



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs

Théodulf Rousseau

► **To cite this version:**

Théodulf Rousseau. Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs. Physique Classique [physics.class-ph]. Université d'Angers, 2011. Français. NNT: . tel-00984367

HAL Id: tel-00984367

<https://theses.hal.science/tel-00984367>

Submitted on 28 Apr 2014

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

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

Elaboration et caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs

Thèse de doctorat
Spécialité : Physique
Ecole doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire
(3MPL)

Présentée et soutenue publiquement
le **15 décembre 2011**
à l'Université d'ANGERS

par **Théodulf Rousseau**

Devant le jury ci-dessous :

L. HIRSCH	Directeur de recherche CNRS, Université Bordeaux1	Rapporteur
T. HEISER	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
G. HADZIIOANNOU	Professeur, Université Bordeaux1	Examineur
J-M. RAIMUNDO	Maitre de conférences, Université Aix-Marseille	Examineur
P. BLANCHARD	Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers	Examineur
J. RONCALI	Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers	
	Directeur de thèse	

Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200
2, Bd Lavoisier 49045 Angers CEDEX

ED500

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mon directeur de thèse, Jean Roncali, Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir confié le thème de ce travail, guidé et encouragé tout au long de sa réalisation et pour les nombreuses discussions et conseils prodigués.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr. Lionel Hirsch, Directeur de Recherche CNRS et au Professeur Thomas Heiser d'avoir accepté de juger ce travail. Un grand merci également à l'égard du Professeur Georges Hadziioannou de l'Université de Bordeaux 1, du Dr. Jean-Manuel Raimundo, Maître de Conférence à l'Université d'Aix Marseille et du Dr. Philippe Blanchard, Directeur de Recherche CNRS pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'équipe de Thomas Heiser pour l'accueil chaleureux lors de mon dernier séjour à Strasbourg. En particulier, un grand merci au Dr. Patrick Lévêque, Maître de Conférence à l'Université de Strasbourg, pour son encadrement, sa bonne humeur et surtout pour les nombreuses discussions d'ordre scientifique.

Je veux remercier tout particulièrement le Dr. Sylvie Dabos de m'avoir formé à l'AFM et d'avoir consacré beaucoup de temps pour les traitements d'images. Merci au Dr. Maiténa Oçafrain, de m'avoir initié à l'électrochimie à l'état solide, et également à Magali Allain pour son aide précieuse sur la diffraction des rayons X. Je veux remercier également le Dr. Antonio Cravino pour ses conseils ainsi que le Dr. Olivier Alévêque pour sa bonne humeur et son apport technique au quotidien à la maîtrise des aléas de la boîte à gants et des pompes turbo-moléculaires.

Je veux bien évidemment remercier les collègues doctorants anciens et nouveaux d'avoir enrichi ces trois années tant sur le plan scientifique que culturel et récréatif. Et, par-dessus tout, un grand merci à tous les membres de l'équipe SCL et à l'ensemble des membres du laboratoire pour cette excellente ambiance de convivialité qui a fait du MOLTECH-Anjou un lieu propice à mon épanouissement scientifique.

Enfin, je ne pouvais finir sans remercier les copains de Salsa SUAPS d'Angers et de Strasbourg, mes amis proches, ma famille ainsi que Christiane et Jean-Luc pour leur soutien et encouragement permanents.

Dédicace

A la mémoire de ma mère S. Danazard et de M. Ridoré parties trop tôt sans pouvoir assister à l'accomplissement de ce travail. Et pourtant vous avez joué un rôle capital dans l'homme que je suis devenu.

A ma grand'mère Thérèse et ma tante Lily pour avoir guidé mes jeunes années dans la voie de la spiritualité, de la curiosité et de la science.

A Fanny mon amour pour ton soutien indéfectible.

Table des Matières

1. Introduction : Principes et Filières Photovoltaïques	17
1.1 Introduction	18
1.2 Généralités sur la conversion photovoltaïque	19
1.2.1 Le rayonnement solaire	19
1.2.2 Effet photoélectrique et jonction p-n	20
1.2.3 Caractérisations électriques et spectrales	21
1.3 Cellules solaires inorganiques	24
1.3.1 Cellules solaires au silicium	24
1.3.2 Cellules solaires en couches minces inorganiques	25
1.3.3 Cellules solaires hybrides	28
1.4 Cellules solaires organiques	29
1.4.1 Architectures des cellules solaires organiques	29
1.4.1.1 Cellules Schottky	29
1.4.1.2 Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A	30
1.4.1.3 Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ	31
1.4.1.4 Cellules à structure PIN	31
1.4.1.5 Cellules Tandem	32
1.4.2 Fonctionnement des hétéro-jonctions D/A	33
1.4.3 Principaux Matériaux actifs pour BHJ	35
1.4.3.1 Matériaux accepteurs	35
1.4.3.2 Matériaux donneurs polymères	36
1.4.3.3 Matériaux donneurs moléculaires	38
1.5 Objectifs du travail	44
1.6 Références	45
2. Analyse et optimisation du protocole de fabrication de cellules solaires organiques P3HT-PCBM	50
2.1 Introduction	51
2.2 Etat de l'art	52
2.3 Etude des films P3HT	58
2.4 Etude des films P3HT-PCBM	61
2.5 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des films P3HT-PCBM	63
2.5.1 Degré d'humidité du substrat	63
2.5.2 Température de la solution de dépôt	64
2.6 Elaboration de cellules de type hétérojonction volumique (BHJ)	65
2.6.1 Premiers résultats	65
2.6.2 Elaboration de cellules BHJ optimisées	65

2.6.2.1	Mise au point des conditions de dépôts des films P3HT-PCBM	65
2.6.2.2	Mise au point des conditions optimales de recuit	67
2.7	Conclusion	77
2.8	Références	78
3.	Elaboration de cellules solaires organiques à base de nouveaux donneurs dérivés du dicétopyrrolopyrrole	82
3.1	Introduction	83
3.2	Propriétés électroniques des chromophores DPP	85
3.2.1	Propriétés physiques des films	88
3.3	Evaluation des propriétés photovoltaïques	91
3.3.1	Elaboration de cellules bicouches	91
3.3.2	Elaboration de cellules BHJ	93
3.4	Conclusion	96
3.5	Références	97
4.	Elaboration de cellules solaires organiques à base de nouveaux donneurs dérivés du BODIPY	98
4.1	Introduction	99
4.2	Evaluation de nouveaux donneurs dérivés du BODIPY	100
4.2.1	Propriétés optoélectroniques	101
4.2.2	Elaboration de cellules solaires à hétérojonction D/A	103
4.3	Cellules solaires organiques à base de donneurs multiples	116
4.4	Optimisation du transport de charges positives	123
4.5	Conclusion	129
4.6	Références	130
5.	Conclusion générale et perspectives.....	132
6.	Annexe expérimentale	135
6.1	Description des étapes technologiques de fabrication des CSO	136
6.1.1	Traitement de surface de l'ITO	137
6.1.2	Dépôt et caractérisations de la couche PEDOT : PSS	140
6.1.3	Dépôt de la couche active	143
6.1.4	Dépôt de la cathode par évaporation thermique sous vide	148
6.2	Caractérisations des couches minces	151
6.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	151
6.2.2	Voltampérométrie cyclique	151
6.2.3	Diffraction des rayons X.....	152
6.2.4	Microscopies optique et à force atomique	153
6.2.5	Mesure des épaisseurs.....	153
6.3	Caractérisations des cellules solaires organiques	154

6.3.1	Caractérisation électrique J-V.....	154
6.3.2	Caractérisation spectrale	157
6.4	Evaluation de la mobilité des trous par la méthode SCLC	160
6.4.1	Mise en œuvre expérimentale	161
6.4.2	Caractérisation électrique et extraction de la mobilité	162
6.4.3	Résultats avec le P3HT	163
6.4.4	Résultats avec les BODIPYs	164
6.5	Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires	166
6.6	Références	166

Liste des figures

Fig.1. 1. (Gauche) : Variation spectrale de la puissance émise par le soleil : --- corps noir ; --- AM0; --- AM1.5 ; (Droite) Définition de la norme AMx.....	19
Fig.1. 2. Haut: Principe de l'effet photovoltaïque ; Bas : structure d'une jonction p-n à l'équilibre	21
Fig.1. 3 : Schéma équivalent électrique d'une cellule PV sous illumination	21
Fig.1. 4. Caractéristiques JV sous obscurité et sous éclairage AM1.5.....	22
Fig.1. 5 : Schéma d'une cellule au silicium cristallin à jonction PN	24
Fig.1. 6 : De gauche à droite : Schémas d'une cellule au silicium cristallin à jonction PN et d'une cellule au silicium amorphe hydrogéné à structure P-I-N.....	25
Fig.1. 7. Schéma d'une cellule à hétérojonction CdTe/CdS	26
Fig.1. 8. Schéma d'une cellule CIGS	27
Fig.1. 9. Principe de fonctionnement d'une cellule DSSC	28
Fig.1. 10 : Schéma d'une cellule Schottky	29
Fig.1. 11. Exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky	30
Fig.1. 12. (Haut) : cellule bicouche ; (bas) : Matériaux actifs utilisés dans la cellule de Tang	30
Fig.1. 13. Structure de cellules à hétérojonction volumique réelle (gauche) et idéale (droite).....	31
Fig.1. 14. Schéma d'une cellule solaire à structure PIN	32
Fig.1. 15. Architecture générale d'une cellule tandem en série.....	33
Fig.1. 16. Exemple de cellule tandem à base de polymères (gauche) ; spectres d'absorption des mélanges polymère :PCBM tirés de la publication de Heeger citée ci dessus ⁴⁷ (droite).....	33
Fig.1. 17. Principe de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A	34
Fig.1. 18. Accepteurs polymères dérivés du PPV.....	35
Fig.1. 19. Accepteurs moléculaires dérivés de pérylènes diimides	35
Fig.1. 20. Structures des dérivés solubles de fullerènes utilisés comme accepteurs.....	36
Fig.1. 21. Exemples de polymères donneurs utilisés dans les BHJ	37
Fig.1. 22. Concept de semi-conducteur organique 3D	39
Fig.1. 23. Exemples de TPA à transfert de charge interne développés dans le groupe SCL	40
Fig.1. 24. Exemples de dérivés de DPP.	41
Fig. 2. 1 : Possibilités de couplage entre deux motifs 3-alkylthiophène	52
Fig. 2. 2 : Principales voies de synthèse du P3HT régio-régulier.	52
Fig. 2. 3. Spectres d'absorption UV-Vis de films de P3HT (1-3) de a) à c) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. : (Pointillés : avant recuit ; trait plein : 100°C ; tirets:150°C).....	59
Fig. 2. 4. Diffractogrammes d'un film de P3HT(3) déposé sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. Gauche : spectre initial, Droite : après 10 min de recuit à 130°C.	59

