure que précédemment.

Avec ajout de TBABr, les cellules ont bien un comportement photovoltaïque. Cependant, comme nous le montrons dans le *Tableau 17*, la présence du TBABr réduit considérablement les rendements. Les performances chutent avec des concentrations élevées. Avec une concentration de 1M, l'effet photovoltaïque n'est plus observé. Nous remarquons à ce stade que les cellules solaires à base de P3HT : PCBM, fabriqués avec TBAF ne donnent pas l'effet

photovoltaïque. En conclusion, l'effet est imputé à la présence d'anions F^- plutôt qu'aux cations TBA^+ .

Tableau 17 : Influence de TBABr sur les performances photovoltaïque à base de P3HT : PCBM

[TBABr] (M)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
0	455 ± 18	2.77 ± 0.23	0.38 ± 0.20	0.48 ± 0.03
0.01	404 ± 20	2.42 ± 0.26	0.27 ± 0.03	0.27 ± 0.06
0.10	317 ± 21	2.78 ± 1.07	0.26 ± 0.04	0.23 ± 0.11
0.20	265 ± 63	0.92 ± 0.40	0.22 ± 0.01	0.06 ± 0.03
0.40	215 ± 66	0.53 ± 0.26	0.29 ± 0.02	0.03 ± 0.02
0.50	175 ± 58	0.24 ± 0.19	0.23 ± 0.01	0.01 ± 0.01
1.00	Pas de l'effet photovoltaïque			

III.4.4. Conclusion

La réticulation de DO421 avec TBAF est mise en évidence. Pourtant, les cellules solaires à base de DO421 : PCBM réticulées ne donne pas d'effet photovoltaïque. L'influence de TBAF et TBABr sur le système P3HT : PCBM (commercial) montre que TBAF n'est probablement pas un additif utilisable dans les cellules solaires photovoltaïques organiques. A ce stade, la réticulation est encore un vaste champ d'études. A posteriori, les études présentées ici montrent que certaines voies de réticulations comme les procédés sol-gel, ne sont pas adaptées à l'application photovoltaïque. D'autres voies de réticulation, par irradiation UV ou par chauffage par exemples semblent plus appropriées.

IV. Molécule DO266

DO266 est un dérivé du pérylènediimide avec deux groupements silanes dont la structure est présentée à la *Figure 91*.

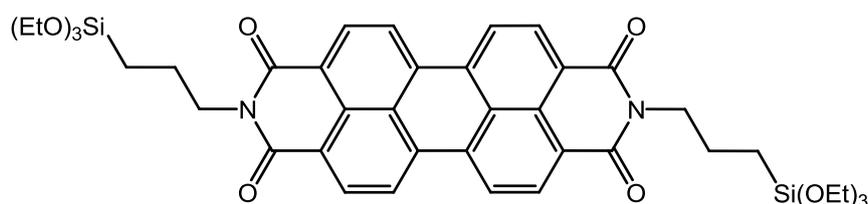


Figure 91 : Structure chimique de DO266

La réticulation de cette molécules est réalisée par une exposition à des vapeurs d'acide chlorhydrique. La *Figure 92* montre les spectres d'absorption et d'émission de films de

DO266. Nous observons un léger décalage vers le rouge du spectre de DO266-H (DO266 ayant subi le traitement acide) par rapport à DO266. De même l'émission se décale vers le rouge. L'association de ces deux phénomènes démontre que l'agrégat de DO266 passe de type J au type H. Cela démontre que la réticulation a eu bien lieu.

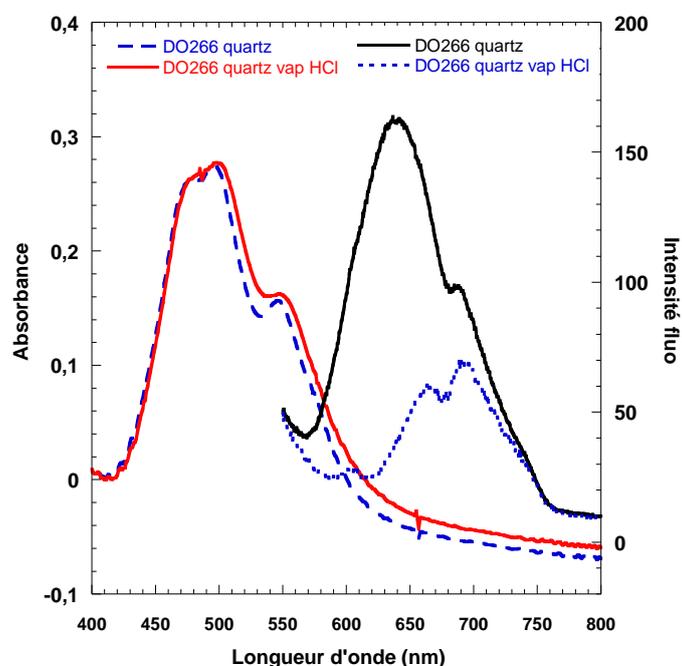


Figure 92 : Spectre d'absorption UV-visible et de fluorescence du DO266 avant et après la réticulation

La réticulation de DO266 est représentée par un schéma à la Figure 93

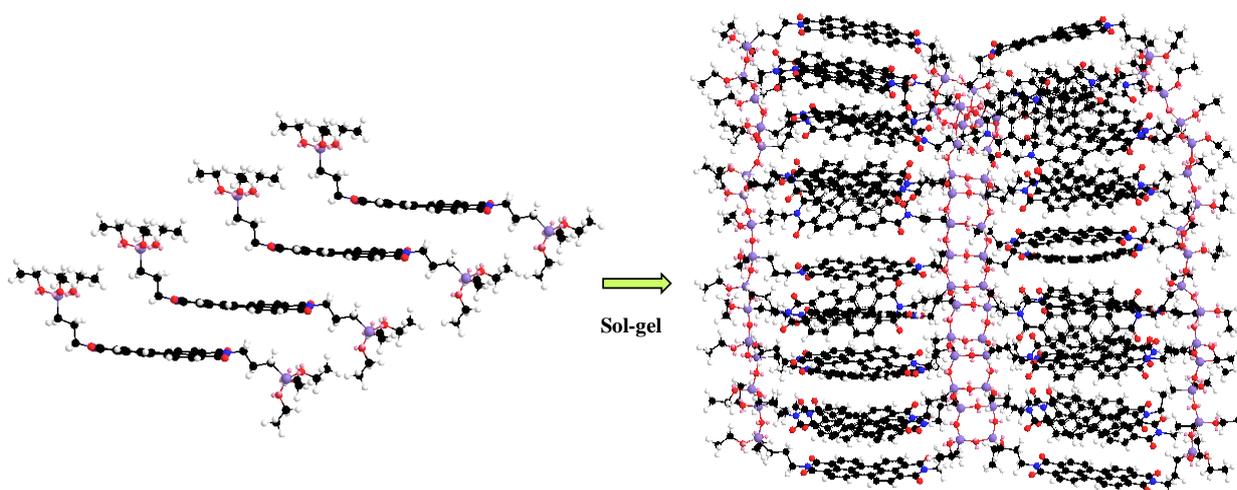


Figure 93 : Représentation schématique de la réticulation de DO266 par sol-gel

Les cellules à base de cette molécule sont élaborées. Nous avons opté pour deux structures : une qui est monocouche ITO/PEDOT : PSS/DO266/LiF/Al, et l'autre bicouche ITO/PEDOT : PSS/CuPc/DO266/LiF/Al. Dans cette partie, DO266 et CuPc sont évaporés sous vide avec une vitesse de dépôt de 10 \AA par minutes.

Avec la structure simple, ITO/PEDOT : PSS/DO266 (30 nm)/LiF/Al, la cellule délivre un rendement très faible, de l'ordre de $1,42 \cdot 10^{-3} \%$. Ceci est normal car la cellule se compose d'une seule couche à base d'un matériau accepteur.

La réticulation est réalisée par la méthode sol-gel en exposant la couche DO266 à des vapeurs d'acide chlorhydrique. Comme nous avons montré *Figure 77*, les cellules sont abîmées à cause de forte acidité de HCl. Par conséquent, là aussi, aucune cellule ne fonctionne.

V. Autres molécules « réticulables » étudiées

En plus des deux molécules présentées précédemment, nous avons envisagé d'autres molécules potentiellement réticulables dont les structures chimiques sont présentées ci-dessous.

Dans cette partie, nous avons utilisé des substrats d'ITO (Merck) et du PEDOT : PSS provenant de H.C. Starck. Dans le cas où les cellules sont élaborées avec le polymère, nous avons choisi de l'ODCB comme solvant. Dans le cas où la couche active se compose d'un mélange de polymère, le rapport massique est respecté à 1 :1.

V.1. Polymère DO288

La réticulation peut être réalisée par l'irradiation d'UV. Dans ce cas là, une nouvelle molécule à base de polythiophène est testée : le DO288. La structure chimique de cette molécule est présentée *Figure 94*. Ici le processus de réticulation est celui discuté précédemment en *Figure 67*. Wang *et al.*⁴²² ont réalisé la réticulation des monomères d'acide 5,7-dodecadiyndioic par irradiation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 10 minutes). A partir de ce résultat, nous pensons que notre polymère pourrait se réticuler de la même façon et donner le produit final comme montré par la modélisation ci-dessous.

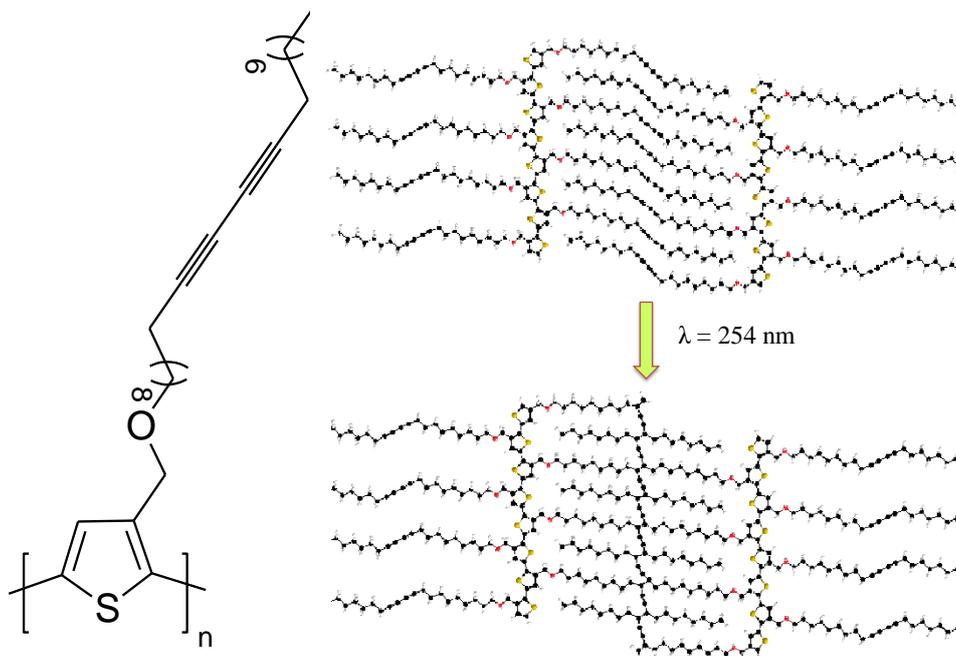


Figure 94 : Structure de DO288 (à gauche) ; Représentation schématique de la réticulation de DO288 (à droite)

Tout d'abord, la réticulation a été réalisée sur les lames ITO/PEDOT : PSS/DO288 : PCBM par une lampe UV ($\lambda = 254$ nm) (Ficher bioblock scientifique). La durée d'exposition varie de 30 minutes à 20 heures. Cette procédure a été effectuée sous atmosphère contrôlée dans la boîte à gants. Les cellules sont complétées par une couche mince de LiF (1nm) et une couche d'Al (100 nm). Nous avons donc la cellule avec la structure ITO/PEDOT : PSS/DO288 (30 nm)/C₆₀ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Le rendement photovoltaïque de ces cellules est donné Figure 96.

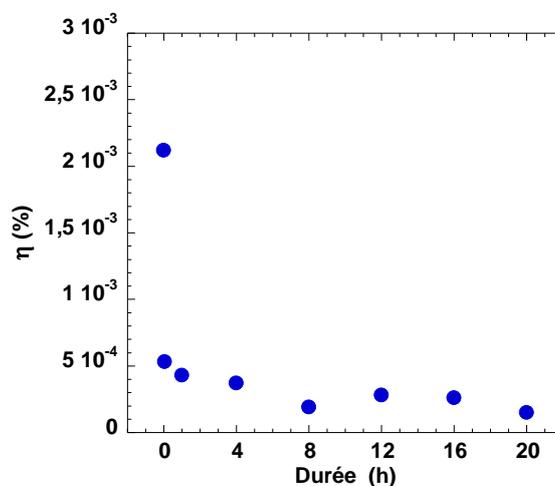


Figure 95 : Rendements photovoltaïques des cellules ITO/PEDOT : PSS/DO288 : PCBM/LiF/Al

Apparemment, l'exposition des couches DO288 sous UV fait diminuer les rendements. Etant donné la longueur d'onde utilisée pour la réticulation (254 nm) il est tout à fait envisageable que les photons UV endommagent le PCBM et/ou le cœur conjugué du polythiophène. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé les cellules solaire en adoptant la structure bicouche suivante : ITO/PEDOT : PSS/DO288 (30nm)/C₆₀ (30 nm)/LiF (1nm)/Al (100nm). Une couche de C₆₀ est évaporée sous vide par-dessus. L'irradiation par UV est réalisée de même façon comme dans le cas des couches à base de mélange. Le rendement photovoltaïque de ces cellules est donné *Figure 96*.

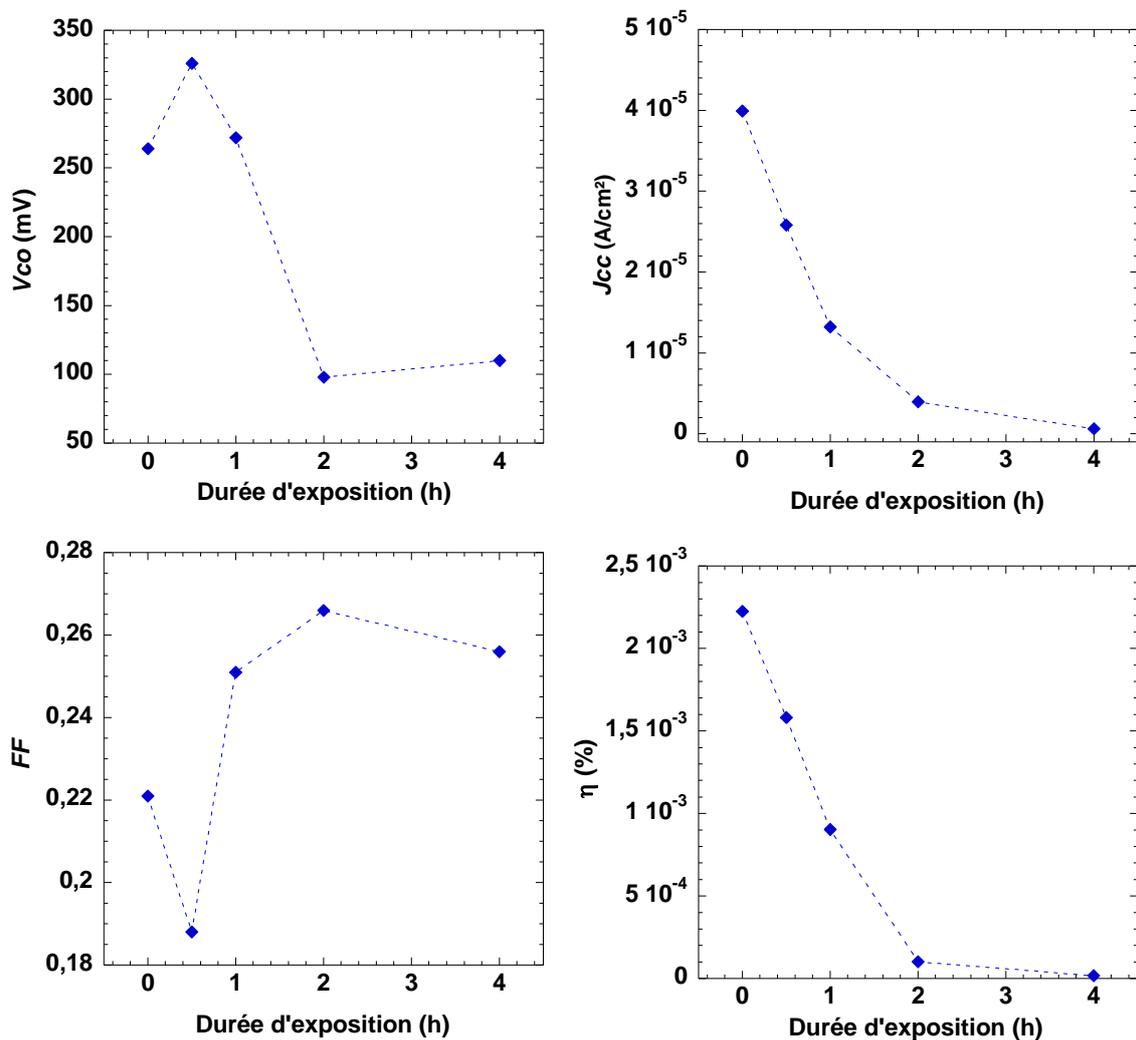


Figure 96 : Rendements photovoltaïques des cellules ITO/PEDOT : PSS/DO288 /C₆₀/LiF/Al

L'exposition des couches de DO288 sous UV fait effectivement diminuer les rendements. On suppose maintenant que cette irradiation pourrait dégrader les zones conjuguées du polythiophène. Cet endommagement devient plus prononcé avec l'augmentation de la durée d'exposition, donc de la dose reçue. De plus, à ce stade, nous avons pu montrer une

dégradation induite pas l'irradiation UV mais nous n'avons pas réussi à avoir de preuves expérimentales de la réticulation.

Dans ces deux cas, les rendements photovoltaïques ne dépassent jamais $3.10^{-3}\%$ même sans irradiation UV. Cette très faible valeur est partiellement due à la chaîne latérale de polythiophène portant plus de 20 carbones^{280,442}. Une fois de plus la fonctionnalisation de tous les motifs de thiophène n'est là encore pas une bonne stratégie.

V.2. Polymère DO326

DO326 est un polythiophène avec un groupement vinyle à l'extrémité de la chaîne latérale. La structure est présentée à la *Figure 97*. Nous avons évalué deux différents polythiophènes : l'un régiorégulier à 90% et l'autre moins régulier avec seulement 57% de régiorégularité.

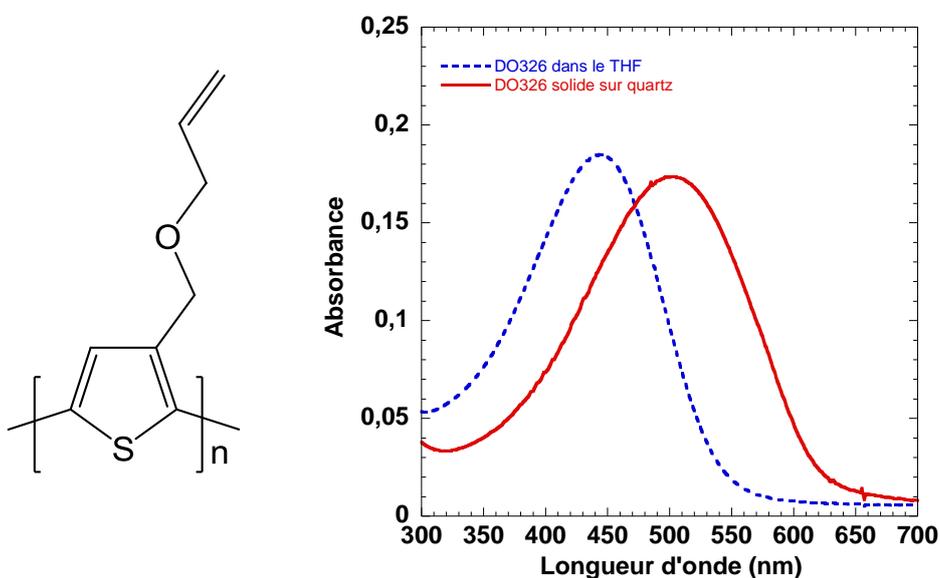


Figure 97 : Structure de DO326 et Spectre d'absorption du DO326 (90 % HT)

La *Figure 97* montre le spectre d'absorption de DO326 (90 % HT). Ce spectre a une forme similaire à celui du polythiophène régiorégulier mais présente également le décalage vers le bleu. Ceci est dû à sa faible régiorégularité et également à l'oxygène situé sur la chaîne latérale.

Les cellules de structure ITO/PEDOT : PSS/DO326 (90 % HT):PCBM/Al sont préparées. Le mélange est préparé à partir d'ODCB, le rapport massique est de 1:1. Les cellules sont traitées thermiquement de 100 à 175°C pendant 5 minutes. La *Figure 98* montre que le meilleur rendement est obtenu avec le recuit à 100°C, dans la gamme de température étudiée. Encore une fois, ceci confirme que la température de recuit optimal dépend du polymère étudié.

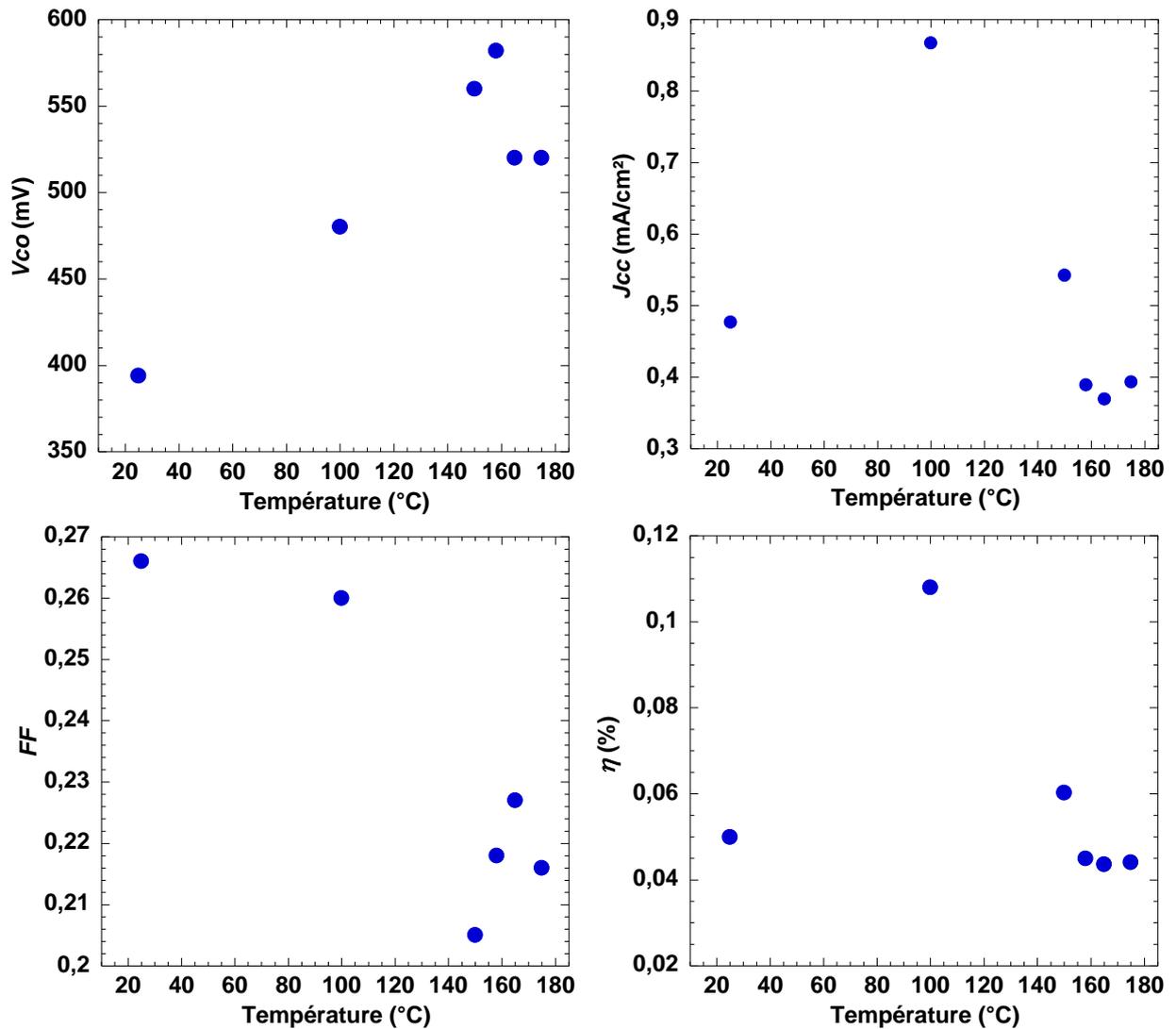


Figure 98 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO326 (90%HT) : PCBM

Nous avons ensuite étudié un autre polymère, le DO326, qualifié non-régiorégulier (57 % HT). Pour comparer ces deux polymères, nous avons opté pour le même protocole expérimental en termes de solvant et de rapport massique. Nous avons adopté la condition optimale trouvée ci-dessus pour le recuit thermique. Les performances photovoltaïques sont rassemblées *Figure 99*

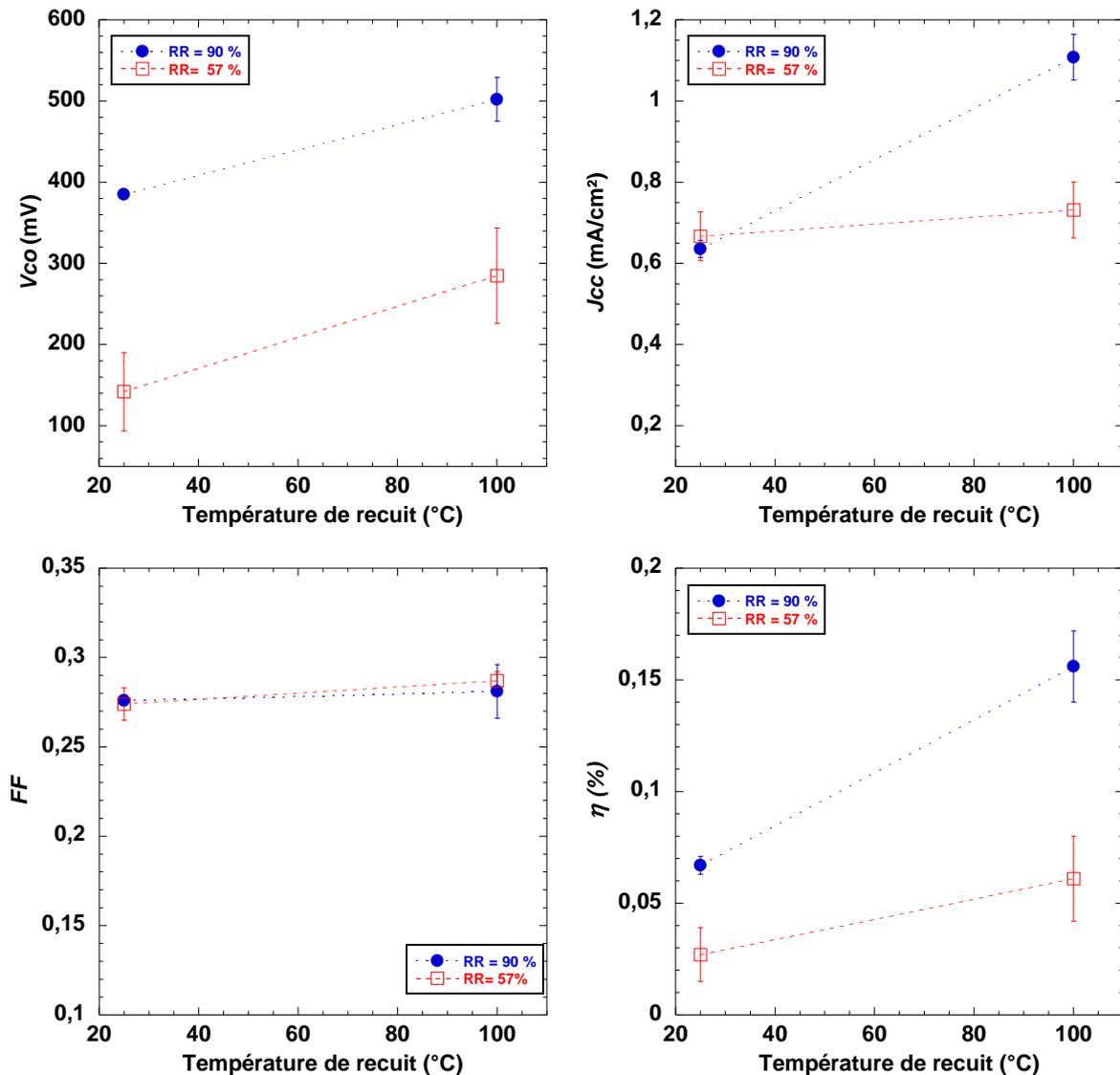


Figure 99 : Performances photovoltaïques des cellules à base de DO326

Comme nous l'avons montré au cours du chapitre 2, la régiorégularité de P3HT est un paramètre important qui affecte la morphologie cristalline et par conséquent les performances photovoltaïques. Dans le cas du DO326, le degré de régiorégularité plus élevé donne de meilleures performances. On remarque que ce rendement est faible par rapport à l'état d'art des cellules solaires. Ceci est probablement dû à la faible masse molaire de ce polymère (4 kg/mol) ne permettant pas d'obtenir de meilleurs rendements.