Fig. 2. 5 : Images AFM des films de P3HT 1, 2, 3 , (de haut en bas) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s] avant (gauche) et après (droite) 10 mn de recuit à 130°C.....	60
Fig. 2. 6 . Effet du recuit sur le spectre d'absorption UV-Vis de films P3HT/PCBM (tirets: 150°C; trait plein : 100°C, pointillés : avant recuit) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. De haut en bas : a) 1 ; b) 2 ; c) 3	61
Fig. 2. 7 . Diffractogrammes d'un film P3HT(3)/PCBM déposé sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. Gauche : spectre initial, droite : après 10 min à 130°C.....	62
Fig. 2. 8 . Images AFM de films P3HT/PCBM avant (haut) et après (bas) recuit 10 min à 130°C, déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. De gauche à droite : 1, 2, 3	62
Fig. 2. 9 . Spectres d'absorption UV-Vis de films P3HT(3)/PCBM déposés à différentes vitesses de rotation (tirets : 200-520 rpm; trait plein : 2000-5200 rpm, pointillés : 3846-9999 rpm). Gauche : substrat "humide", Droite substrat "sec".....	63
Fig. 2. 10 . Spectres UV-Vis de films P3HT(3)/PCBM déposés à partir d'une solution à 75°C (pointillé) et à 0°C (trait plein) selon le programme de spin casting [200rpm-3s, 520rpm-9s].....	64
Fig. 2. 11 . Spectres UV-Vis de films P3HT(3)-PCBM déposés à vitesse de rotation constante (gauche) : 300 rpm (tirets), 800 rpm (trait plein) ; et deux vitesses différentes (droite) tirets:300-600 rpm; trait plein : 300-780 rpm, pointillés : 2000-5200 rpm.....	66
Fig. 2. 12 Gauche : Caractéristiques J/V de la meilleure cellule 3 /PCBM (pointillés blancs : sous obscurité; pointillés noirs : sous éclairage AM1.5 90mW/cm ² ; pointillés rouges : après recuit thermique de 110°C pendant 60 mn);.....	70
Fig. 2. 13 . Variation de J_{sc} avec la puissance lumineuse incidente ($P_{AM1.5}$) de la meilleure cellule 3 /PCBM (haut : échelle linéaire ; bas échelle logarithmique).....	71
Fig. 2. 14 : Images AFM (2.8µm x 2.8µm) de films P3HT(3)-PCBM [300rpm-3s, 600rpm-9s] avant (haut) et après traitement thermique 110°C- 20mn (milieu) ; RX avant (bas-gauche) et après recuit (bas-droite).....	72
Fig. 2. 15 : Voltammogrammes cycliques de films déposés sur ITO enregistrés dans 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₃ CN à 20, 50 et 100 mV s ⁻¹ pour P3HT (gauche) et P3HT+PCBM (milieu). De gauche à droite : P3HT, P3HT+PCBM (conditions de la Fig, 2.11 à [300rpm-3s, 600rpm-9s]); P3HT+PCBM (trait plein noir: avant recuit ; trait plein rouge : après 100°C 10 min ; tirets : après 125°C 10 min) à 20 mV s ⁻¹	73
Fig. 3. 1 : Benzofurane-thiophène DPP (BFT).....	83
Fig. 3. 2 : Structure chimique des molécules étudiées.....	84
Fig. 3. 3 : Spectres d'absorption UV-Vis de BFT (pointillés), BFT-OS (tirets), BFT-SS (trait plein) dans le dichlorométhane.....	85
Fig. 3. 4 : Spectres d'absorption UV-Vis des films : a) BFT (trait plein) et BTT (trait rouge); b) BFT (trait plein) et BTF (tirets); c) BFT (trait plein) et BFF (tirets) ; d) BFT (trait plein) et BFT-SS (tirets) ..	86
Fig. 3. 5 : Voltampérométrie cyclique de BFT (noir), BFT-OS (bleu) and BFT-SS (rouge). Haut : Oxydation dans 0.10 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ , bas: réduction dans 0.10 M Bu ₄ NPF ₆ /THF, scan rate : 100 mV s ⁻¹	87
Fig. 3. 6 Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de films avec la température : a) : BFT (trait plein : avant recuit ; tirets : 60°C ; pointillés : 100-140°C) ; b) BFT-SS (trait plein : 0°C ; pointillés 60°C ; tirets :120°C); c) BTT (trait plein : 0°C ; tirets : 50°C ; pointillés courts : 225°C ; pointillés épais : 300°C); d) BTF (trait plein : 0°C ; tirets : 75°C ; pointillés: 200°C) ; e) BFF (trait plein : 0°C ; pointillés courts : 175°C ; tirets : 250°C ; pointillés épais: 275°C).....	89
Fig. 3. 7 Diagrammes RX des films réalisés avant recuit. : a) BFT , b) BFT-SS , c) BTT , d) BTF et e) BFF	90

Fig. 3. 8: Spectres EQE de cellules bicouches à base des donneurs dérivés de DPP et C₆₀ comme accepteur. a) **BFT** ; b) **BTT** ; c) **BTF** ; d) **BFF**. Noir : avant recuit; rouge : après 10 minutes de recuit thermique : a) **BFT** 130°C ; b) **BTT** pas d'effet de recuit; c) **BTF** : 90°C ; d) **BFF** 120°C..... 91

Fig. 3. 9 : Caractéristiques électriques *J-V* des cellules bicouches à base de **donneur**/C₆₀ (dans les mêmes conditions que la Fig. 3.8 et après recuit thermique). Sous obscurité (pointillés blancs) et sous éclaircissement solaire AM1.5 d'intensité 90 mW cm⁻². De gauche à droite : **BFT** et **BTF** 92

Fig. 3. 10 : Caractéristiques électriques *J-V* des cellules BHJ sous condition AM1.5 90mW cm⁻² après recuit thermique pendant 10 minutes. Gauche : **BFT** 70°C, Droite : **BFT-SS** 100°C. 94

Fig. 3. 11 : Comparaison de spectres EQE après recuit thermique pendant 10 minutes. Gauche : **BFT** 70°C, Droite : **BFT-SS** 100°C..... 95

Fig.4. 1. Structure générale d'un BODIPY (gauche), F-BODIPY (droite). 99

Fig.4. 2 : Structure chimique des BODIPYs étudiés 101

Fig.4. 3. Spectres d'absorption UV-Vis des films de composés **1** (pointillés), **2** (tirets), **3** (trait plein) sur ITO/PEDOT-PSS..... 102

Fig.4. 4. (Gauche) Niveaux d'énergie des composés **1**, **2** et **3** par rapport au C₆₀. (Droite) Spectres d'absorption UV-Vis des films de composés **1** (pointillés), **2** (tirets), **3** (trait plein) sur ITO/PEDOT-PSS 104

Fig.4. 5. De haut en bas : spectres d'absorption de films **1**, **2**, **3** (trait plein) et EQE (pointillés) des meilleurs dispositifs ITO/PEDOT/(**1**, **2**, **3**)/C₆₀/Al 105

Fig.4. 6. Caractéristiques *J-V* sous condition AM1.5 à 100mw cm⁻² des meilleures cellules ITO/PEDOT/(**1**, **2**, **3**)/C₆₀/Al. De haut en bas : **1**, **2**, **3** 106

Fig.4. 7. De haut en bas : spectres d'absorption de films **2**/PCBM, **3**/PCBM (trait plein) et spectres EQE des meilleurs dispositifs ITO/PEDOT/(**2**, **3**)/PC₆₁BM /Al (pointillés) 108

Fig.4. 8. Caractéristiques *J* vs *V* sous AM 1.5 100mW cm⁻². De haut en bas : **2**/PCBM, **3**/PCBM 109

Fig. 4.9. Evolution du spectre d'absorption de films du composé **3** (gauche) et **3**/PCBM (ratio 1 :3) (droite) après 10 minutes de recuit. Spectre initial (trait plein), 50°C (tirets); 70°C (pointillés longs) ; 90°C (pointillés courts) 110

Fig.4. 10: Spectres d'absorption et EQE des meilleures cellules à base de **4**/PCBM (haut) et **5**/PCBM (bas)..... 111