Nous n'avons pas réussi à investiguer les potentialités réticulables des fonctions C=C sur les chaînes latérales de ces polymères. Toutefois, ce type de réticulation pourrait être induit par irradiation UV ou par traitement thermique.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé plusieurs molécules réticulables ou potentiellement réticulables. Ces matériaux portent des groupements réticulables différents. La méthodologie est donc différente. Le Dr. Olivier Dautel (Montpellier) a synthétisé deux types de produits. Une première famille dont la réticulation est réalisée par la méthode sol-gel grâce à des groupements de *triéthoxysilane*. La deuxième famille de matériau porte des groupements photo-réticulables.

Les synthèses d'Olivier Dautel ont permis de diversifier les molécules. Nous avons disposé non seulement d'un pérylène DO266 mais aussi de polymères (DO302, DO421) dérivés du polythiophène. Toutes ces molécules portent les groupements de *triéthoxysilanes* qui se condensent via la méthode sol-gel. Cette méthode est réalisée par l'exposition de l'échantillon à des vapeurs d'acide chlorhydrique ou par ajout de TBAF. La première façon n'est pas applicable dans le contexte des cellules solaires car il faut tenir compte des électrodes (DO266 et DO302). La deuxième méthode n'abîme pas les cellules au niveau des électrodes mais conduit à la modification défavorable de la morphologie et à des interactions néfastes entre PCBM et TBAF. La réticulation réalisée par irradiation UV de la molécule DO288, grâce aux groupements diacétylène a permis d'obtenir des résultats sur les performances photovoltaïques qui démontrent l'effet négatif de l'irradiation UV. Nous supposons que cette méthode endommage le cœur conjugué du polymère.

Ce travail a permis de dégrossir un sujet qui est prometteur à en croire les articles qui apparaissent tout récemment dans la littérature. Cette voie d'amélioration des matériaux et des cellules photovoltaïques est donc à approfondir dans l'avenir.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'acquérir les connaissances et le savoir-faire pour élaborer les cellules photovoltaïques organiques au laboratoire IMS avec des performances très proches de l'état de l'art.

Nous avons dans un premier temps essayé de faire une revue assez générale sur les cellules solaires organiques. Nous avons rappelé la position des cellules photovoltaïques organiques par rapport aux autres technologies existantes comme les cellules en silicium, les cellules multi-jonctions... Nous avons détaillé le principe de fonctionnement d'une cellule à base de matériaux organiques. Cette partie est également complétée par une description d'un panorama des architectures reportées pour ces composants dans la littérature.

La suite de notre travail a consisté à mettre au point la procédure de fabrication d'une cellule solaire organique. Cette partie a porté sur des cellules à réseau interpénétré P3HT : PCBM. L'étude bibliographique est menée en parallèle avec les expériences. Au cours des dix dernières années, les études portées sur ce système n'ont pas cessé. Les rendements répertoriés sont très variables entre les laboratoires même parfois au sein d'une même équipe. Cela est dû à la nature précise des matériaux de base et aux conditions expérimentales. Nous avons choisi ce système afin de valider notre protocole expérimental car nous disposions d'une littérature abondante. Au cours de cette partie, nous avons utilisé différentes sources de matériau, P3HT (Aldrich, Rieke, Plextronics) et PCBM (ADS, Solenne, Solaris). Le film de PEDOT : PSS ainsi que la couche active sont déposés à la tournette. Cette méthode, simple à utiliser, consiste à déposer le polymère par centrifugation. De plus, cette méthode permet de contrôler de l'épaisseur de la couche P3HT : PCBM en variant la concentration du polymère, la vitesse d'accélération ainsi que la masse molaire du polymère. Une autre façon pour varier l'épaisseur des couches actives est de changer les solvants. Au cours de notre expérience, le rapport massique a toujours «1 : 1». La structure basique élaborée est : ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Anode. L'anode d'aluminium ou calcium est évaporée sous vide.

Nous avons commencé les expériences en étudiant l'effet de l'environnement de pesage des produits. Ceux-ci sont pesés dans deux environnements différents : dans la boîte à gants et à l'air. Étrangement, nous avons obtenu de meilleures performances avec les cellules préparées avec les produits pesés à l'air. Ce résultat important confirme que les produits dont dispose

notre laboratoire peuvent être pesés à l'air. Ceci nous permis de poursuivre toutes les études menées avec cette étape réalisée à l'aire. De cette façon, nous avons pu éviter tous les problèmes liés à la présence d'électricité statique dans la boite à gants et la perte de produit à cause de leur volatilité. Ensuite, une étude a montré qu'il était éventuellement possible de déposer les couches actives à l'air. Cependant, il reste tout de même préférable de déposer la couche de P3HT : PCBM sous atmosphère inerte. Le recuit thermique a été longuement étudié. C'est la méthode la plus usitée pour créer une hétérojonction en volume dans la bonne géométrie. Nous avons montré que la température optimale ne dépendait pas de l'épaisseur de la couche active mais plutôt des propriétés intrinsèques du polymère, notamment de la masse molaire. De même, nous avons démontré que cette température change en fonction du solvant utilisé.

Le choix du solvant est largement étudié pour les systèmes à base de PPV et P3HT. Néanmoins, nous avons menés notre propre étude sur des cellules ayant la même épaisseur. Nous disposons pour cette partie de 6 solvants qui diffèrent principalement par leur température d'ébullition : chloroforme, toluène, chlorobenzène, orthodichlorobenzène, tétrahyronaphtalène et 1,2,4-trichlorobenzène. Les résultats montrent tout d'abord qu'il existe une gamme de solvants qui peut être utilisée pour ce système. Ensuite, le choix de solvant est un moyen pour modifier la morphologie de la couche active. L'effet de solvant est très net quand aucun traitement thermique n'est appliqué, avec une réelle amélioration des performances pour les solvants à haut point d'ébullition. Le séchage lent permet alors de favoriser la séparation de phase entre le P3HT et le PCBM. Notons qu'à la suite d'un recuit thermique les rendements sont comparables quel que soit le solvant utilisé.

La dernière partie du chapitre 2 est consacrée à évaluer différentes formulations de PEDOT : PSS. Nous avons obtenu 3,9% avec le PEDOT : PSS qualifié « *High Conductivity* » de chez *Aldrich*. Ce rendement est obtenu avec la cellule dont la structure est ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/Al. Ces cellules ont été traitées thermiquement à 120°C pendant 20 minutes. Une étude sur l'effet de recuit de PEDOT : PSS est mené afin de comprendre pourquoi cette température optimale est moins élevée qu'usuellement. Nous avons identifié que cette température ne peut pas endommager la couche active ni l'anode d'aluminium en regardant les résultats avec des autres formulations de PEDOT. Nous avons enfin démontré que, sur ces cellules solaires, le PEDOT : PSS qualifié « *high conductivity* » se dégrade à une température supérieure à 120°C. Deux méthodes sont appliquées afin de tenir compte de ce travers. La première consiste d'utiliser le calcium comme électrode supérieure. La deuxième

consiste à utiliser du LiF. Ces deux tentatives montrent une amélioration nette lorsque les cellules ne subissent aucun traitement thermique. On constate par contre, une chute du rendement quand ces cellules sont traitées à 120°C pendant 20 minutes. Dans le cas de l'électrode de calcium, on suppose que le recuit induit la dégradation de cette électrode. Dans le cas où LiF est intercalé entre la couche active et l'aluminium, la diffusion de Li au sein de matériaux active est probablement cause de défaillance des dispositifs.

Le travail présenté dans le dernier chapitre de ce manuscrit concerne la réalisation des cellules solaires à base de matériaux substitués avec de groupements réticulables. Tous les matériaux utilisés dans cette partie sont synthétisés par le Dr. Olivier J. Dautel. Ces produits sont des dérivés du polythiophène et un dérivé du pérylène. Ils portent des groupements chimiques capables de réticuler. Il s'agit par exemple de groupements silanes (DO266, DO302, DO421) qui se condensent via méthode sol-gel. Un polythiophène portant le groupement di-acétylène est également abordé. Les caractérisations optiques, thermogravimétriques et mécaniques démontrent que la réticulation a bien lieu dans le cas des matériaux silylés. La polycondensation est réalisée en exposant les couches actives à des vapeurs d'acide chlorhydrique ou en ajoutant du TBAF. Nous avons fabriqué des cellules solaires à base de ces matériaux. Malheureusement, à cause de la forte acidité de HCl, la cellule est détruite complètement par attaque de la couche d'ITO. Ainsi, nous avons opté ensuite pour une méthode sol-gel assistée par TBAF. Les cellules solaires préparées avec ce polymère réticulé ne donnent pas l'effet photovoltaïque escompté. Dans tous les cas, l'introduction du troisième composant TBAF influe négativement sur les performances des cellules à cause d'une probable complexation des fullerènes par le TBAF. Dans ce contexte, l'idée est alors d'utiliser une autre méthode afin de réaliser la réticulation sans ajouter d'espèces étrangères, par exemple par irradiation UV. Là encore, les résultats obtenus ne démontrent pas les améliorations attendues. Ce sujet des semiconducteurs organiques réticulables reste ouvert et prometteur à en croire la récente littérature émergente à ce sujet. Les travaux présentés ici serviront pour définir les prochaines molécules cibles.

Abréviations

AIE	Agence I nternationale de l' E nergie
ADEME	Agence de l' E nvironnement et de la M îtrise de l' E nergie
NREL	N ational R enewable E nergy L aboratory
EPFL	E cole P olytechnique F édérale de L ausanne
UCSB	U niversity of C alifornia, S anta B arbara
ASTM	A merican S ociety for T esting M aterials
AM	Air m ass
E_F	Niveau de Fermi
E_{ph}	E nergie du p hoton
E_g	Bande interdite ou band gap
<i>HOMO</i>	H ighest O ccupied M olecular O rbital
<i>LUMO</i>	L owest U noccupied M olecular O rbital
<i>BV</i>	B ande de v alence
<i>BC</i>	B ande de c onduction
<i>AE</i>	Affinité électronique
<i>PI</i>	P otentiel d' i onisation
OM	O rbitales M oléculaires
D/A	Interface D onneur/ A ccepteur
φ_m	Travail de sortie du métal
φ_s	Travail de sortie du semiconducteur
E_B	Exciton b inding e nergy
L_D	Longueur de diffusion
$E_{A,D}$	Affinité électronique du donneur
$E_{A,A}$	Affinité électronique de l'accepteur
$I_{P,A}$	Potentiel d'ionisation de l'accepteur
$I_{P,D}$	Potentiel d'ionisation du donneur
E_{trans}	« Bandgap » du transport
E_{opt}	Gap Optique
<i>I_{cc}</i>	Courant de c ourt- c ircuit
<i>V_{co}</i>	Tension à c ircuit o uvert
<i>FF</i>	F acteur de f orme
<i>IQE</i>	I nternal Q uantum E fficiency

<i>EQE</i>	External Quantum Efficiency
<i>SR(λ)</i>	Spectral reponse
<i>φ(λ)</i>	Flux lumineux incident
<i>h</i>	Constant de Planck (6,625.10⁻³⁴)
<i>c</i>	Vitesse de la lumière
<i>P_{max}</i>	Puissance maximale
<i>P_{in}</i>	Puissance lumineuse incidente
<i>OLED</i>	Organic Light Emitting Diode
<i>OFET</i>	Organic Field Effect Transistor
<i>FET</i>	Field Effect Transistor
<i>AFM</i>	Atomic force <i>microscope</i>
<i>TEM</i>	Transmission electron <i>microscopy</i>
<i>XRD</i>	X-ray diffraction
<i>FTIR</i>	Fourier transform infrared spectroscopy
<i>ATG</i>	Analyse Thermo-Gravimétrique
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy
IPES	Inverse photoemission spectroscopy
APFO-3	poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
Alq3	Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium
Chl-a	Chlorophyll-a
CIS	Copper Indium Selenium
CIGS	Copper indium gallium selenide Cu(In,Ga)Se₂
CN-PPV	Cyano-Polyphenylene vinylene
ITO	Indium Tin Oxide
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]
MPh	Metal Phthalocyanines
PANI	Polyaniline
PBDTTT	Poly [4,8-bis-substituted-benzo [1,2-b:4,5-b'] dithiophene-2,6-diyl-alt-4-substituted-thieno [3, 4-b] thiophene-2,6-diyl]
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PCPDTBT	Poly[2, 6-(4, 4-dialkyl-4H-cyclopenta[2, 1-b; 3, 4-b']dithiophene)-alt-4, 7-(2, 1, 3-benzothiadiazole)]