Fig.4. 11. Caractéristiques *J-V* dans le noir et sous lumière AM1.5 (100mW cm⁻²) de cellules BHJ **4**/PCBM (gauche) et **5**/PCBM (droite) 112

Fig.4. 12 : Spectres UV-Vis de films de **6**/PCBM (gauche) déposés à 800 RPM (tirets), 1300 RPM (trait plein), 1500 RPM (pointillés); et de **7**/PCBM (droite) déposés à 800 RPM (tirets), 1050 RPM (trait plein), et 1500 RPM (pointillés) 112

Fig.4. 13 . Caractéristiques *J/V* des cellules à base de **6**/PCBM (gauche) et **7**/PCBM (droite) 113

Fig.4. 14 . Comparaison des niveaux électroniques des composés **6** et **7** avec ceux du PC₆₁BM¹⁷ . 114

Fig.4. 15 : Spectres d'absorption UV Vis de films déposés à 1300rpm-60s. Pointillés : **8**/PCBM; trait plein : **9**/PCBM..... 115

Fig.4. 16 : Caractéristiques *J-V* des cellules BHJ à base de **8**/PCBM (gauche) et **9**/PCBM (droite) . 115

Fig.4. 17. (Gauche) niveaux d'énergie des composés **2** et **3** et du PCBM. (Droite) Spectre solaire AM1.5 (bleu) ; spectres d'absorption de films des composés **2** (trait plein) et **3** (tirets) sur du verre . 116

Fig.4. 18. Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) en solution dans CH ₂ Cl ₂ des composés 2 (gauche) et 3 (droite). Excitation à 570 nm (gauche) et 645nm (droite).....	117
Fig. 4. 19 Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) en solution dans CH ₂ Cl ₂ du mélange de composés 2 et 3 . Excitation à 570 nm (gauche) et 645nm (droite)	117
Fig.4. 20. (Gauche) Spectres Absorption de film 2 :3 (tirets) et EQE (trait plein) de la meilleure cellule. Droite : Caractéristiques courant vs tension de la meilleure cellule bicouche à donneurs multiples sous AM1.5 (100mW/cm ²)	118
Fig.4. 21. Caractérisations spectrales (gauche) et électriques (droite) sous éclairement AM1.5 100mW cm ⁻² de la meilleure cellule BHJ ITO/(2 :3) :PC ₆₁ BM/Al réalisée dans le chloroforme ; ratio 1 :1 :4 , dépôt à 800rpm-60s	120
Fig.4. 22 De gauche à droite : caractéristiques spectrales (trait plein : spectre d'absorption ; pointillés : spectre EQE) et électriques (pointillés blancs : obscurité ; pointillés noirs : sous AM1.5 100 mW cm ⁻²) de la meilleure cellule BHJ 2 :3 :PC ₆₁ BM (1 :1 :4 ratio) réalisée dans le chlorobenzène à 800rpm-60s.....	121
Fig.4. 23 .Images AFM (5µm x 5µm) en mode Tapping des films 2:3 : PCBM (1:1:4 wt ratio) réalisés à partir du chloroforme (haut) et chlorobenzène (bas). Les images ont été collectées à l'air en utilisant une pointe en silicium dotée d'une constante de raideur de 40N m ⁻¹ et d'une fréquence de résonance de 300 kHz.....	122
Fig.4. 24. Structure chimique du composé 10 issu du composé 3	123
Fig.4. 25 Evolution des spectres d'absorption des films de composé 3 (gauche) et 10 (droite) après 10 minutes de recuit. Sans recuit (trait plein), 50°C (tirets); 70°C (pointillés longs) ; 90°C (pointillés courts).....	124
Fig.4. 26. Diagrammes RX des films de 3 (bleu) et 10 (noir) sur verre.	125
Fig.4. 27: Spectres d'absorption de films 10 /PCBM contenant 67% PCBM (haut) et 75% de PCBM (bas). Trait plein: spectre initial ; tirets : 100°C-10mn ; pointillés : 130°C-10mn.....	125
Fig.4. 28. Diagrammes RX des films de 10 /PCBM contenant 75% de PCBM (noir) et après un recuit de 100°C pendant 10mn (rouge).....	126
Fig.4. 29. Spectres d'absorption (trait plein) et EQE (pointillés) des meilleures BHJ à base de 10 /PCBM (gauche) et 3 /PCBM (droite).	127
Fig.4. 30. Caractéristiques J-V des BHJ à base de 10 /PCBM (gauche) et 3 /PCBM (droite) réalisées selon ratio 1 :2 dans chloroforme et sans recuit.....	127
Fig.4. 31. Caractéristiques J-V de la meilleure cellule BHJ 10 /PCBM réalisés avec 67% de PCBM et déposés sur de l'ITO (10 Ω /□) de qualité	128
Fig. 6. 1 : Spectre de transmission de l'ITO Kintec utilisé	138
Fig. 6. 2 Images AFM (6.5µm x 6.5µm) des électrodes d'ITO. Haut : ITO Diamox de Rugosité de surface RMS =1 nm. Bas : ITO Kintec de Rugosité de surface RMS = 2.3 nm.....	138
Fig. 6. 3 Electrodes d'ITO avant (gauche) et après (droite) gravure humide à HCl 37%	139
Fig. 6. 4 : Structure chimique du PEDOT:PSS	140
Fig. 6. 5 : Photos du Modèle de l'appareil G3P-8 Spincoat (gauche); Parois intérieures de l'enceinte après dépôt.....	141
Fig. 6. 6 De gauche à droite : Dépôt de la solution organique; Accélération jusqu'à la vitesse désirée ; Séchage du solvant et formation du film	141
Fig. 6. 7 : Schéma de principe de dépôt de couche mince par spin coating	142

Fig. 6. 8 : Paramètres de dépôt de la couche PEDOT : PSS	142
Fig. 6. 9 De gauche à droite : Electrode d'ITO propre et gravée; Film de PEDOT : PSS après dépôt ; Film de PEDOT : PSS après nettoyage au coton-tige.	143
Fig. 6. 10 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide.....	144
Fig. 6. 11 : De gauche à droite : Film de PEDOT : PSS ; Dépôt du donneur puis du fullerène C ₆₀ par évaporation thermique à travers un masque.....	144
Fig. 6. 12 De gauche à droite : Film de PEDOT :PSS (spin coating); Dépôt du donneur par spin coating ; Dépôt du fullerène C ₆₀ par évaporation thermique à travers un masque.	145
Fig. 6. 13 : Programme à paliers multiples	148
Fig. 6. 14 : Dessins des masques utilisés pour le dépôt de la cathode. De gauche à droite : Masque A, B, C.....	149
Fig. 6. 15 : Schéma de principe de la diffraction par les rayons X (gauches) ; Plans réticulaires et notations (droite).....	152
Fig. 6. 16 : Schéma de principe d'un profilomètre	153
Fig. 6. 17 : Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension.....	154
Fig. 6. 18 : Paramètres d'entrée pour la mesure <i>J-V</i>	155
Fig. 6. 19 : Paramètres photovoltaïques calculées sous illumination AM1.5.....	155
Fig. 6. 20 : Spectres de la lampe HMI-575 du simulateur solaire	156
Fig. 6. 21 : Montage du banc de mesure de réponse spectrale EQE.....	158
Fig. 6. 22 : Distribution spectrale de la lampe halogène	159
Fig. 6. 23 : Réponse spectrale de la photodiode S2281/-04 (Hamamatsu) en A/W.....	159
Fig. 6. 24 : Dispositif unipolaire idéal (gauche) et réel (droite) de trous (hauteur de barrière M/SCO < 0.3 eV)	160
Fig. 6. 25 : Caractéristique <i>J-V</i> en échelle logarithmique d'un dispositif unipolaire de trous	161
Fig. 6. 26 : Electrode d'ITO avant (gauche) et après (droite) gravure humide à HCl 37%	162
Fig. 6. 27 : De gauche à droite : ITO/PEDOT:PSS; ITO/PEDOT:PSS /D ; ITO/PEDOT:PSS /D /Au	162
Fig. 6. 28 : a) Structure de bande du dispositif unipolaire de trous à base de P3HT ; Caractéristiques <i>J-V</i> des composants unipolaires de trous à base de : b) 1 , c) 2 et d) 3	163
Fig. 6. 29 : Caractéristiques <i>J-V</i> des composants unipolaires de trous à base de dérivés du BODIPY. De haut en bas : composés 3 et 10	164