PEDOT	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)
PEDOT : PSS	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (4- styrenesulfonate)
PEN	Poly (ethylene naphthalate)
PET	Polyethylene terephthalate
PPEI	Perylene bis(phenethylimide)
PPV	Poly (p-phenylene vinylene)
PPyV	Poly (p-pyridyl vinylene)
PFO	Poly (9,9 dioctyl fluorene)
PQT-12	Poly (3,3''-dialkylquaterthiophene)
PTCBI	3,4,9,10- perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole
PTCDI	N,N'-dimethyl-3,4,9,10- perylenetetracarboxylic diimide
PTCDA	3,4,9,10- perylenetetracarboxylic dianhydride
P3AT	Poly (3-alkylthiophene)
P3HT	Poly (3-hexylthiophene)
P3DDT	Poly (3-dodecylthiophene)
T5OHM	3''-methyl,4''-hexyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-5''''-,2''''-quinquethiophene-1',1'-dioxide
CB	Chlorobenzene
ODCB	Ortho-dichlorobezene
Nt-B	Nitrobenzene
T	Toluene
THF	Tetrahydrofuran
THN	Tetrahydronaphthalene
TCB	1,2,4-trichlorobenzene



Références

- 1 <http://www.cea.org>.
- 2 <http://www.adem.fr>.
- 3 Jourde, P. L'énergie de demain-Techniques - environnement - économie. *EDP Science*
L'énergie de demain-Techniques -Environnement -Economie; chapitre 17-Le photovoltaïque : les filières, les marchés, les perspectives (2005).
- 4 Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. & Warta, W. Short Communication Solar cell efficiency tables (version 33). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **17**, 85-94 (2009).
- 5 Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**, 510-519 (1961).
- 6 <http://clean-auto.com>.
- 7 Yu, G., Zhang, C. & Heeger, A. J. Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes. *Applied Physics Letters* **64**, 1540-1542 (1994).
- 8 Jang, J. Displays develop a new flexibility. *Materials Today* **9**, 46-52 (2006).
- 9 Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* **51**, 913-915 (1987).
- 10 Facchetti, A. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today* **10**, 28-37 (2007).
- 11 Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **14**, 99-117 (2002).
- 12 Nunzi, J.-M. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique* **3**, 523-542 (2002).
- 13 Schauer, F. Possibilities and Perspective of Photovoltaic Conversion in Organic Materials. *Czechoslovak Journal of Physics* **53**, 1245-1255 (2003).
- 14 Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **11**, 15-26 (2001).
- 15 Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research* **19**, 1924-1945 (2004).
- 16 Spanggaard, H. & Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 125-146 (2004).
- 17 Bernède, J. C. Organic photovoltaic cells: History, principle and techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* **53**, 1549-1564 (2008).
- 18 <http://www.enerzine.com/603/7630+un-chargeur-solaire-en-rouleau-par-konarka+.html>.
- 19 Attias, A. J. Polymère conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Technique de l'ingénieur, traité électronique E1 862* (2002).
- 20 Moliton, A. Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants. *Springer* (2003).
- 21 Wantz, G. Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués. *Thèse Université Bordeaux I* (2004).
- 22 Brédas, J. L., Chance, R. R. & Silbey, R. Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. *Physical Review B* **26**, 5843 (1982).
- 23 Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 394-412 (2009).
- 24 Holdcroft, S. Patterning pi-Conjugated Polymers. *Advanced Materials* **13**, 1753-1765 (2001).
- 25 Tipnis, R. *et al.* Large-area organic photovoltaic module-Fabrication and performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2009).
- 26 Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A. & Larsen, N. B. Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C: Physical Chemistry* **101**, 174-201 (2005).
- 27 Krebs, F. C. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics: physics, materials, applications* (2009).

- 28 Blankenburg, L., Schultheis, K., Schache, H., Sensfuss, S. & Schr dner, M. Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 476-483 (2009).
- 29 Krebs, F. C. *et al.* A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing--First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 422-441 (2009).
- 30 Zhang, B., Chae, H. & Cho, S. M. Screen-printed polymer: Fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 020208 (2009).
- 31 Krebs, F. C. Pad printing as a film forming technique for polymer solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 484-490 (2009).
- 32 Mens, R. *et al.* NMR study of the nanomorphology in thin films of polymer blends used in organic PV devices: MDMO-PPV/PCBM. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **46**, 138-145 (2008).
- 33 Chang, Y. H. *et al.* Polymer solar cell by blade coating. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **10**, 741-746 (2009).
- 34 Giroto, C., Rand, B. P., Genoe, J. & Heremans, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 454-458 (2009).
- 35 Blom, P. W. M., Mihaileti, V. D., Koster, L. J. A. & Markov, D. E. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **19**, 1551-1566 (2007).
- 36 Yang, X. & Loos, J. Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromolecules* **40**, 1353 (2007).
- 37 Ong, B. S., Wu, Y., Liu, P. & Gardner, S. Structurally ordered polythiophene nanoparticles for high-performance organic thin-film transistors. *Advanced Materials* **17**, 1141-1144 (2005).
- 38 Li, F. M., Nathan, A., Wu, Y. & Ong, B. S. A comparative study of plasma-enhanced chemical vapor gate dielectrics for solution-processed polymer thin-film transistor circuit integration. *Journal of Applied Physics* **104** (2008).
- 39 Cai, Q. J. *et al.* Self-assembled monolayers mediated charge injection for high performance bottom-contact poly(3,3'-didodecylquaterthiophene) thin-film transistors. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 936-943 (2008).
- 40 Cai, Q. J. *et al.* Bottom-contact poly(3,3'-didodecylquaterthiophene) thin-film transistors with reduced contact resistance. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 14-20 (2008).
- 41 Cai, Q. J., Chan-Park, M. B., Lu, Z. S., Li, C. M. & Ong, B. S. Bottom-contact poly(3,3'-didodecylquaterthiophene) thin-film transistors with gold source-drain electrodes modified by alkanethiol monolayers. *Langmuir* **24**, 11889-11894 (2008).
- 42 Wantz, G. *et al.* Photovoltaic solar cells using poly(3,3'-didodecylquaterthiophene). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 558-563 (2008).
- 43 Vemulamada, P., Hao, G., Kietzke, T. & Sellinger, A. Efficient bulk heterojunction solar cells from regio-regular- poly(3,3'-didodecyl quaterthiophene)/PC70BM blends. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 661-666 (2008).
- 44 Yuen, A. P. *et al.* Blend composition study of poly(3,3'-didodecylquaterthiophene)/[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester solution processed organic solar cells. *Journal of Applied Physics* **105** (2009).
- 45 Svensson, M. *et al.* High-Performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Advanced Materials* **15**, 988-991 (2003).
- 46 Inganäs, O. *et al.* Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **79**, 31-35 (2004).
- 47 M hlbacher, D. *et al.* High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials* **18**, 2884-2889 (2006).
- 48 Soci, C. *et al.* Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer. *Advanced Functional Materials* **17**, 632-636 (2007).

- 49 Podhájecká, K. & Pflieger, J. Influence of the morphology of organic heterojunction on the photovoltaic cell performance. *The European Physical Journal Applied Physics* **36**, 241-244 (2006).
- 50 Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *The Journal of Chemical Physics* **29**, 950-951 (1958).
- 51 Ghosh, A. K., Morel, D. L., Feng, T., Shaw, R. F. & Rowe, J. C. A. Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky-barrier cells. *Journal of Applied Physics* **45**, 230-236 (1974).
- 52 Harima, Y., Yamashita, K. & Suzuki, H. Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **45**, 1144-1145 (1984).
- 53 Armstrong, N. R. *et al.* Organic/organic' heterojunctions: Organic light emitting diodes and organic photovoltaic devices. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 717-731 (2009).
- 54 Gebeyehu, D., Maennig, B., Drechsel, J., Leo, K. & Pfeiffer, M. Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**, 81-92 (2003).
- 55 Kietzke, T. Recent Advances in Organic Solar Cells. *Advances in OptoElectronics* **2007**, 1-15 (2007).
- 56 Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P. & Forrest, S. R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Applied Physics Letters* **85**, 5757-5759 (2004).
- 57 Peumans, P., Yakimov, A. & Forrest, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics* **93**, 3693-3723 (2003).
- 58 Shin, W. S. *et al.* Effects of functional groups at perylene diimide derivative on organic photovoltaic device application. *Journal of Material Chemistry* **16**, 384-390 (2006).
- 59 Wu, W., Liu, L., Zhou, Y., Wen, S. & Tian, W. Morphology and properties of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene) (MEH-PPV): N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4:9,10-perylene bis(tetracarboxyl diimide) (EP-PTC) based solar cells. *Current Applied Physics* **In Press, Corrected Proof** (2008).
- 60 Tan, Z. a. *et al.* Efficient all-polymer solar cells based on blend of tris(thienylenevinylene)-substituted polythiophene and poly[perylene diimide-alt-bis(dithienothiophene)]. *Applied Physics Letters* **93**, 073309-073303 (2008).
- 61 Yang, M. J., Lu, S. L. & Li, Y. Novel electron acceptors based on perylenetetracarboxylates for plastic solar cells. *Journal of Materials Science Letters* **22**, 813-815 (2003).
- 62 Li, J., Dierschke, F., Wu, J., Grimsdale, A. C. & Müllen, K. Poly (2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide : a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *Journal of Material Chemistry* **16**, 96-100 (2006).
- 63 Feng, W. *et al.* Effect of crystalline microstructure on the photophysical performance of polymer/perylene composite films. *Chinese Phys.* **12**, 426-432 (2003).
- 64 Frenkel, J. Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect. *Physical Review* **38**, 309 (1931).
- 65 Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physical Review* **52**, 191 (1937).
- 66 Ghosh, A. K. & Feng, T. Merocyanine organic solar cells. *Journal of Applied Physics* **49**, 5982-5989 (1978).
- 67 Yamashita, K., Harima, Y. & Iwashima, H. Evaluation of exciton diffusion lengths and apparent barrier widths for metal/porphyrin Schottky barrier cells by using the optical filtering effect. *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 3055-3059, doi:doi:10.1021/j100295a082 (1987).
- 68 Cornil, J., Heeger, A. J. & Bredas, J. L. Effects of intermolecular interactions on the lowest excited state in luminescent conjugated polymers and oligomers. *Chemical Physics Letters* **272**, 463-470 (1997).
- 69 Friend, R. H. *et al.* Electronic Processes of Conjugated Polymers in Semiconductor Device Structures. *Synthetic Metals* **84**, 463-470 (1997).
- 70 Friend, R. H. *et al.* Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. *Solid State Communications* **102**, 249-258 (1997).

- 71 Lee, C. H., Yu, G., Moses, D. & Heeger, A. J. Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene). *Physical Review B* **49**, 2396 (1994).
- 72 Campbell, I. H., Hagler, T. W., Smith, D. L. & Ferraris, J. P. Direct Measurement of Conjugated Polymer Electronic Excitation Energies Using Metal/Polymer/Metal Structures. *Physical Review Letters* **76**, 1900 (1996).
- 73 Fan, F.-R. & Faulkner, L. R. Photovoltaic effects of metalfree and zinc phthalocyanines. II. Properties of illuminated thin-film cells. *The Journal of Chemical Physics* **69**, 3341-3349 (1978).
- 74 Barth, S. & Bässler, H. Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **79**, 4445 (1997).
- 75 Marks, R. N., Halls, J. J. M., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. & Holmes, A. B. The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 1379 (1994).
- 76 Hill, I. G., Kahn, A., Soos, Z. G. & Pascal, J. R. A. Charge-separation energy in films of [pi]-conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters* **327**, 181-188 (2000).
- 77 Liess, M. *et al.* Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent pi -conjugated polymers. *Physical Review B* **56**, 15712 (1997).
- 78 Alvarado, S. F., Seidler, P. F., Lidzey, D. G. & Bradley, D. D. C. Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters* **81**, 1082 (1998).
- 79 Kersting, R. *et al.* Ultrafast Field-Induced Dissociation of Excitons in Conjugated Polymers. *Physical Review Letters* **73**, 1440 (1994).
- 80 Knupfer, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**, 623-626 (2003).
- 81 Nasr, C., Taleb, T., Leblanc, R. M. & Hotchandani, S. Exciton diffusion length in microcrystalline chlorophyll a. *Applied Physics Letters* **69**, 1823-1825 (1996).
- 82 Theander, M. *et al.* Photoluminescence quenching at a polythiophene/C60 heterojunction. *Physical Review B* **61**, 12957 (2000).
- 83 Haugeneder, A. *et al.* Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. *Physical Review B* **59**, 15346 (1999).
- 84 Pettersson, L. A. A., Roman, L. S. & Inganas, O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics* **86**, 487-496 (1999).
- 85 Stübinger, T. & Brütting, W. Exciton diffusion and optical interference in organic donor--acceptor photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics* **90**, 3632-3641 (2001).
- 86 Halls, J. J. M., Pichler, K., Friend, R. H., Moratti, S. C. & Holmes, A. B. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C[_{sub} 60] heterojunction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **68**, 3120-3122 (1996).
- 87 Savenije, T. J., Warman, J. M. & Goossens, A. Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical Physics Letters* **287**, 148-153 (1998).
- 88 Schlebusch, C., Kessler, B., Cramm, S. & Eberhardt, W. Organic photoconductors and C60. *Synthetic Metals* **77**, 151-154 (1996).
- 89 Choong, V. *et al.* Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition. *Applied Physics Letters* **69**, 1492-1494 (1996).
- 90 Kerp, H. R. & Faassen, E. E. v. Photovoltaic yield from exciton dissociation in organic dye layers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1761-1763, doi:10.1039/a808204i (1999).
- 91 Peumans, P., Bulovic, V. & Forrest, S. R. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Applied Physics Letters* **76**, 2650-2652 (2000).
- 92 Law, K. Y. Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews* **93**, 449-486, doi:doi:10.1021/cr00017a020 (1993).
- 93 Gregg, B. A. & Hanna, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics* **93**, 3605-3614 (2003).