Liste des Tableaux

Tableau 1. 1 : Caractéristiques des différentes classes de simulateurs solaires	20
Tableau 1. 2 . Exemples de cellules BHJ à base de polymères conjugués à faible gap (2003-2010). 37	
Tableau 1. 3 . Exemples de cellules BHJ à base de donneurs moléculaires (2006-2011)	42
Tableau 2. 1 : Principales caractéristiques des cellules P3HT-PCBM pour la période 2005 à 2010 (RK=Rieke, MK=Merck, AL=Aldrich)	57
Tableau 2. 2 : Caractéristiques des différents lots de P3HT	58
Tableau 2. 3 : Propriétés photovoltaïques des BHJ 1/PCBM et 2/PCBM réalisées à 700rpm-60s en conditions AM1.5 à 100mW/cm ² avant et après 15 min de recuit à 130°C (en gras)	65
Tableau 2.4 : Effet des conditions de spin-casting sur les performances des cellules BHJ P3HT(3)-PCBM avant traitement thermique (conditions d'illumination : AM1.5 90 mW cm ⁻²).....	66
Tableau 2. 5 : Effet de la température de recuit thermique sur les cellules à base P3HT(3)/PCBM réalisées à 300 et 800rpm-60s	67
Tableau 2. 6 : Effet de la durée du recuit thermique à 110°C sur les performances des BHJ 3/PCBM réalisées à 800rpm-60s	68
Tableau 2. 7 : Effet de 20 min de recuit à 110°C (gras) sur les propriétés PV des BHJ 3/PCBM réalisées à [300rpm-3s, 600rpm-9s], [300rpm-3s, 780rpm-9s] et [2000rpm-3s, 5000rpm-9s] (AM1.5 à 90 mW/cm ²)	68
Tableau 2. 8 : Effet de la durée de recuit à 110°C sur les BHJ 3/PCBM réalisées à [300rpm-3s, 600rpm-9s] et [300rpm-3s, 780rpm-9s].	69
Tableau 2. 9 . Variation des paramètres PV avec la puissance lumineuse incidente de la meilleure BHJ 3/PCBM	71
Tableau 2. 10 : Données électrochimiques des films de P3HT et P3HT-PCBM déposés à la tournette sur des électrodes d'ITO (10Ω/□), enregistrées dans 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ /CH ₃ CN à 20 mV s ⁻¹ , référence ECS	74
Tableau 2. 11 : Effet de la durée de recuit à 130°C et des conditions de dépôt sur les propriétés photovoltaïques de cellules 2/PCBM (sous condition d'illumination : AM1.5 à 90mW cm ⁻²)	75
Tableau 2.12 . Effet de la température de recuit (durée fixe de 10mn) sur les caractéristiques des cellules 1/PCBM , sous illumination AM1.5 à 90mW cm ⁻²	75
Tableau 2. 13 : Effet de la durée de recuit à 130°C sur les propriétés photovoltaïques des BHJ à base de 1/PCBM réalisées à 300rpm-60s et [300rpm-3s, 780rpm-9s].....	76
Tableau 2. 14 . Caractéristiques des différents lots de P3HT et des meilleures cellules BHJ correspondantes.....	76
Tableau 3. 1 : Données d'absorption UV-Vis et d'émission de fluorescence des composés dans CH ₂ Cl ₂	86
Tableau 3. 2 : Données électrochimiques des composés dans CH ₂ Cl ₂	88
Tableau 3. 3 : Récapitulatif des paramètres photovoltaïques des cellules bicouches à base des donneurs DPP et C ₆₀ sous éclairnement AM1.5 d'intensité 90 mW cm ⁻²	92
Tableau 3. 4 : Tableau comparatif des résultats des BHJ à base de BFT/ PC₆₁BM obtenus à Angers (AM1.5, 90mW cm ⁻²) vs BHJ à base de BFT/ PC₇₁BM (AM1.5, 100mW cm ⁻²) publiés par Nguyen et coll.	93

Tableau 3. 5 : Comparaison des paramètres photovoltaïques des cellules BHJ à base de BFT/PC₆₁BM et BFT-SS/PC₆₁BM sous éclairage AM1.5 d'intensité 90 mW cm ⁻²	95
Tableau 4. 1. Caractéristiques optiques et électrochimiques des composés 1-9	103
Tableau 4. 2. Caractéristiques photovoltaïques des cellules bicouches à base des composés 1, 2, 3 et C₆₀ sous illumination standard AM1.5 (100 mW cm ⁻²).	107
Tableau 4. 3. Caractéristiques photovoltaïques des cellules BHJ à base des composés 2, 3 et PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 (100 mW cm ⁻²).	109
Tableau 4. 4. Tableau récapitulatif des résultats photovoltaïques des BHJ 4/PC₆₁BM et 5/PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 100mW/cm ²	112
Tableau 4. 5. Tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques sans traitement thermique.....	113
Tableau 4. 6. Résultats photovoltaïques des cellules BHJ à base de 8/ PC₆₁BM et 9/ PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 100mW/cm ²	115
Tableau 4. 7. Effet des conditions de dépôt sur les performances PV des cellules bicouches à base de deux donneurs 2 et 3 , et C₆₀ comme accepteur sous éclairage AM1.5 à 100mW cm ⁻²	118
Tableau 4. 8. Influence des conditions de dépôt et de la concentration massique de PCBM sur les paramètres PV (Valeurs moyennes) des BHJ à base du mélange des donneurs 2 :3 réalisées dans du chloroforme (Conditions d'illumination AM1.5 100mW cm ⁻²).	120
Tableau 4.9. Influence des conditions de dépôt et de la concentration de PCBM sur les paramètres PV (Valeurs moyennes) des cellules BHJ à base des donneurs 2 :3 réalisées dans du chlorobenzène (Conditions d'illumination AM1.5 100mW cm ⁻²).	121
Tableau 4. 10. Comparaison des meilleurs résultats des cellules BHJ à base des donneurs 2 :3 : PC₆₁BM réalisées dans deux solvants différents (chloroforme et chlorobenzène).	122
Tableau 4. 11. Caractéristiques optiques et électrochimiques des composés 3 et 10	124
Tableau 4. 12: Caractéristiques électriques des cellules BHJ à base de 10/PCBM sous illumination AM1.5 à 90mW/cm ²	127
Tableau 4. 13 : Paramètres PV des meilleures cellules BHJ 10/PCBM réalisés avec 67% de PCBM et de l'ITO de qualité (10 Ω /□)	128
Tableau 6. 1 : Propriétés des différents ITO utilisés.....	137
Tableau 6. 2 : Propriétés du PEDOT:PSS fournies par H.C Stark	140
Tableau 6. 3 : Paramètres de dépôt du donneur et de l'accepteur C₆₀ par évaporation thermique ...	144
Tableau 6. 4 : Caractéristiques des solvants utilisés.....	146
Tableau 6. 5 : Description des paramètres de spin coating avec un seul palier	146
Tableau 6. 6 : Description des paramètres de spin coating utilisés avec 2 paliers	147
Tableau 6. 7 : Paramètres de dépôt de la cathode en aluminium par évaporation thermique.....	149
Tableau 6. 8 : Dimension de la surface active des cellules fabriquées avec le masque C	150
Tableau 6. 9 : Caractéristiques des différents lots de P3HT ainsi que les valeurs de mobilité des trous correspondantes	164
Tableau 6. 10 : Valeurs de mobilité des trous au sein des dérivés de BODIPYs 3 et 10	165

Liste des Abréviations

AE	Affinité électronique du matériau
AIE	Agence Internationale de l'Energie
AM	Air mass
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHJ	Bulk heterojunction
BODIPY	Dipyrrrométhène de bore
CB	Chlorobenzène
Compd	Composé
CSO	Cellules Solaires Organiques
CV	Voltampérométrie cyclique
D/A	Interface Donneur/Accepteur
DCB	Dichlorobenzène
DPP	Dicétopyrrolopyrrole
E	Energie du photon
E _c	Bande de conduction
ECS	Electrode au Calomel Saturé (SCE)
E _F	Niveau de Fermi/Potentiel chimique des électrons
E _g	Bande interdite ou band gap
E _{ox}	Potentiel d'oxydation
EQE	External Quantum Efficiency
E _{Red}	Potentiel de réduction
FF	Facteur de forme
HCl	Acide chlorhydrique
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IEC	International Electrotechnical Commission
IQE	Internal Quantum Efficiency
IP	Indice de polydispersité
ITO	Oxyde d'étain (SnO ₂) et d'indium (InO ₂)
J _{sc}	Densité de courant de court-circuit
L _d	Longueur de diffusion
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse
OPV	Organic PhotoVoltaics
PCE	Power Conversion Efficiency
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PI	Potentiel d'ionisation du matériau

Liste des Abréviations

PV	Photovoltaïque
SCO	Semi-Conducteur Organique
SCLC	Space Charge Limited Current
THF	Tétrahydrofurane
Voc	Tension à circuit ouvert
W^{Al}	Travail de sortie de l'aluminium
W^{ITO}	Travail de sortie de l'ITO
ZCE	Zone de charge d'espace
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_r	Permittivité relative
λ	Longueur d'onde
μ_h	Mobilité des trous
η	Rendement de photo-conversion
τ	Durée de vie

1. Introduction : Principes et Filières Photovoltaïques

1.1 Introduction

L'énergie solaire constitue la plus importante source d'énergie renouvelable, elle peut être utilisée comme source de chaleur ou convertie en énergie électrique par le biais de cellules photovoltaïques. Cette énergie possède de nombreux atouts tant sur le plan environnemental qu'économique : elle est gratuite, propre, abondante et inépuisable à l'échelle du temps humain. En effet, à chaque heure, environ 14 TW de rayonnement solaire atteignent la surface de la terre soit l'équivalent de la consommation énergétique mondiale en une année. L'Agence Internationale de l'Energie (AIE) a calculé qu'une surface de 147 000 km² (soit 4% de la surface des déserts les plus arides) serait suffisante pour couvrir la totalité des besoins énergétiques de la planète.

Face à l'appauvrissement des ressources fossiles associé aux préoccupations environnementales, l'énergie solaire photovoltaïque apparaît comme l'une des meilleures solutions alternatives.

Depuis la publication de la première cellule à base de silicium élaborée par Chapin, Fuller et Pearson en 1954 (rendement de conversion de 6%),¹ les performances de ces cellules ont fait des progrès considérables et atteignent aujourd'hui des rendements de conversion de 20-25% en laboratoire et des durées de vie d'environ 30 ans.