- 94 Gregg, B. A., Chen, S.-G. & Branz, H. M. On the superlinear increase in conductivity with dopant concentration in excitonic semiconductors. *Applied Physics Letters* **84**, 1707-1709 (2004).
- 95 Rand, B. P., Genoe, J., Heremans, P. & Poortmans, J. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15**, 659-676 (2007).
- 96 Choi, K. H. *et al.* Characteristics of flexible indium tin oxide electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1248-1255 (2009).
- 97 Steim, R., Schilinsky, P., Choulis, S. A. & Brabec, C. J. Flexible polymer photovoltaic modules with incorporated organic bypass diodes to address module shading effects. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2009).
- 98 Kim, H.-K., Jeong, J.-A., Choi, K.-H., Jeong, S.-w. & Kang, J.-W. Characteristics of Flexible ITO Electrodes grown by Continuous facing target Roll-to-Roll Sputtering for flexible organic solar cells. *Electrochemical and Solid-State Letters* **12**, H169-H172 (2009).
- 99 Gautier, E. *et al.* Electrode interface effects on indium--tin--oxide polymer/metal light emitting diodes. *Applied Physics Letters* **69**, 1071-1073 (1996).
- 100 Wu, C. C., Wu, C. I., Sturm, J. C. & Kahn, A. Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters* **70**, 1348-1350 (1997).
- 101 Kim, J. S. *et al.* Indium--tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal of Applied Physics* **84**, 6859-6870 (1998).
- 102 Mason, M. G. *et al.* Characterization of treated indium--tin--oxide surfaces used in electroluminescent devices. *Journal of Applied Physics* **86**, 1688-1692 (1999).
- 103 Wantz, G. *et al.* Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes. *Thin Solid Films* **485**, 247-251 (2005).
- 104 Nüesch, F., Forsythe, E. W., Le, Q. T., Gao, Y. & Rothberg, L. J. Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **87**, 7973-7980 (2000).
- 105 Tan, S. *et al.* Property Influence of Polyanilines on Photovoltaic Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **20**, 2934-2937, doi:doi:10.1021/la036260m (2004).
- 106 Tan, S. X., Zhai, J., Wan, M. X., Jiang, L. & Zhu, D. B. Polyaniline as Hole Transport Material to Prepare Solid Solar Cells. *Synthetic Metals* **137**, 1511-1512 (2003).
- 107 Valaski, R. *et al.* Sulfonated polyaniline/poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* **10**, 24-27 (2006).
- 108 Bejbouji, H. *et al.* Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **In Press, Corrected Proof** (2009).
- 109 Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Material Chemistry* **15**, 2077-2088 (2005).
- 110 Ameri, T. *et al.* Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics* **103**, 084506-084506 (2008).
- 111 Zhang, F., Johansson, M., Andersson, M. R., Hummelen, J. C. & Inganäs, O. Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes. *Advanced Materials* **14**, 662-665 (2002).
- 112 Na, S. I. *et al.* Efficient polymer solar cells with surface relief gratings fabricated by simple soft lithography. *Advanced Functional Materials* **18**, 3956-3963 (2008).
- 113 Chang, Y. M., Wang, L. & Su, W. F. Polymer solar cells with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as transparent anode. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **9**, 968-973 (2008).
- 114 Tej Mallajosyula, A., Srivastava, N., Sundar Kumar Iyer, S. & Mazhari, B. Characterization of matrix and isolated organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **In Press, Corrected Proof** (2008).

- 115 Colsmann, A., Stenzel, F., Balthasar, G., Do, H. & Lemmer, U. Plasma patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 1750-1752 (2009).
- 116 Pasquier, A. D., Unalan, H. E., Kanwal, A., Miller, S. & Chhowalla, M. Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **87**, 1-3 (2005).
- 117 Miller, A. J., Hatton, R. A. & Silva, S. R. P. Interpenetrating multiwall carbon nanotube electrodes for organic solar cells. *Applied Physics Letters* **89**, 133117-133113 (2006).
- 118 Vaezzadeh, M., Saeedi, M. R., Barghi, T. & Sadeghi, M. R. The necessary length of carbon nanotubes required to optimize solar cells. *Chemistry Central Journal* **1** (2007).
- 119 Feng, Y. *et al.* Organic solar cells using few-walled carbon nanotubes electrode controlled by the balance between sheet resistance and the transparency. *Applied Physics Letters* **94**, 123302 (2009).
- 120 Michaelson, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics* **48**, 4729-4733 (1977).
- 121 Petritsch, K. Organic solar cell architectures. *Thèse-Technischen Universität Graz (Austria)* (2000).
- 122 Urien, M. Cellules photovoltaïques organiques à base de nouveaux compolymères à blocs rigide-flexible. *Thèse Université Bordeaux I* (2008).
- 123 Kroon, R., Lenes, M., Hummelen, J. C., Blom, P. W. M. & de Boer, B. Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years). *Polymer Reviews* **48**, 531 - 582 (2008).
- 124 Brabec, C. J. *et al.* The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells. *Thin Solid Films* **403-404**, 368 (2002).
- 125 Lenes, M. *et al.* Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* **20**, 2116-2119 (2008).
- 126 Scharber, M. C. *et al.* Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **18**, 789-794 (2006).
- 127 Zhu, Z. *et al.* in *Springer Series in Optical Sciences* Vol. 140 (eds V. Petrova-Koch, R. Hezel, & A. Goetzberger) 195-222 (2009).
- 128 Moliton, A. & Nunzi, J.-M. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polymer International* **55**, 583-600 (2006).
- 129 Oukachmih, M. *Thèse-Université Toulouse Paul Sabatier* (2003).
- 130 Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Transient photovoltaic effects in metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics* **63**, 953-961 (1975).
- 131 Tang, C. W. & Albrecht, A. C. Photovoltaic effects of metal--chlorophyll-a--metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics* **62**, 2139-2149 (1975).
- 132 Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **48**, 183-185 (1986).
- 133 Hiramoto, M., Fukusumi, H. & Yokoyama, M. Organic solar cell based on multistep charge separation system. *Applied Physics Letters* **61**, 2580-2582 (1992).
- 134 Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *Journal of Applied Physics* **72**, 3781-3787 (1992).
- 135 Weinberger, B. R., Akhtar, M. & Gau, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals* **4**, 187-197 (1982).
- 136 Glenis, S., Tourillon, G. & Garnier, F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solid Films* **139**, 221-231 (1986).
- 137 Karg, S., Riess, W., Dyakonov, V. & Schwoerer, M. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes. *Synthetic Metals* **54**, 427-433 (1993).
- 138 Rostalski, J. & Meissner, D. Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **63**, 37-47 (2000).
- 139 Sariciftci, N. S. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **62**, 585-587 (1993).

- 140 Halls, J. J. M. & Friend, R. H. The photovoltaic effect in a poly(p-
phenylenevinylene)/perylene heterojunction. *Synthetic Metals* **85**, 1307-1308 (1997).
- 141 Roman, L. S., Leif, W. M., Mats, A. A. P., Andersso, R. & Inganäs, n. O. High Quantum
Efficiency Polythiophene. *Advanced Materials* **10**, 774-777 (1998).
- 142 Breeze, A. J. *et al.* Polymer---perylene diimide heterojunction solar cells. *Applied Physics
Letters* **81**, 3085-3087 (2002).
- 143 Tada, K., Onoda, M., Nakayama, H. & Yoshino, K. Photocell with heterojunction of donor
/acceptor polymers. *Synthetic Metals* **102**, 982-983 (1999).
- 144 Jenekhe, S. A. & Yi, S. Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer
heterojunctions. *Applied Physics Letters* **77**, 2635-2637 (2000).
- 145 Meier, H. Organic Semiconductor. *Verlag Chemie, Weinheim*, 372,429,459 (1974).
- 146 Halls, J. J. M. *et al.* Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*
376, 498 (1995).
- 147 Yu, G. & Heeger, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites
with internal donor/acceptor heterojunctions. *Journal of Applied Physics* **78**, 4510 (1995).
- 148 Petritsch, K. *et al.* Dye-based donor/acceptor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar
Cells* **61**, 63-72 (2000).
- 149 Schmidt-Mende, L. *et al.* Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency
Organic Photovoltaics. *Science* **293**, 1119-1122, doi:10.1126/science.293.5532.1119 (2001).
- 150 Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells:
Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*
270, 1789-1791, doi:10.1126/science.270.5243.1789 (1995).
- 151 Yang, C. Y. & Heeger, A. J. Morphology of composites of semiconducting polymers mixed
with C60. *Synthetic Metals* **83**, 85-88 (1996).
- 152 Dittmer, J. J., Marseglia, E. A. & Friend, R. H. Electron Trapping in Dye/Polymer Blend
Photovoltaic Cells. *Advanced Materials* **12**, 1270-1274 (2000).
- 153 Dittmer, J. J. *et al.* Crystal network formation in organic solar cells. *Solar Energy Materials
and Solar Cells* **61**, 53-61 (2000).
- 154 Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a
photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters* **58**, 1062-1064
(1991).
- 155 Peumans, P., Uchida, S. & Forrest, S. R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using
small-molecular-weight organic thin films. *Nature* **425**, 158-162 (2003).
- 156 Rand, B. P., Xue, J., Uchida, S. & Forrest, S. R. Mixed donor-acceptor molecular
heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties. *Journal of Applied
Physics* **98**, 124902-124907 (2005).
- 157 Heutz, S., Sullivan, P., Sanderson, B. M., Schultes, S. M. & Jones, T. S. Influence of
molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic
properties of CuPc-C60 heterojunctions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 229-245
(2004).
- 158 Xue, J., Rand, B. P., Uchida, S. & Forrest, S. R. Mixed donor-acceptor molecular
heterojunctions for photovoltaic applications. II. Device performance. *Journal of Applied
Physics* **98**, 124903-124909 (2005).
- 159 Yu, G., Pakbaz, K. & Heeger, A. J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost
photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Applied Physics Letters* **64**, 3422-
3424 (1994).
- 160 Ma, W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. & Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer
Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced
Functional Materials* **15**, 1617-1622 (2005).
- 161 Chen, L. *et al.* Polymer photovoltaic devices from stratified multilayer of donor-acceptor
blends. *Adv. Mater.* **12**, 1367 (2000).
- 162 http://www.novaled.com/news/2009_06_19_pr.html.
- 163 www.heliatek.com.
- 164 Kim, J. Y. *et al.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing.
Science **317**, 222-225, doi:10.1126/science.1141711 (2007).

- 165 Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C. & Brabec, C. J. Organic tandem solar cells: A
review. *Energy and Environmental Sciences* **2**, 347-363 (2009).
- 166 Hiramoto, M., Suezaki, M. & Yokoyama, M. Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the
Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell. *Chemistry Letters*, 327-330 (1990).
- 167 Hadipour, A. *et al.* Solution-processed organic tandem solar cells. *Advanced Functional
Materials* **16**, 1897-1903 (2006).
- 168 Dennler, G. *et al.* Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics
Letters* **89**, 073502-073503 (2006).
- 169 Ramos, A. M., Rispens, M. T., van Duren, J. K. J., Hummelen, J. C. & Janssen, R. A. J.
Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with
Pendant Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 6714-6715,
doi:doi:10.1021/ja015614y (2001).
- 170 Zhang, F. *et al.* Soluble Polythiophenes with Pendant Fullerene Groups as Double Cable
Materials for Photodiodes. *Advanced Materials* **13**, 1871-1874 (2001).
- 171 Sun, S.-S. Design of a block copolymer solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**,
257-264 (2003).
- 172 Urien Mathieu, T. U. B.-C. p. o. à. b. d. n. c. à. b. r.-f. Cellules photovoltaïques organiques à
base de nouveaux copolymères à blocs rigide-flexible. (2008).
- 173 Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of pi-Conjugated Systems: Facing
Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1761-1775 (2007).
- 174 Osaka, I. & McCullough, R. D. Advances in molecular design and synthesis of regioregular
polythiophenes. *Accounts of Chemical Research* **41**, 1202-1214 (2008).
- 175 Blankenburg, L., Schultheis, K., Schache, H., Sensfuss, S. & Schrödner, M. Reel-to-reel wet
coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer
solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 476-483 (2009).
- 176 Krebs, F. C., Spanggard, H., Kjørc, T., Biancardo, M. & Alstrup, J. Large area plastic solar cell
modules. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced
Technology* **138**, 106-111 (2007).
- 177 Zhou, Y. *et al.* Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells. *Applied
Physics Letters* **92**, 233308-233303 (2008).
- 178 Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y. & Sariciftci, N. S. A flexible textile structure based on
polymeric photovoltaics using transparent cathode. *Synthetic Metals* (2009).
- 179 Kalowekamo, J. & Baker, E. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells.
Solar Energy (2009).
- 180 Brabec, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and
Solar Cells* **83**, 273-292 (2004).
- 181 Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*
39, 1098 (1977).
- 182 Heeger, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric
materials. *Synthetic Metals* **125**, 23-42 (2001).
- 183 Heeger, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of
polymeric materials. *Reviews of Modern Physics* **73**, 681 (2001).
- 184 McCullough, R. D., Lowe, R. D., Jayaraman, M. & Anderson, D. L. Design, synthesis, and
control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-
alkylthiophenes). *The Journal of Organic Chemistry* **58**, 904-912,
doi:doi:10.1021/jo00056a024 (1993).
- 185 McCullough, R. D., Tristram-Nagle, S., Williams, S. P., Lowe, R. D. & Jayaraman, M. Self-
orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships
in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society* **115**, 4910-4911,
doi:doi:10.1021/ja00064a070 (1993).
- 186 Salaneck, W. R. *et al.* Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A
spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects. *The Journal of
Chemical Physics* **89**, 4613-4619 (1988).