Cependant, ces cellules solaires posent plusieurs problèmes liés au coût de fabrication élevé du silicium cristallin. Ces problèmes ont stimulé la recherche de technologies alternatives à base de couches minces inorganiques et plus récemment à base de matériaux organiques π -conjugués.

Les cellules solaires organiques ou OPVs (Organic PhotoVoltaics) basées sur le concept d'hétérojonction en volume sont particulièrement intéressantes en raison de multiples avantages potentiels en termes de faible coût, légèreté et flexibilité combinés à une mise en œuvre simple et économique par des procédés par voie humide à température ambiante.

Depuis les premiers travaux sur les chromophores moléculaires tels que les phtalocyanines, la chlorophylle A,^{2,4} les squaraines^{5,6} ou les mérocyanines,^{7,8} au cours des années 70, l'efficacité des OPVs a augmenté de manière spectaculaire pour passer de 0.001% en 1975^{3,9} à 1.00% en 1986,¹⁰ 2.50-5.00% dans les années 2000-2005 jusqu'à atteindre 8.00-9.00% aujourd'hui.¹¹ Ces progrès considérables résultent d'une intense activité de recherche qui a permis d'une part une meilleure compréhension de la physique des OPVs et d'autre part de la mise au point de nouvelles classes de matériaux actifs.

Après un bref rappel des principes physiques qui gouvernent la conversion photovoltaïque et un exposé succinct des différentes filières technologiques de cellules photovoltaïques, les OPVs feront l'objet d'un exposé plus large. Les différentes architectures de cellules organiques seront présentées afin d'une part de préciser l'état de l'art, et d'autre part les objectifs poursuivis au cours de ce travail de thèse.

1.2 Généralités sur la conversion photovoltaïque

1.2.1 Le rayonnement solaire

Le spectre de la lumière émise par le soleil est à peu près celui du corps noir à 6000 K. Il est polychromatique et s'étend du proche UV au proche IR avec un maximum d'énergie dans la gamme 0.5-0.7 μm . Il subit l'influence de la couche atmosphérique traversée, tant pour son intensité que pour sa composition spectrale (raies d'absorption O_3 , O_2 dans la région UV, et H_2O , CO_2 , N_2O , CH_4 dans la région IR) (Fig. 1.1).

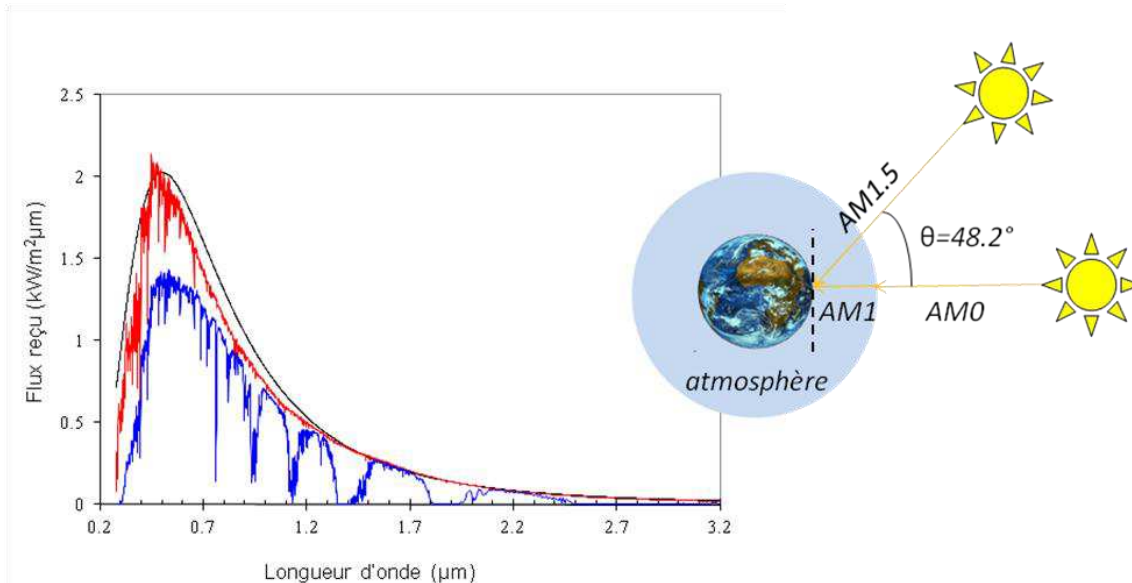


Fig.1. 1. (Gauche) : Variation spectrale de la puissance émise par le soleil : --- corps noir ; --- AM0; --- AM1.5 ; (Droite) Définition de la norme AMx.

L'énergie reçue sur terre et sa variation spectrale sont caractérisées par le nombre de masse d'air noté AM_x et défini par :

$$\text{AM}_x, \text{ avec } x = \frac{1}{\cos\theta}$$

où θ est l'angle que fait le soleil avec son zénith et x est un multiple de l'épaisseur d'atmosphère traversée. Ainsi AM_0 définit les conditions d'éclairement hors atmosphère terrestre à la verticale du lieu et correspond à une puissance rayonnée de 140 mW/cm^2 . AM_1 correspond à la lumière arrivant au niveau de la mer en incidence normale tandis qu' $\text{AM}_{1.5}$ désigne un angle d'incidence des rayons solaires à 48° du zénith et correspond à 100 mW/cm^2 . Les conditions standard de caractérisation photovoltaïque terrestres sont définies par les normes IEC 904-9 (1995) (International Electrotechnical Commission) et ASTM E-927-05 (2005) (American Society for Testing and Materials) selon une distribution spectrale $\text{AM}_{1.5}$ d'intensité d'irradiation de 1 soleil (100 mW/cm^2) à 25°C .

Dans la pratique, on utilise un simulateur dont la correspondance spectrale avec le spectre solaire, l'uniformité spatiale de l'éclairement et la stabilité temporelle sont variables (Tableau 1.1). Ce simulateur solaire comprend en général une lampe halogène à arc et un filtre de correction spectrale qui donne une puissance de sortie de 1 soleil. La lampe halogène, de même température que la

surface du soleil (~ 6000 K), est généralement au Xénon (mais également au Krypton, Mercure, Tungstène, halogénures métalliques...etc.) et possède des raies d'émission d'intensité élevée. Le filtre associé à la lampe permet, d'une part, d'enlever ses raies d'émission intenses et, d'autre part, d'adapter son spectre avec celui du soleil (filtre AM1.5 norme ASTM E 927-05). Les simulateurs solaires sont divisés en 3 classes selon leur performance à répondre aux exigences des normes sus-citées (tableau 1.1)

Tableau 1. 1 : Caractéristiques des différentes classes de simulateurs solaires

Norme ASTM E 927-05	Classe du simulateur		
	A	B	C
Non-Correspondance spectrale	$\leq \pm 25 \%$	$\leq \pm 40 \%$	$\leq \pm 60 \%$
Non-Uniformité spatiale de l'éclairement	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$
Instabilité temporelle de l'éclairement	$\leq \pm 2 \%$	$\leq \pm 5 \%$	$\leq \pm 10 \%$

1.2.2 Effet photoélectrique et jonction p-n

Découvert en 1839 par Antoine Becquerel^{12,13} en éclairant des chaînes d'électrolytes puis mis en évidence par Heinrich Hertz en 1887,¹⁴ l'effet photoélectrique ou photovoltaïque permet la création d'électrons ou de trous (défauts d'électrons) mobiles dans un matériau absorbant les photons qui l'éclairent et constitue le principe de base des cellules photovoltaïques.

La plupart des cellules PV inorganiques sont à base de jonctions p-n. Cette dernière résulte de l'association d'un semi-conducteur de type p (trous majoritaires) et d'un semi-conducteur de type n (électrons majoritaires). Après mise en contact, les trous du semi-conducteur p diffusent vers le semi-conducteur n et réciproquement pour les électrons du semi-conducteur n. Il apparaît alors une zone dépourvue de porteurs libres dans la zone centrale de la jonction appelée zone de charges d'espace (ZCE). Celle-ci est formée d'ions fixes issus du dopage, et crée de ce fait un champ électrique interne qui s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires. Après l'établissement de la jonction, les photo-porteurs créés dans les régions neutres, dépourvues de champ électrique, engendrent des courants de diffusion tandis que ceux créés dans la zone de charge d'espace de largeur, W_{ZCE} , sont accélérés par le champ électrique vers les zones où ils deviennent porteurs majoritaires. Par conséquent, seuls les porteurs minoritaires en excès sont actifs dans une jonction p-n et participent à la génération d'un courant (somme des courants de diffusion et de drift).

La figure 1.2 illustre le principe de l'effet photo-électrique ainsi que la structure d'une jonction p-n à l'équilibre thermodynamique.

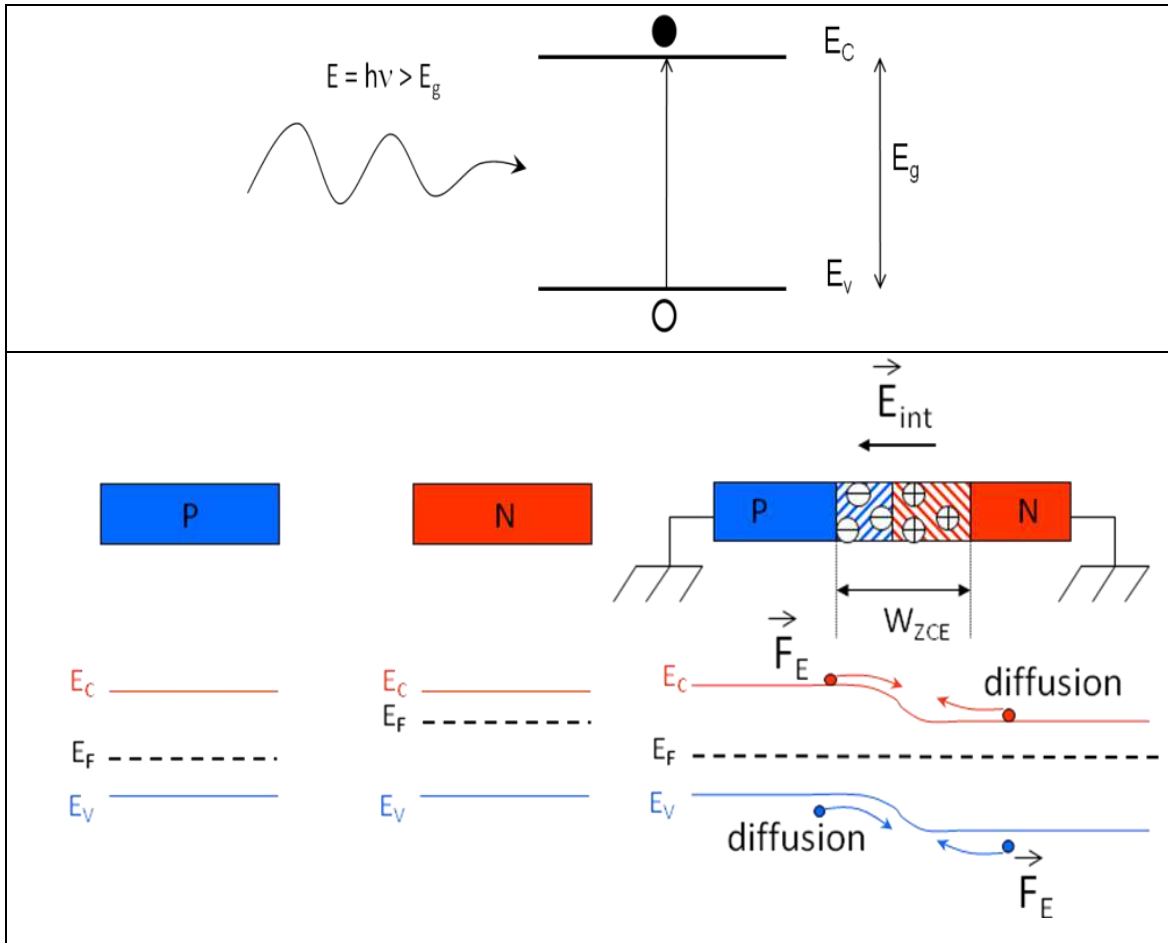


Fig.1. 2. Haut: Principe de l'effet photovoltaïque ; Bas : structure d'une jonction p-n à l'équilibre

1.2.3 Caractérisations électriques et spectrales

Les performances des cellules PV sont déterminées par les caractérisations électriques et spectrales. L'équation généralisée de Shockley^{15,16} décrit la densité de courant à travers une cellule photovoltaïque réelle sous illumination modélisée par un schéma électrique équivalent formé d'une source de photocourant, d'une diode et des résistances R_s et R_p .

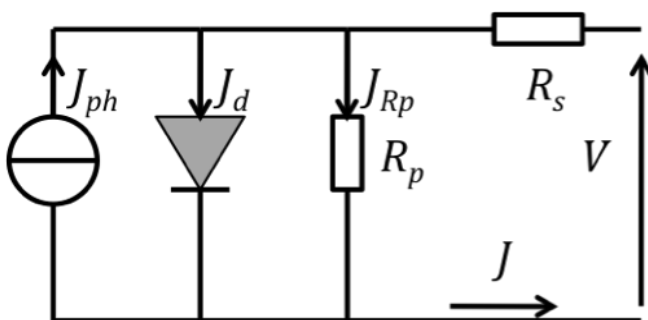


Fig.1. 3 : Schéma équivalent électrique d'une cellule PV sous illumination

$$J = J_d(V) - J_{ph}(V)$$

$$J = \frac{R_p}{R_p + R_s} \left\{ J_s \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nKT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \right\} - J_{ph}(V)$$

(1)

Le premier terme J_d correspond à la caractéristique sous obscurité (cf diode classique) et décrit le courant généré thermiquement, typiquement dominé par la recombinaison. Le second terme J_{ph} désigne le courant porté par les charges photogénérées avant les pertes par recombinaison. J_s est la densité de courant de saturation en polarisation inverse, q la charge élémentaire et n le facteur d'idéalité. Les résistances R_s et R_p modélisent respectivement les pertes engendrées par les résistivités des couches et des contacts, et les courants de fuite. Idéalement, R_s devrait tendre vers zéro et R_p vers l'infini. Pour des cellules avec de faible courant de fuite, $R_p \gg R_s$, l'équation (1) se simplifie ainsi :

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nKT} \right) - 1 \right] - J_{ph}(V)$$

La caractéristique courant-tension correspondante est présentée sur la Fig. 1.4. La caractérisation sous éclairement AM1.5 fait apparaître les paramètres photovoltaïques suivants :

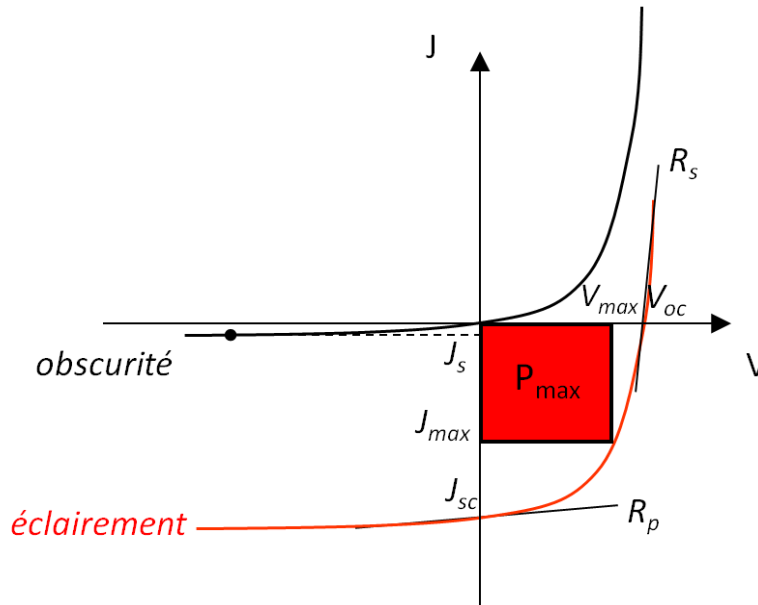


Fig.1. 4. Caractéristiques JV sous obscurité et sous éclairement AM1.5

La tension de circuit-ouvert V_{oc} correspond à la tension maximale de la cellule sous éclairement et à courant nul et elle est donnée par :

$$0 = J_s \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nKT} \right) - 1 \right] - J_{ph}(V)$$

$$V_{oc} \approx \frac{nKT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_s} \right)$$

La densité de courant de court-circuit J_{sc} correspond à la densité de courant maximale à voltage nul. Elle est proportionnelle à l'éclairement et s'exprime par :

$$J = 0 - J_{ph}(V) = J_{sc}$$

Le facteur de forme FF correspond au rapport de puissance au point de fonctionnement maximal sur la puissance théorique idéale et s'exprime par :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}}$$

Il dépend fortement de la mobilité des porteurs, de la qualité des interfaces, et par conséquent des résistances R_s et R_p modélisant les pertes. Ces dernières peuvent être calculées sous obscurité et sous éclairage par une approximation linéaire des courbes. En particulier, sous éclairage solaire, R_s et R_p se déduisent respectivement de la pente de la courbe autour de V_{oc} et J_{sc} de la manière suivante :

$$R_s = \left. \frac{\Delta V}{\Delta J} \right|_{V \sim V_{oc}}$$

$$R_p = \left. \frac{\Delta V}{\Delta J} \right|_{J \sim J_{sc}}$$

L'efficacité de la conversion, η , est déterminée par le rapport de la puissance électrique maximale obtenue aux bornes de la cellule et de la puissance lumineuse incidente:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{AM1.5}} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{AM1.5}}$$

Par ailleurs, deux types de caractérisations spectrales sont souvent effectués. Le rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) ou $IPCE$ (Incident Photon to Electron Conversion Efficiency) obtenu sous illumination monochromatique est défini par le rapport entre le nombre de charges collectées aux électrodes et le nombre de photons incidents:

$$EQE = \frac{J_{sc}/q}{P_{AM1.5}/hc/\lambda} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{AM1.5}(\lambda)} \times \frac{hc/\lambda}{q} = \frac{J_{sc}(A/cm^2)}{P_{AM1.5}(W/cm^2)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

où : $P_{AM1.5}$ est la puissance lumineuse incidente, λ la longueur d'onde, q la charge de l'électron, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide. Cette grandeur correspond à la réponse spectrale de la cellule. L'intégration de l' EQE sur l'ensemble du spectre solaire permet d'estimer la densité du courant de court-circuit (J_{sc}).