- 187 Brown, P. J., Siringhaus, H., Harrison, M., Shkunov, M. & Friend, R. H. Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* **63**, 125204 (2001).
- 188 Siringhaus, H., Tessler, N. & Friend, R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science* **280**, 1741-1744 (1998).
- 189 Siringhaus, H. *et al.* Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **401**, 685-688 (1999).
- 190 Mao, H., Xu, B. & Holdcroft, S. Synthesis and structure-property relationships of regioirregular poly(3-hexylthiophenes). *Macromolecules* **26**, 1163-1169, doi:doi:10.1021/ma00057a041 (1993).
- 191 Chen, T.-A., Wu, X. & Rieke, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233-244 (1995).
- 192 Salleo, A. Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today* **10**, 38-45 (2007).
- 193 Fell, H. J., Samuelsen, E. J., Als-Nielsen, J., Grübel, G. & Mårdalen, J. Unexpected orientational effects in spin-cast, sub-micron layers of poly(alkylthiophene)s: A diffraction study with synchrotron radiation. *Solid State Communications* **94**, 843-846 (1995).
- 194 Siringhaus, H. *et al.* Microstructure-mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors. *Synthetic Metals* **111-112**, 129-132 (2000).
- 195 DeLongchamp, D. M. *et al.* Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials* **17**, 5610-5612, doi:doi:10.1021/cm0513637 (2005).
- 196 Yamamoto, K. *et al.* Evaluation of molecular orientation and alignment of poly(3-hexylthiophene) on Au (111) and on poly(4-vinylphenol) surfaces. *Thin Solid Films* **516**, 2695-2699 (2008).
- 197 Wang, G., Swensen, J., Moses, D. & Heeger, A. J. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **93**, 6137-6141 (2003).
- 198 Heil, H., Finnberg, T., von Malm, N., Schmechel, R. & von Seggern, H. The influence of mechanical rubbing on the field-effect mobility in polyhexylthiophene. *Journal of Applied Physics* **93**, 1636-1641 (2003).
- 199 Hugger, S., Thomann, R., Heinzl, T. & Thurn-Albrecht, T. Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene). *Colloid and Polymer Science* **282**, 932-938 (2004).
- 200 Verilhac, J.-M. *et al.* Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals* **156**, 815-823 (2006).
- 201 Sethuraman, K. *et al.* Third-Harmonic Generation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Films Prepared Using Two Solution Methods. *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 450-454 (2008).
- 202 Yang, H., Tae, J. S., Bao, Z. & Ryu, C. Y. Structural transitions of nanocrystalline domains in regioregular poly(3-hexyl thiophene) thin films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **45**, 1303-1312 (2007).
- 203 Aasmundtveit, K. E. *et al.* Structural Anisotropy of Poly(alkylthiophene) Films. *Macromolecules* **33**, 3120-3127 (2000).
- 204 Sethuraman, K., Ochiai, S., Kojima, K. & Mizutani, T. Performance of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors on cross-linked poly(4-vinyl phenol) dielectric layer and solvent effects. *Applied Physics Letters* **92**, 183302-183303 (2008).
- 205 Bao, Z., Dodabalapur, A. & Lovinger, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters* **69**, 4108-4110 (1996).
- 206 Kline, R. J. *et al.* Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **38**, 3312-3319, doi:doi:10.1021/ma047415f (2005).

- 207 Surin, M. *et al.* Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **100**, 033712-033716 (2006).
- 208 Chang, J. F. *et al.* Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **16**, 4772-4776 (2004).
- 209 Yang, H. *et al.* Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) in Thin-Film Transistors. *Advanced Functional Materials* **15**, 671-676 (2005).
- 210 Joung, M. J. *et al.* The application of soluble and regioregular poly(3-hexylthiophene) for organic thin-film transistors. *Synthetic Metals* **149**, 73-77 (2005).
- 211 Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162-163 (1985).
- 212 Thompson, B. C. & Fréchet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 58-77 (2008).
- 213 Allemand, P. M. *et al.* Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry. *Journal of the American Chemical Society* **113**, 1050-1051, doi:10.1021/ja00003a053 (1991).
- 214 Brabec, C. J. *et al.* Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* **340**, 232-236 (2001).
- 215 Gunes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324-1338 (2007).
- 216 Singh, T. B. *et al.* High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C60 films. *Organic Electronics* **6**, 105-110 (2005).
- 217 Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. *Nature* **347**, 354 (1990).
- 218 Wudl, F. The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerenes. *Acc. Chem. Res.* **25**, 157-161 (1992).
- 219 Hummelen, J. C. *et al.* Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *Journal of Organic Chemistry* **60**, 532-538 (1995).
- 220 Li, L., Tang, H., Wu, H., Lu, G. & Yang, X. Effects of fullerene solubility on the crystallization of poly(3-hexylthiophene) and performance of photovoltaic device. *Organic Electronics* (2009).
- 221 Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y. & Seki, K. Dependence of indium--tin--oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. *Journal of Applied Physics* **87**, 295-298 (2000).
- 222 Hosokawa, C., Higashi, H. & Kusumoto, T. Novel structure of organic electroluminescence cells with conjugated oligomers. *Applied Physics Letters* **62**, 3238-3240 (1993).
- 223 Park, Y., Choong, V., Gao, Y., Hsieh, B. R. & Tang, C. W. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters* **68**, 2699-2701 (1996).
- 224 Kim, J. S. *et al.* Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films *Synthetic Metals* **101**, 111-112 (1999).
- 225 So, S. K., Choi, W. K., Cheng, C. H., Leung, L. M. & Kwong, C. F. Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **68**, 447-450 (1999).
- 226 Kwong, C. Y., Djurišić, A. B., Chui, P. C., Lam, L. S. M. & Chan, W. K. Improvement of the efficiency of phthalocyanine organic Schottky solar cells with ITO electrode treatment. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**, 555-560 (2003).
- 227 Kwong, C. Y., Djurišić, A. B., Chui, P. C. & Chan, W. K. CuPc/C60 Solar Cells—Influence of the Indium Tin Oxide Substrate and Device Architecture on the Solar Cell Performance. *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 1305-1311, doi:10.1143/JJAP.43.1305 (2004).
- 228 Huang, Y. C. *et al.* Study of the effect of annealing process on the performance of P3HT/PCBM photovoltaic devices using scanning-probe microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 888-892 (2009).
- 229 Hu, T. *et al.* Effect of UV-ozone treatment on ITO and post-annealing on the performance of organic solar cells. *Synthetic Metals* **159**, 754-756 (2009).

- 230 Lin, C. H. *et al.* Suppressing series resistance in organic solar cells by oxygen plasma
treatment. *Applied Physics Letters* **92** (2008).
- 231 Milliron, D. J., Hill, I. G., Shen, C., Kahn, A. & Schwartz, J. Surface oxidation activates
indium tin oxide for hole injection. *Journal of Applied Physics* **87**, 572-576 (2000).
- 232 Seol, J. *et al.* Effect of ITO Surface Treatment on Organic Solar Cells. *Photovoltaic Energy
Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on* **1**, 236-239
(2006).
- 233 Woo, C. H., Thompson, B. C., Kim, B. J., Toney, M. F. & Fréchet, J. M. J. The influence of
poly(3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance. *Journal
of the American Chemical Society* **130**, 16324-16329 (2008).
- 234 Kugler, T., Johansson, Å., Dalsegg, I., Gelius, U. & Salaneck, W. R. Electronic and chemical
structure of conjugated polymer surfaces and interfaces: applications in polymer-based light-
emitting devices. *Synthetic Metals* **91**, 143-146 (1997).
- 235 Armstrong, N. R. *et al.* Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells.
Thin Solid Films **445**, 342-352 (2003).
- 236 Nuesch, F., Rothberg, L. J., Forsythe, E. W., Toan Le, Q. & Gao, Y. A photoelectron
spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases. *Applied Physics
Letters* **74**, 880-882 (1999).
- 237 Li, F., Tang, H., Shinar, J., Resto, O. & Weisz, S. Z. Effects of aquaregia treatment of indium-
tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes. *Applied
Physics Letters* **70**, 2741-2743 (1997).
- 238 Nguyen, T. P. & Ip, J. Study of indium tin oxide -4,4'-bis(4-dimethylaminostyryl) benzene
interface: an X ray photoelectron spectroscopy investigation. *Applied Surface Science* **195**,
251-262 (2002).
- 239 Jong, M. P. d. *et al.* Indium diffusion in model polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals*
110, 1-6 (2000).
- 240 Scott, J. C. *et al.* Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of
Applied Physics* **79**, 2745-2751 (1996).
- 241 Cao, Y., Yu, G., Zhang, C., Menon, R. & Heeger, A. J. Polymer light-emitting diodes with
polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synthetic Metals*
87, 171-174 (1997).
- 242 Mäkinen, A. J., Hill, I. G., Shashidhar, R., Nikolov, N. & Kafafi, Z. H. Hole injection barriers
at polymer anode/small molecule interfaces. *Applied Physics Letters* **79**, 557-559 (2001).
- 243 Pacios, R. & Bradley, D. D. C. Charge separation in polyfluorene composites with internal
donor/acceptor heterojunctions. *Synthetic Metals* **127**, 261-265 (2002).
- 244 Huang, J., Miller, P. F., de Mello, J. C., de Mello, A. J. & Bradley, D. D. C. Influence of
thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films. *Synthetic Metals*
139, 569-572 (2003).
- 245 Brown, T. M. *et al.* Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting
diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer. *Applied
Physics Letters* **75**, 1679-1681 (1999).
- 246 Greczynski, G., Kugler, T. & Salaneck, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by
means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **354**, 129-135
(1999).
- 247 Meyerhofer, D. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied
Physics* **49**, 3993-3997 (1978).
- 248 Flack, W. W., Soong, D. S., Bell, A. T. & Hess, D. W. A mathematical model for spin coating
of polymer resists. *Journal of Applied Physics* **56**, 1199-1206 (1984).
- 249 Weill, A. & Dechenaux, E. The spin-coating process mechanism related to polymer solution
properties. *Polymer Engineering & Science* **28**, 945-948 (1988).
- 250 Spangler, L. L., Torkelson, J. M. & Royal, J. S. Influence of solvent and molecular weight on
thickness and surface topography of spin-coated polymer films. *Polymer Engineering &
Science* **30**, 644-653 (1990).

- 251 Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y., Huang, J. & Yang, Y. Manipulating regioregular poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blends - Route towards high efficiency polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 3126-3140 (2007).
- 252 Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. in *Advances in Polymer Science* Vol. 214 (eds S. R. Marder & K. S. Lee) 1-86 (2008).
- 253 Kim, Y. *et al.* A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Materials* **5**, 197-203 (2006).
- 254 Urien, M. *et al.* Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices. *Polymer International* **57**, 764-769 (2008).
- 255 Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J. & Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **15**, 1519-1522 (2003).
- 256 Zen, A. *et al.* Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **14**, 757-764 (2004).
- 257 Zhang, R. *et al.* Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 3480-3481, doi:doi:10.1021/ja055192i (2006).
- 258 Schilinsky, P., Asawapirom, U., Scherf, U., Biele, M. & Brabec, C. J. Influence of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells. *Chemistry of Materials* **17**, 2175-2180 (2005).
- 259 Hiorns, R. C. *et al.* High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene). *Advanced Functional Materials* **16**, 2263-2273 (2006).
- 260 Ma, W., Kim, J. Y., Lee, K. & Heeger, A. J. Effect of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the morphology and performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 1776-1780 (2007).
- 261 van Duren, J. K. J. *et al.* Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene)/Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance. *Advanced Functional Materials* **14**, 425-434 (2004).
- 262 Swinnen, A. *et al.* Dual crystallization behaviour of polythiophene/fullerene blends. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **36**, 251-256 doi:10.1051/epjap:2006138 (2006).
- 263 Reyes-Reyes, M. *et al.* Methanofullerene elongated nanostructure formation for enhanced organic solar cells. *Thin Solid Films* **516**, 52-57 (2007).
- 264 Kim, J. Y. & Frisbie, C. D. Correlation of phase behavior and charge transport in conjugated polymer/fullerene blends. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 17726-17736 (2008).
- 265 Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J. C. & Dyakonov, V. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology* **15**, 1317-1323 (2004).
- 266 Kim, Y. *et al.* Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells. *Journal of Materials Science* **40**, 1371-1376 (2005).
- 267 De Bettignies, R., Leroy, J., Firon, M. & Sentein, C. Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells. *Synthetic Metals* **156**, 510-513 (2006).
- 268 Shrotriya, V., Ouyang, J., Tseng, R. J., Li, G. & Yang, Y. Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films. *Chemical Physics Letters* **411**, 138-143 (2005).
- 269 Nakamura, J.-i., Murata, K. & Takahashi, K. Relation between carrier mobility and cell performance in bulk heterojunction solar cells consisting of soluble polythiophene and fullerene derivatives. *Applied Physics Letters* **87**, 132105-132103 (2005).
- 270 Huang, J., Li, G. & Yang, Y. Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester blends. *Applied Physics Letters* **87**, 112105-112103 (2005).
- 271 Shibao, M., Morita, T., Takashima, W. & Kaneto, K. Ambipolar Transport in Field-Effect Transistors Based on Composite Films of Poly(3-hexylthiophene) and Fullerene Derivative. *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, 123-125, doi:10.1143/JJAP.46.L123 (2007).

- 272 Baumann, A., Lorrmann, J., Deibel, C. & Dyakonov, V. Bipolar charge transport in poly(3-hexyl thiophene)/methanofullerene blends: A ratio dependent study. *Applied Physics Letters* **93** (2008).
- 273 Choulis, S. A. *et al.* High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters* **85**, 3890-3892 (2004).
- 274 Hauff, E. v., Parisi, J. & Dyakonov, V. Field effect measurements on charge carrier mobilities in various polymer-fullerene blend compositions. *Thin Solid Films* **511-512**, 506-511 (2006).
- 275 Padinger, F., Rittberger, R. S. & Sariciftci, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials* **13**, 85-88 (2003).
- 276 Erb, T. *et al.* Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells. *Advanced Functional Materials* **15**, 1193-1196 (2005).
- 277 Erb, T. *et al.* Absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene blends in dependence on annealing temperature. *Thin Solid Films* **511-512**, 483-485 (2006).
- 278 Zhokhavets, U., Erb, T., Hoppe, H., Gobsch, G. & Serdar Sariciftci, N. Effect of annealing of poly(3-hexylthiophene)/fullerene bulk heterojunction composites on structural and optical properties. *Thin Solid Films* **496**, 679-682 (2006).
- 279 Vanlaeke, P. *et al.* P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 2150-2158 (2006).
- 280 Nguyen, L. H. *et al.* Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **17**, 1071-1078 (2007).
- 281 Kim, H., So, W. W. & Moon, S. J. The importance of post-annealing process in the device performance of poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene polymer solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 581-587 (2007).
- 282 Vanlaeke, P. *et al.* Polythiophene based bulk heterojunction solar cells: Morphology and its implications. *Thin Solid Films* **511-512**, 358-361 (2006).
- 283 Janssen, G. *et al.* Optimization of morphology of P3HT/PCBM films for organic solar cells: Effects of thermal treatments and spin coating solvents. *EPJ Applied Physics* **37**, 287-290 (2007).
- 284 Yang, X. *et al.* Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters* **5**, 579-583 (2005).
- 285 Inoue, K. *et al.* Temperature and time dependence of heat treatment of RR-P3HT/PCBM solar cell. *Synthetic Metals* **154**, 41-44 (2005).
- 286 Reyes-Reyes, M., Kim, K. & Carroll, D. L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C61 blends. *Applied Physics Letters* **87**, 083506 (2005).
- 287 Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y. & Yang, Y. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics* **98**, 043704 (2005).
- 288 Savenije, T. J., Kroeze, J. E., Yang, X. & Loos, J. The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction. *Thin Solid Films* **511-512**, 2-6 (2006).
- 289 Cugola, R. *et al.* Thermal characterization and annealing effects of polythiophene/fullerene photoactive layers for solar cells. *Thin Solid Films* **511-512**, 489-493 (2006).
- 290 Kim, H., So, W.-W. & Moon, S.-J. Effect of Thermal Annealing on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Photovoltaic Cells. *Journal of the Korean Physical Society* **48**, 441-445 (2006).
- 291 Caironi, M. *et al.* External quantum efficiency versus charge carriers mobility in polythiophene/methanofullerene based planar photodetectors. *Journal of Applied Physics* **102**, 024503-024507 (2007).
- 292 Dante, M., Peet, J. & Nguyen, T. Q. Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7241-7249 (2008).