En tenant compte des pertes par réflexion et du nombre de photons réellement absorbés, nous obtenons le rendement quantique interne IQE (Internal Quantum Efficiency) donné en première approximation par le rapport EQE sur le spectre d'absorption :

$$IQE = \frac{\text{Nbre d'électrons collectés}}{\text{Nbre de photons incidents réellement absorbés}} = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)}$$

1.3 Cellules solaires inorganiques

1.3.1 Cellules solaires au silicium

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus répandu à la surface du globe et représente près de 28 % de la croûte terrestre. Cependant il n'existe pas à l'état natif, mais sous forme d'oxydes, silice ou silicates, qui sont des composés extrêmement stables et qui nécessitent de ce fait beaucoup d'énergie à haute température pour extraire le silicium métal. La métallurgie du silicium de qualité solaire englobe plusieurs étapes : la production de silicium par la réduction de la silice (à 2000°C), sa purification et l'élaboration des lingots par des procédés de solidification de type « *Floating ou Fusion zone* » (FZ) ou Czochralsky (CZ). Le procédé de la *zone flottante ou fusion de zone* (FZ) qui consiste à déplacer à vitesse lente et uniforme une zone liquide de faible épaisseur le long d'un barreau solide est le plus onéreux mais conduit à la plus haute pureté cristalline. Le procédé Czochralsky, pour sa part, tire un lingot à partir d'un germe monocristallin plongé dans un bain de silicium liquide (cf épitaxie en phase liquide). Le creuset en silice est la source d'une pollution en oxygène et le bain liquide s'enrichit progressivement en impuretés. Ces deux procédés de croissance de monocristaux donnent ainsi lieu à deux qualités cristallines différentes à savoir le monocristallin et le multicristallin.

Le marché photovoltaïque est largement dominé par la filière silicium de type cristallin (mono- et multi-cristallin). En raison de son gap indirect et de son faible coefficient d'absorption optique pour les grandes longueurs d'onde, les cellules à base du silicium monocristallin doivent utiliser une base épaisse ($> 200 \mu\text{m}$) pour absorber toute la lumière incidente. Leur élaboration implique des traitements chimiques pour la préparation des surfaces et des traitements à hautes température ($> 800^\circ\text{C}$) pour la formation de la jonction p-n, le dépôt de la couche anti-reflet et le recuit des contacts. Des électrodes en l'aluminium recouvrent toute la face arrière afin de réfléchir dans la couche active les photons non absorbés tandis que de fines pistes d'argent en forme de grille constituent la face avant afin de ne pas trop bloquer la lumière incidente.

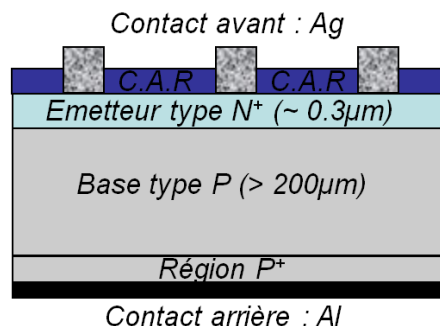


Fig.1. 5 : Schéma d'une cellule au silicium cristallin à jonction PN

La figure 1.5 schématise la structure d'une cellule à jonction $n^+/p/p^+$, n^+ signifiant fortement dopé ($\geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Sous éclairage elle se comporte comme un générateur de courant dont la région n^+ est le pôle (-) et la région p^+ est le pôle (+).

En laboratoire, les meilleures performances des cellules solaires au silicium monocristallin et multicristallin à une seule jonction sont respectivement de 24.7% et 20.3% (Université de New South Wales en Australie).^{11,17} Elles sont obtenues avec une série de procédés relativement complexes qui rendent ce rendement inaccessible aux industries en raison du coût extrêmement élevé.

Le silicium peut aussi exister sous une forme désordonnée dite amorphe caractérisée par de multiples défauts intrinsèques tels que des impuretés, des centres recombinants ou des électrons non appariés formant ce qu'on appelle des liaisons pendantes (« dangling bonds »). C'est la raison pour laquelle la « passivation » du silicium amorphe ($a\text{-Si:H}$) est constamment effectuée lors de son dépôt en phase vapeur par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) en dissociant du silane SiH_4 en présence de dihydrogène. L'hydrogène ainsi introduit dans le matériau permet de saturer les liaisons chimiques insaturées et de réduire par conséquent la densité de défauts structuraux.

Le silicium amorphe est un composé à gap direct ($E_g = 1.70 \text{ eV}$) et possède par conséquent un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin. Cela permet d'envisager la fabrication de cellules à l'aide de couches minces, de l'ordre du micron d'épaisseur et de réduire significativement les coûts de production.

En raison de la densité élevée de centres recombinants dus aux atomes d'impuretés issus du dopage et aux défauts structurels inhérents au silicium amorphe, les cellules à base de ce dernier sont réalisées généralement dans une structure p-i-n où les couches de type p et n sont séparées par une couche dite intrinsèque c'est-à-dire de silicium amorphe non dopé avec une faible densité d'impuretés. Ce faisant, la zone de charge d'espace s'étend largement dans la couche de type i et permet de collecter les porteurs par le champ électrique, de façon plus efficace que par diffusion (les longueurs de diffusion dans région p et n sont très faibles en raison de nombreux défauts structuraux combinés aux centres recombinants issus du dopage). La figure 1.6 compare les schémas de cellules au silicium cristallin (gauche) et au silicium amorphe hydrogéné à structure PIN (droite). Les performances de ces derniers sont généralement limitées à 5-6% de rendement pour une seule jonction et 13% pour une triple jonction PIN.¹⁸

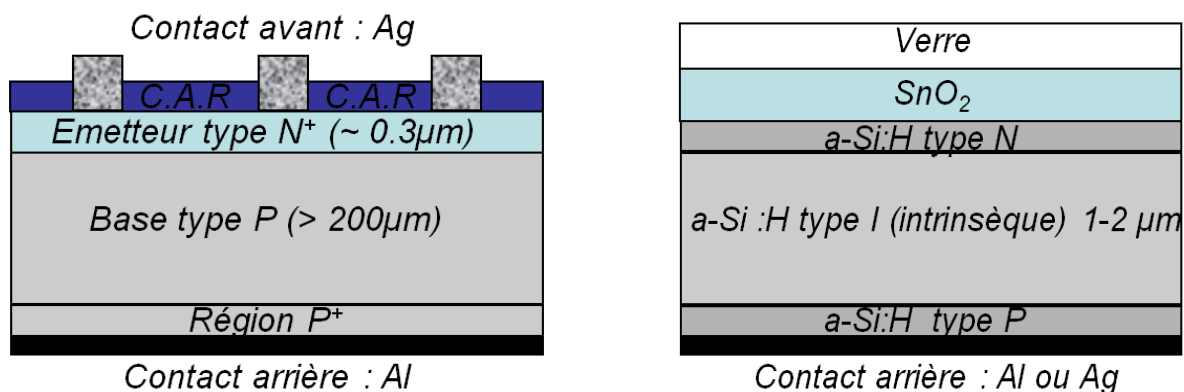


Fig.1. 6 : De gauche à droite : Schémas d'une cellule au silicium cristallin à jonction PN et d'une cellule au silicium amorphe hydrogéné à structure P-I-N

1.3.2 Cellules solaires en couches minces inorganiques

Depuis la découverte des propriétés photovoltaïques du silicium amorphe au milieu des années 1970,¹⁹ une intense activité de recherche motivée par la réduction des coûts de fabrication des cellules a été déployée dans le domaine des couches minces.¹⁸

Les cellules PV à couches minces les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le diséléniure de Cuivre Indium (CIS) et le Tellure de Cadmium (CdTe). Des méthodes de fabrication moins coûteuses permettent, entre autres, d'utiliser des substrats flexibles. Dans le cas du silicium amorphe, comme nous venons de le voir, le rendement de conversion est limité par le taux de recombinaison élevé qui caractérise la structure amorphe. L'amélioration des performances par des architectures double et triple jonctions (tandem de structure PIN) a permis d'atteindre des efficacités de 13 %.¹⁸

Les cellules à hétérojonction tellure de cadmium/CdS présentent pour leur part plusieurs avantages.²⁰ Tout d'abord, le matériau CdTe présente un faible gap de 1.45 eV, un fort coefficient d'absorption qui lui permet d'absorber 90% des photons incidents sur une couche de seulement quelques micromètres. De plus, il est stable chimiquement et thermiquement. La couche de CdS sert principalement à assurer le transport des électrons qui sont majoritairement photogénérés dans la zone de charge d'espace de CdTe.

La figure 1.7 présente la structure d'une cellule de CdTe : une couche (~3 μm) de CdTe de type p est accolée à une couche mince (~0.1 μm) de CdS de type n pour former une hétéro-jonction. La couche de CdS est largement transparente aux photons incidents car son gap est de 2.4 eV et les photons sont essentiellement absorbés par la couche de CdTe. Pour compléter la cellule, une couche d'oxyde métallique transparent TCO (Transparent Conducting Oxide : ITO, TO ou ZnO) recouvre la couche de CdS et sert de contact avant.

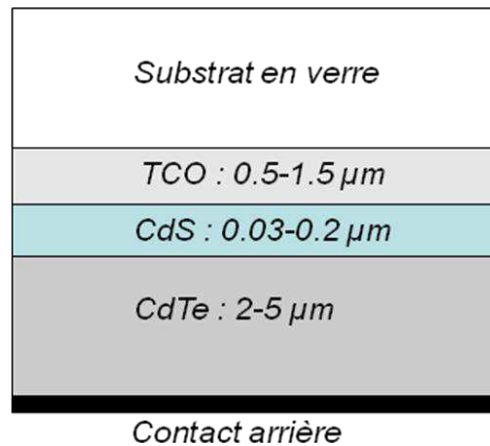


Fig.1. 7. Schéma d'une cellule à hétérojonction CdTe/CdS

Les meilleurs rendements obtenus en laboratoire atteignent 16.7%.¹¹ Toutefois, les films de CdTe (type p) présentent une résistance électrique relativement élevée qui engendre des pertes résistives et limitent le rendement de conversion. De plus, la toxicité du cadmium freine le développement des cellules de cette filière.