- 293 Clarke, T. M., Ballantyne, A. M., Nelson, J., Bradley, D. D. C. & Durrant, J. R. Free energy control of charge photogeneration in polythiophene/fullerene solar cells: the influence of thermal annealing on P3HT/PCBM blends. *Advanced Functional Materials* **18**, 1-7 (2008).
- 294 Mihailetchi, V. D., Xie, H., De Boer, B., Koster, L. J. A. & Blom, P. W. M. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials* **16**, 699-708 (2006).
- 295 Zen, A., Saphiannikova, M., Neher, D., Asawapirom, U. & Scherf, U. Comparative Study of the Field-Effect Mobility of a Copolymer and a Binary Blend Based on Poly(3-alkylthiophene)s. *Chemistry of Materials* **17**, 781-786, doi:doi:10.1021/cm040183e (2005).
- 296 Grecu, S., Roggenbuck, M., A. Opitz & Brütting, W. Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices. *Organic Electronics* **7**, 276-286 (2007).
- 297 Zen, A. *et al.* Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **39**, 2162-2171, doi:doi:10.1021/ma0521349 (2006).
- 298 Koster, L. J. A., Mihailetchi, V. D., Xie, H. & Blom, P. W. M. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells. *Applied Physics Letters* **87**, 203502-203503 (2005).
- 299 Savenije, T. J., Kroeze, J. E., Yang, X. & Loos, J. The effect of thermal treatment on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction. *Advanced Functional Materials* **15**, 1260-1266 (2005).
- 300 Morana, M. *et al.* Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM. *Advanced Functional Material* **17**, 3274-3283, doi:10.1002/adfm.2000700124 (2007).
- 301 Al-Ibrahim, M., Ambacher, O., Sensfuss, S. & Gobsch, G. Effects of solvent and annealing on the improved performance of solar cells based on poly(3-hexylthiophene): Fullerene. *Applied Physics Letters* **86**, 201120-201123 (2005).
- 302 Zhokhavets, U., Erb, T., Gobsch, G., Al-Ibrahim, M. & Ambacher, O. Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/ fullerene films for plastic solar cells. *Chemical Physics Letters* **418**, 347-350 (2006).
- 303 Kim, Y. *et al.* Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Applied Physics Letters* **86**, 063502-063503 (2005).
- 304 Yamanari, T., Taima, T., Hara, K. & Saito, K. Investigation of optimum conditions for high-efficiency organic thin-film solar cells based on polymer blends. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **182**, 269-272 (2006).
- 305 Moulé, A. J. & Meerholz, K. Controlling morphology in polymer-fullerene mixtures. *Advanced Materials* **20**, 240-245 (2008).
- 306 Yamanari, T., Taima, T., Sakai, J. & Saito, K. Highly Efficient Organic Thin-Film Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Soluble C70 Fullerene Derivative. *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 1230-1233, doi:10.1143/JJAP.47.1230 (2008).
- 307 Kang, J. W. *et al.* Reduction of series resistance in organic photovoltaic using low sheet resistance of ITO electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters* **12** (2009).
- 308 Zhang, C. *et al.* Enhancement in open circuit voltage induced by deep interface hole traps in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **94** (2009).
- 309 Hai-Long, Y. & Chun-Fu, Z. Effects of optical interference and annealing on the performance of poly (3-hexylthiophene): Fullerene based solar cells. *Chinese Physics B* **18**, 2096-2100 (2009).
- 310 Kim, H. J., Lee, H. H. & Kim, J. J. Real time investigation of the interface between a P3HT:PCBM layer and an Al electrode during thermal annealing. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 1269-1273 (2009).
- 311 Kim, Y. W. *et al.* Optimization of organic bi-layer solar cell through systematic study of anode treatment and material thickness. *Korean Journal of Chemical Engineering* **25**, 1036-1039 (2008).
- 312 Roman, L. S. *et al.* Trapping Light in Polymer Photodiodes with Soft Embossed Gratings. *Advanced Materials* **12**, 189-195 (2000).

- 313 Mihailetchi, V. D., Blom, P. W. M., Hummelen, J. C. & Rispens, M. T. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **94**, 6849-6854 (2003).
- 314 Riedel, I. & Dyakonov, V. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. *Physica Status Solidi (A) Applied Research* **201**, 1332-1341 (2004).
- 315 Hiorns, R. C. *et al.* The influence of molecular weight distribution on the optimal thermal treatment of poly(3-hexylthiophene) based bulk heterojunction photovoltaic cells. *The European Physical Journal - Applied Physics* **36**, 295-300, doi:10.1051/epjap:2006127 (2006).
- 316 Lee, Y. H., Oh, I. H., Lee, K. W., yoon, S. M. & Lee, C. E. Chain-ordering effect on Poly(3-hexylthiophene)-based solar cells. *Journal of the Korean Physical Society* **51**, 1457-1459 (2007).
- 317 Shin, C.-K. & Lee, H. Effect of alkyl side-chain length and solvent on the luminescent characteristics of poly(3-n-alkylthiophene). *Synthetic Metals* **140**, 177-181 (2004).
- 318 Yang, X. *et al.* Crystalline Organization of a Methanofullerene as Used for Plastic Solar-Cell Applications. *Advanced Materials* **16**, 802-806 (2004).
- 319 Ridolfi, G., Favaretto, L., Barbarella, G., Samorì, P. & Camaioni, a. N. Influence of the solvent on the aggregation of a poly(3-hexylthiophene)-quinquethiophene-S,S-dioxide blend at surfaces: an SFM study. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1704 (2005).
- 320 Kwong, C. Y., Djuris'ic, A. B., Chui, P. C., Cheng, K. W. & Chan, W. K. Influence of solvent on film morphology and device performance of poly(3-hexylthiophene):TiO₂ nanocomposite solar cells. *Chemical Physics Letters* **384**, 372-375 (2004).
- 321 Rait, S. *et al.* Effect of a buffer layer, composition and annealing on the performance of a bulk heterojunction polythiophene/fullerene composite photovoltaic device. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **39**, 191-197 (2007).
- 322 Liu, J., Shi, Y. & Yang, Y. Solvation-Induced Morphology Effects on the Performance of Polymer-Based Photovoltaic Devices. *Advanced Functional Materials* **11**, 420-424 (2001).
- 323 Ltaief, A. *et al.* Film morphology effects on the electrical and optical properties of bulk heterojunction organic solar cells based on MEH-PPV/C60 composite. *Materials Science and Engineering C* **25**, 67-75 (2005).
- 324 Davenas, J., Alcouffe, P., Ltaief, A. & Bouazizi, A. Influence of the nanoscale morphology on the photovoltaic properties of fullerene/MEH-PPV composites. *Macromolecular Symposia* **233**, 203-209 (2006).
- 325 Shaheen, S. E. *et al.* 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters* **78**, 841-843 (2001).
- 326 Rispens, M. T. *et al.* Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells. *Chem. Commun.*, 2116, doi:10.1039/b305988j (2003).
- 327 Martens, T. *et al.* Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM. *Synthetic Metals* **138**, 243-247 (2003).
- 328 Yang, X., vanDuren, J. K. J., Janssen, R. A. J., Michels, M. A. J. & Loos, J. Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(p-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices. *Macromolecules* **37**, 2151-2158 (2004).
- 329 Hoppe, H. *et al.* Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **14**, 1005-1011 (2004).
- 330 Sun, B., Snaith, H. J., Dhoot, A. S., Westenhoff, S. & Greenham, N. C. Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency. *Journal of Applied Physics* **97**, 014914-014916 (2005).
- 331 Mihailetchi, V. D. *et al.* 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* **89**, 012107-012103 (2006).
- 332 Pasquier, A. D., Miller, S. & Chhowalla, M. On the use of Ga-In eutectic and halogen light source for testing P3HT-PCBM organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 1828-1839 (2006).

- 333 Morana, M. *et al.* Organic field-effect devices as tool to characterize the bipolar transport in polymer-fullerene blends: The case of P3HT-PCBM. *Advanced Functional Materials* **17**, 3274-3283 (2007).
- 334 Zhao, J. *et al.* Phase diagram of P3HT/PCBM blends and its implication for the stability of morphology. *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 1587-1591 (2009).
- 335 Park, S. H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics* **3**, 297-302 (2009).
- 336 Yang, X., Duren, J. K. J. v., Janssen, R. A. J., Michels, M. A. J. & Loos, J. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/Methanofulleren plastic photovoltaic devices. *Macromolecules* **37**, 2151-2158 (2004).
- 337 Zhang, F. *et al.* Influence of Solvent Mixing on the Morphology and Performance of Solar Cells Based on Polyfluorene Copolymer/Fullerene Blends. *Advanced Functional Materials* **16**, 667-674 (2006).
- 338 Hoth, C. N., Choulis, S. A., Schilinsky, P. & Brabec, C. J. High photovoltaic performance of inkjet printed polymer:Fullerene blends. *Advanced Materials* **19**, 3973-3978 (2007).
- 339 Aernouts, T., Aleksandrov, T., Girotto, C., Genoe, J. & Poortmans, J. Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters* **92**, 033306 (2008).
- 340 Hoth, C. N., Choulis, S. A., Schinlinsky, P. & Brabec, C. J. On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 5398-5404 (2009).
- 341 Hoth, C. N. *et al.* Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **10**, 587-593 (2009).
- 342 Cook, S., Furube, A. & Katoh, R. Mixed Solvents for Morphology Control of Organic Solar Cell Blend Films. *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 1238-1241, doi:10.1143/JJAP.47.1238 (2008).
- 343 Kawano, K., Sakai, J., Yahiro, M. & Adachi, C. Effect of solvent on fabrication of active layers in organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 514-518 (2009).
- 344 Peet, J. *et al.* Method for increasing the photoconductive response in conjugated polymer/fullerene composites. *Applied Physics Letters* **89**, 252105-252103 (2006).
- 345 Pivrikas, A., Stadler, P., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Substituting the postproduction treatment for bulk-heterojunction solar cells using chemical additives. *Organic Electronics* **9**, 775-782 (2008).
- 346 Peet, J. *et al.* Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat Mater* **6**, 497-500 (2007).
- 347 Lee, J. K. *et al.* Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3619-3623, doi:10.1021/ja710079w (2008).
- 348 Petritsch, K. & Friend, R. H. Ultrathin organic photovoltaic devices. *Synthetic Metals* **102**, 976-976 (1999).
- 349 Aernouts, T. *et al.* Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions. *Thin Solid Films* **403-404**, 297-301 (2002).
- 350 Smith, A. P., Smith, R. R., Taylor, B. E. & Durstock, M. F. An Investigation of Poly(thienylene vinylene) in Organic Photovoltaic Devices. *Chemistry of Materials* **16**, 4687-4692, doi:doi:10.1021/cm049447n (2004).
- 351 Moulé, A. J., Bonekamp, J. B. & Meerholz, K. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics* **100**, 094503-094507 (2006).
- 352 Lenes, M., Koster, L. J. A., Mihailetschi, V. D. & Blom, P. W. M. Thickness dependence of the efficiency of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **88**, 243502 (2006).
- 353 Slooff, L. H. *et al.* Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling. *Applied Physics Letters* **90**, 143506-143503 (2007).
- 354 Vak, D. *et al.* Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation. *Applied Physics Letters* **91**, 081102-081103 (2007).

- 355 Monestier, F. *et al.* Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 405-410 (2007).
- 356 Hoppe, H., Shokhovets, S. & Gobsch, G. Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **1**, R40-R42 (2007).
- 357 Moulé, A. J. & Meerholz, K. Intensity-dependent photocurrent generation at the anode in bulk-heterojunction solar cells. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **92**, 209-218 (2008).
- 358 www.sigmaaldrich.com.
- 359 Brown, P. J. *et al.* Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **67**, 642031-6420316 (2003).
- 360 Berggren, M. *et al.* Thermal control of near-infrared and visible electroluminescence in alkyl-phenyl substituted polythiophenes. *Applied Physics Letters* **65**, 1489-1491 (1994).
- 361 Gregg, B. A. Evolution of Photophysical and Photovoltaic Properties of Perylene Bis(phenethylimide) Films upon Solvent Vapor Annealing. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 852-859, doi:doi:10.1021/jp952557k (1996).
- 362 Li, G. *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater* **4**, 864-868 (2005).
- 363 Shrotriya, V., Yao, Y., Li, G. & Yang, Y. Effect of self-organization in polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance. *Applied Physics Letters* **89**, 063505-063503 (2006).
- 364 Zhao, Y., Xie, Z., Qu, Y., Geng, Y. & Wang, L. Solvent vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **90**, 043504 (2007).
- 365 Fanchini, G., Miller, S. & Chhowalla, M. In situ photoluminescence and Raman study of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing. *Cornell University Library, Physics, Condensed Matter* (2007).
- 366 Campoy-Quiles, M. *et al.* Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat Mater* **7**, 158-164 (2008).
- 367 Guo, T. F. *et al.* Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells. *Thin Solid Films* **516**, 3138-3142 (2008).
- 368 Chu, C.-W. *et al.* Control of the nanoscale crystallinity and phase separation in polymer solar cells. *Applied Physics Letters* **92**, 103306-103303 (2008).
- 369 Ko, C.-J., Lin, Y. K. & Chen, F. C. Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices. *Advanced Materials* **19**, 3520-3523 (2007).
- 370 Kim, K. & Carroll, D. L. Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene)/C₆₀ bulk heterojunction photovoltaic devices. *Applied Physics Letters* **87**, 203113-203113 (2005).
- 371 Park, M., Chin, B. D., Yu, J.-W., Chun, M.-S. & Han, S.-H. Enhanced photocurrent and efficiency of poly(3-hexylthiophene)/fullerene photovoltaic devices by the incorporation of gold nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **14**, 382-386 (2008).
- 372 Chang, M. Y., Chen, Y. F., Tsai, Y. S. & Chi, K. M. Blending platinum nanoparticles into poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester enhances the efficiency of polymer solar cells. *Journal of the Electrochemical Society* **156** (2009).
- 373 Berson, S., De Bettignies, R., Bailly, S., Guillerez, S. & Jusselme, B. Elaboration of P3HT/CNT/PCBM composites for organic photovoltaic cells. *Advanced Functional Materials* **17**, 3363-3370 (2007).
- 374 Chaudhary, S., Lu, H., Müller, A. M., Bardeen, C. J. & Ozkan, M. Hierarchical placement and associated optoelectronic impact of carbon nanotubes in polymer-fullerene solar cells. *Nano Letters* **7**, 1973-1979 (2007).
- 375 Liu, L., Stanchina, W. E. & Li, G. Effects of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes on performance of bulk heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters* **94**, 233309 (2009).

- 376 Belcher, W. J., Wagner, K. I. & Dastoor, P. C. The effect of porphyrin inclusion on the spectral response of ternary P3HT:porphyrin:PCBM bulk heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 447-452 (2007).
- 377 Ismail, Y. A. M., Soga, T. & Jimbo, T. Improvement in light harvesting and performance of P3HT:PCBM solar cell by using 9,10-diphenylanthracene. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1582-1586 (2009).
- 378 Kim, Y. *et al.* Effect of electron-transport polymer addition to polymer/fullerene blend solar cells. *Synth. Met.* **152**, 105-108 (2005).
- 379 Sivula, K., Ball, Z. T., Watanabe, N. & Fréchet, J. M. J. Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells. *Advanced Materials* **18**, 206-210 (2006).
- 380 Hayashi, Y., Sakuragi, H., Soga, T., Alexandrou, I. & Amaratunga, G. A. J. Bulk heterojunction solar cells based on two kinds of organic polymers and fullerene derivative. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **313-314**, 422-425 (2008).
- 381 Kim, H., Shin, M. & Kim, Y. Distinct annealing temperature in polymer: Fullerene: Polymer ternary blend solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 1620-1623 (2009).
- 382 Rajaram, S., Armstrong, P. B., Bumjoon, J. K. & Fréchet, J. M. J. Effect of addition of a diblock copolymer on blend morphology and performance of poly(3-hexylthiophene):perylene diimide solar cells. *Chemistry of Materials* **21**, 1775-1777 (2009).
- 383 Campoy-Quiles, M., Kanai, Y., El-Basaty, A., Sakai, H. & Murata, H. Ternary mixing: A simple method to tailor the morphology of organic solar cells. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **10**, 1120-1132 (2009).
- 384 Bechara, R. *et al.* Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thienothiophene based copolymers as nucleating agents for polythiophene crystallization. *Applied Physics Letters* **93**, 013306-013303 (2008).
- 385 Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. & Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials* **12**, 481-494 (2000).
- 386 Magnus, G. & Olle, I. Flexible arrays of submicrometer-sized polymeric light emitting diodes. *Advanced Materials* **7**, 1012-1015 (1995).
- 387 Granstrom, M. & Inganas, O. White light emission from a polymer blend light emitting diode. *Applied Physics Letters* **68**, 147-149 (1996).
- 388 Carter, S. A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. J. & Scott, J. C. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Applied Physics Letters* **70**, 2067-2069 (1997).
- 389 Scott, J. C., Carter, S. A., Karg, S. & Angelopoulos, M. Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **85**, 1197-1200 (1997).
- 390 Elschner, A. *et al.* PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes *Synthetic Metals* **111**, 139-143 (2000).
- 391 Fichet, G. *et al.* Self-Organized Photonic Structures in Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **16**, 1908-1912 (2004).
- 392 Granstrom, M., Berggren, M. & Inganas, O. Micrometer- and Nanometer-Sized Polymeric Light-Emitting Diodes. *Science* **267**, 1479-1481, doi:10.1126/science.267.5203.1479 (1995).
- 393 Brewer, P. J. *et al.* Influence of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) in polymer LEDs. *Physical Review B* **74**, 115202-116207 (2006).
- 394 Kim, W. H. *et al.* Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes. *Applied Physics Letters* **80**, 3844-3846 (2002).
- 395 Aernouts, T. *et al.* Printable anodes for flexible organic solar cell modules. *Thin Solid Films* **451-452**, 22-25 (2004).
- 396 Okuzaki, H., Ishihara, M. & Ashizawa, S. Characteristics of conducting polymer transistors prepared by line patterning *Synthetic Metals* **137**, 947-948 (2003).
- 397 Nilsson, D. *et al.* Bi-stable and Dynamic Current Modulation in Electrochemical Organic Transistors. *Advanced Materials* **14**, 51-54 (2002).

- 398 Kawase, T., Sirringhaus, H., Friend, R. H. & Shimoda, T. Inkjet Printed Via-Hole Interconnections and Resistors for All-Polymer Transistor Circuits. *Advanced Materials* **13**, 1601-1605 (2001).
- 399 Epstein, A. J., Hsu, F.-C., Chiou, N.-R. & Prigodin, V. N. Doped Conducting Polymer-Based Field Effect Devices. *Synthetic Metals* **137**, 859-861 (2003).
- 400 Hong, K. *et al.* Reducing the contact resistance in organic thin-film transistors by introducing a PEDOT:PSS hole-injection layer. *Organic Electronics* **9**, 864-868 (2008).
- 401 Sirringhaus, H. *et al.* High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **290**, 2123-2126, doi:10.1126/science.290.5499.2123 (2000).
- 402 Kim, J. Y., Jung, J. H., Lee, D. E. & Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synthetic Metals* **126**, 311-316 (2002).
- 403 Yoo, I. *et al.* The effect of a buffer layer on the photovoltaic properties of solar cells with P3OT:fullerene composites. *Synthetic Metals* **153**, 97-100 (2005).
- 404 Nguyen, T. P. & de Vos, S. A. An investigation into the effect of chemical and thermal treatments on the structural changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrenesulfonate and consequences on its use on indium tin oxide substrates. *Applied Surface Science* **221**, 330-339 (2004).
- 405 Steirer, K. X. *et al.* Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 2781-2786 (2009).
- 406 Eom, S. H. *et al.* Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer. *Organic Electronics: physics, materials, applications* **10**, 536-542 (2009).
- 407 Brabec, C. J., Shaheen, S. E., Winder, C., Sariciftci, N. S. & Denk, P. Effect of LiF/metal electrodes on the performances of plastic solar cells. *Applied physics letters* **80**, 1288 (2002).
- 408 Mihailetchi, V. D., Koster, L. J. A. & Blom, P. W. M. Effect of metal electrodes on the performance of polymere : fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **85**, 970 (2004).
- 409 Ahlswede, E., Hanisch, J. & Powalla, M. Comparative study of the influence of LiF, NaF, and KF on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters* **90**, 163504-163503 (2007).
- 410 Hanisch, J., Ahlswede, E. & Powalla, M. All-sputtered contacts for organic solar cells. *Thin Solid Films* **516**, 7241-7244 (2008).
- 411 Zhao, Y., Xie, Z., Qu, Y., Geng, Y. & Wang, L. Effects of thermal annealing on polymer photovoltaic cells with buffer layers and in situ formation of interfacial layer for enhancing power conversion efficiency. *Synthetic Metals* **158**, 908-911 (2008).
- 412 Reese, M. O. *et al.* Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 746-752 (2008).
- 413 Sivula, K., Luscombe, C. K., Thompson, B. C. & Frechet, J. M. J. Enhancing the Thermal Stability of Polythiophene:Fullerene Solar Cells by Decreasing Effective Polymer Regioregularity. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 13988-13989, doi:10.1021/ja064434r (2006).
- 414 Huang, Y. *et al.* Polythiophene Derivative with the Simplest Conjugated-Side-Chain of Alkenyl: Synthesis and Applications in Polymer Solar Cells and Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 13476-13482, doi:doi:10.1021/jp8055043 (2008).
- 415 Zhang, Y., Tajima, K., Hirota, K. & Hashimoto, K. Synthesis of All-Conjugated Diblock Copolymers by Quasi-Living Polymerization and Observation of Their Microphase Separation. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7812-7813, doi:10.1021/ja8023516 (2008).
- 416 Ouhib, F. *et al.* Photovlotaic cells based on polythiophene carrying lateral phenyl groups. *Thin Solid Films* (2008).
- 417 Bertho, S. *et al.* Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 753-760 (2008).

- 418 Yang, C. *et al.* Functionalized methanofullerenes used as n-type materials in bulk-heterojunction polymer solar cells and in field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 6444-6450 (2008).
- 419 Zhang, Y. *et al.* A simple and effective way of achieving highly efficient and thermally stable bulk-heterojunction polymer solar cells using amorphous fullerene derivatives as electron acceptor. *Chemistry of Materials* **21**, 2598-2600 (2009).
- 420 Huo, L., Zhou, Y. & Li, Y. Alkylthio-substituted polythiophene: Absorption and photovoltaic properties. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 925-931 (2009).
- 421 Wang, Y. *et al.* In Situ Polymerized Carboxylated Diacetylene as a Hole Conductor in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials* **18**, 4215-4217, doi:10.1021/cm0609045 (2006).
- 422 Wang, Y. *et al.* In situ polymerization of amphiphilic diacetylene for hole transport in solid state dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics* **7**, 546-550 (2006).
- 423 Kim, B. J., Miyamoto, Y., Ma, B. & Fréchet, J. M. J. Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics. *Advanced Functional Materials* **19**, 2273-2281 (2009).
- 424 Markov, D. E., Amsterdam, E., Blom, P. W. M., Sieval, A. B. & Hummelen, J. C. Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure with a Side-Chain Cross-Linked Fullerene Layer. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 5266-5274, doi:10.1021/jp0509663 (2005).
- 425 Krebs, F. C. & Spanggaard, H. Significant Improvement of Polymer Solar Cell Stability. *Chem. Mater.* **17**, 5235-5237 (2005).
- 426 Bjerring, M., Nielsen, J. S., Siu, A., Nielsen, N. C. & Krebs, F. C. An explanation for the high stability of polycarboxythiophenes in photovoltaic devices--A solid-state NMR dipolar recoupling study. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92**, 772-784 (2008).
- 427 Drees, M. *et al.* Stabilization of the nanomorphology of polymer-fullerene "bulk heterojunction" blends using a novel polymerizable fullerene derivative. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 5158-5163 (2005).
- 428 Dautel, O. J. *et al.* Nanostructuring of phenylenevinylenediimide-bridged silsesquioxane: From electroluminescent molecular J-aggregates to photoresponsive polymeric H-aggregates. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 4892-4901 (2006).
- 429 Bellmann, E. *et al.* New Triarylamine-Containing Polymers as Hole Transport Materials in Organic Light-Emitting Diodes: Effect of Polymer Structure and Cross-Linking on Device Characteristics. *Chemistry of Materials* **10**, 1668-1676, doi:10.1021/cm980030p (1998).
- 430 Bayerl, M. S. *et al.* Crosslinkable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating. *Macromolecular Rapid Communications* **20**, 224-228 (1999).
- 431 Braig, T., Müller, D. C., Gross, M., Meerholz, K. & Nuyken, O. Crosslinkable hole-transporting polymers by palladium-catalyzed C-N-coupling reaction. *Macromolecular Rapid Communications* **21**, 583-589 (2000).
- 432 Benoit, D. *et al.* Organic light-emitting diodes with multiple photocrosslinkable hole-transport layers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **41**, 2726-2732 (2003).
- 433 Yang, C. *et al.* Electroluminescent and photovoltaic properties of the crosslinkable poly(phenylene vinylene) derivative with side chains containing vinyl groups. *Macromolecular Chemistry and Physics* **206**, 1311-1318 (2005).
- 434 Bozano, L. D. *et al.* Electroluminescent devices based on cross-linked polymer blends. *Journal of Applied Physics* **94**, 3061-3068 (2003).
- 435 Bacher, E. *et al.* Synthesis and characterization of photo-cross-linkable hole-conducting polymers. *Macromolecules* **38**, 1640-1647 (2005).
- 436 Choi, D. H. *et al.* Luminescence properties of MEH-PPV and its crosslinked polymer: Effect of crosslink on photoluminescence and electroluminescence. *Synthetic Metals* **156**, 685-689 (2006).
- 437 Zhang, Y.-D. *et al.* Photo-crosslinkable polymers as hole-transport materials for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1703-1708 (2002).

- 438 Lee, S., Lyu, Y.-Y. & Lee, S.-H. The use of cross-linkable interlayers to improve device
performances in blue polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **156**, 1004-1009 (2006).
- 439 Li, X.-C. *et al.* A blue light emitting copolymer with charge transporting and photo-
crosslinkable functional units. *Synthetic Metals* **1997**, 437-438 (1997).
- 440 Zhou, E., Tan, Z. a., Yang, C. & Li, Y. Linking Polythiophene Chains Through Conjugated
Bridges: A Way to Improve Charge Transport in Polymer Solar Cells. *Macromolecular Rapid
Communications* **27**, 793-798 (2006).
- 441 Tu, G. *et al.* The influence of interchain branches on solid state packing, hole mobility and
photovoltaic properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT). *Macromolecular Rapid
Communications* **28**, 1781-1785 (2007).
- 442 Al-Ibrahim, M. *et al.* The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes)
on the device parameters in flexible polymer solar cells. *Organic Electronics: physics,
materials, applications* **6**, 65-77 (2005).