Les cellules couches minces à base de diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 (CIS) et Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) sont parmi les plus efficaces.^{11,20-22} Cette filière exploite un matériau dont le gap énergétique est réglable à partir du rapport atomique In/Ga, ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire. Le gap peut ainsi varier de 1.02 eV (CuInSe_2 pur) à 1.68 eV (CuGaSe_2 pur). Les cellules CIGS sont ainsi celles qui ont le plus important coefficient d'absorption²³ parmi les cellules

couches minces inorganiques : plus de 99% des photons incidents sont absorbés par un micron de matériau.

Une cellule CIGS conventionnelle est faite d'un empilement de couches minces. Une première couche de Mo constitue le contact arrière; au dessus, la couche absorbante de CIGS (type p) recouverte d'une couche ultrafine de CdS ou de ZnS (type n) forme la jonction active, et finalement une couche transparente de ZnO (ou ITO) assure la liaison électrique avec les contacts de surface. L'ensemble de ces couches peut être déposé indifféremment sur un substrat de verre, de polymère ou de métal.

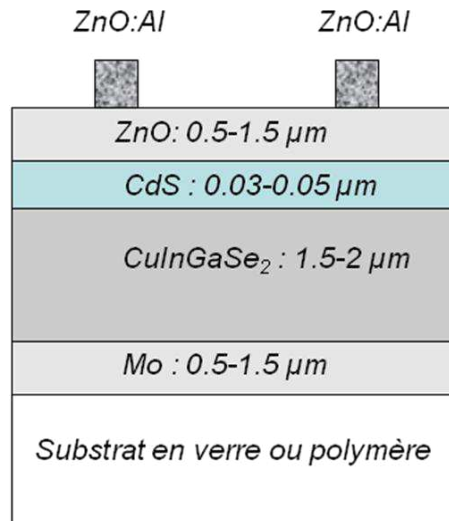


Fig.1. 8. Schéma d'une cellule CIGS

Au laboratoire, les meilleurs rendements publiés atteignent 19.6%^{11,21} et les cellules sont stables sur une période d'au moins 10 ans. Cependant, la fabrication des cellules CIGS est complexe avec de multiples étapes sous vide qui pèsent sur les coûts de production.

Enfin, le développement des cellules solaires multijonctions (semiconducteurs III-V) à haut rendement a été motivé en priorité par les applications spatiales (alimentation des satellites ou sondes spatiales) dès les années 1960 où les performances de la cellule primaient sur les coûts de fabrication. C'est, à ce jour, une cellule à triple jonction GaInP/GaInAs/Ge (1.8eV/1.4eV/0.67eV) qui détient le record de rendement (41% Spectrolab).¹¹ En combinant les gaps de chacun des matériaux des jonctions empilées, cette architecture permet d'optimiser la couverture du spectre solaire. Cependant, ces cellules demeurent trop chères pour des applications terrestres et domestiques.

La conversion photovoltaïque sous concentration (CPV) permet de réduire le coût des cellules multi-jonctions pour des applications terrestres. En effet, comme le courant est proportionnel à l'intensité du flux lumineux incident, la concentration du flux solaire à l'aide d'un dispositif optique (miroir parabolique, lentille de Fresnel) permet d'augmenter le courant et par conséquent le rendement de conversion. Ainsi, des rendements de conversion record de 43.5 % ont récemment pu être obtenus (Solar Junction) en concentrant plusieurs centaines de fois l'énergie solaire sur des cellules multijonctions.¹¹

Toutefois, l'utilisation du rayonnement concentré implique à la fois le suivi du soleil ainsi qu'un dispositif de dissipation thermique performant.

1.3.3 Cellules solaires hybrides

Il existe deux types de cellules hybrides : les cellules à colorant et les hétérojonctions volumiques organique/inorganique.

Les cellules à colorant ou DSSC (Dye-sensitized solar cells) sont constituées d'une couche d'un oxyde métallique semi-conducteur à large gap, le plus souvent l'oxyde de titane (TiO_2 , $E_g \sim 3.2\text{eV}$) immergée dans un électrolyte liquide contenant un couple redox (comme I^-/I_3^-). Les grains de TiO_2 sont en contact les uns avec les autres et assurent la conduction des électrons jusqu'à l'électrode. Un colorant organique (le sensibilisateur) recouvre la surface des nano-cristaux de TiO_2 (Fig.1.9). Sous illumination, le colorant absorbe les photons incidents, passe à l'état excité et injecte un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . Le colorant oxydé est alors ramené à l'état neutre par le couple redox et la forme oxydée du couple est ensuite réduite à la contre-électrode. La contre-électrode est généralement couverte de platine pour catalyser la réduction de l'électrolyte.

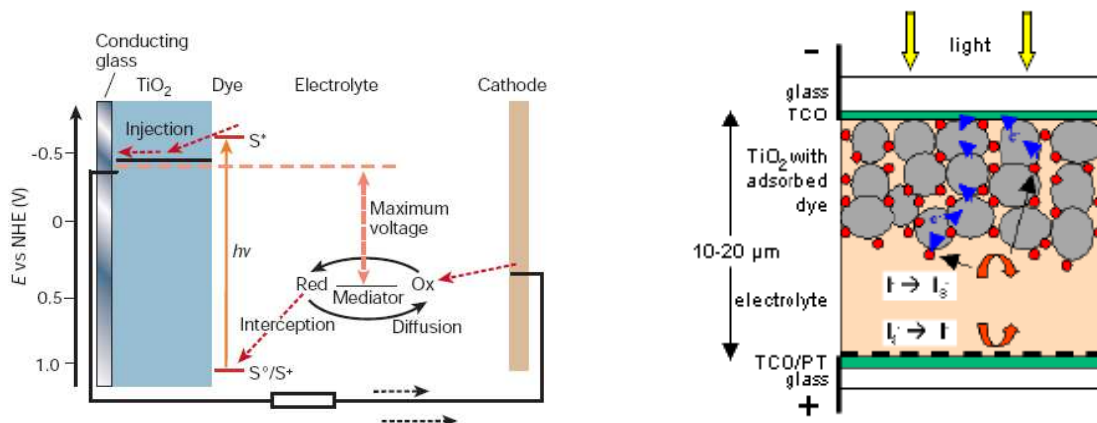


Fig.1. 9. Principe de fonctionnement d'une cellule DSSC

Ces cellules peuvent atteindre une efficacité de 11.2 %²⁴ en laboratoire.²⁵⁻²⁹ Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide pose des problèmes d'étanchéité et de toxicité. Les recherches actuelles portent sur le remplacement des sensibilisateurs à base de ruthénium par des composés tout-organique ainsi que sur le remplacement de l'électrolyte liquide par un matériau solide. Des efficacités atteignant 6.7% ont été obtenus récemment.³⁰

D'autres cellules hybrides organique/inorganique utilisent une hétérojonction entre un polymère conjugué (MEH-PPV, P3HT) et un semiconducteur inorganique de type n (ZnO , CdSe , CdS , CdTe) incorporé sous forme de nano-objets. Outre une efficacité limitée, la toxicité de certains semiconducteurs inorganiques tels le CdSe constitue un inconvénient majeur.³¹⁻³⁴

1.4 Cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques (OPV) suscitent depuis quelques années un intérêt croissant en tant qu'alternative possible au silicium et pourraient apporter de significatives réductions de coût. Les OPVs basées sur le concept d'hétéro-jonction en volume (BHJ) (bulk heterojunction) sont particulièrement intéressantes en raison de leurs avantages potentiels en termes de légèreté et flexibilité combinés à une mise en œuvre simple et économique par voie humide à faible impact environnemental.

Depuis les premiers travaux sur les chromophores moléculaires tels que les phthalocyanines, la chlorophylle A^{2,4}, les squaraines^{5,6} ou les mérocyanines^{7,8}, il y a près de 40 ans, l'efficacité des OPVs a augmenté de manière spectaculaire de 0.001 % en 1975,^{3,9} 1.00 % en 1986¹⁰, 2.50 et 5.00 % dans les années 2000-2005 jusqu'à 8.00-9.00 % aujourd'hui. Ces progrès considérables résultent d'une intense activité de recherche pluridisciplinaire visant à une meilleure compréhension de la physique des OPVs ainsi qu'au développement de nouvelles classes de matériaux organiques actifs.

1.4.1 Architectures des cellules solaires organiques

1.4.1.1 Cellules Schottky

Les premières OPV ont été réalisées à partir d'une couche de matériau actif insérée entre deux électrodes de métaux de travaux de sortie différents. Dans cette configuration dite de Schottky, le photo-courant est dû à la dissociation des excitons aux interfaces semiconducteur organique (SCO)/Métal. Les premiers exemples décrits dans les années 70 utilisent des chromophores tels que la phthalocyanine de magnésium, la chlorophylle A,^{2,4} les squaraines^{5,6} ou les mérocyanines.^{7,8} En 1984, Garnier *et al.* fabriquent la première cellule solaire (diode Schottky) à base de poly(thiophène).³⁵

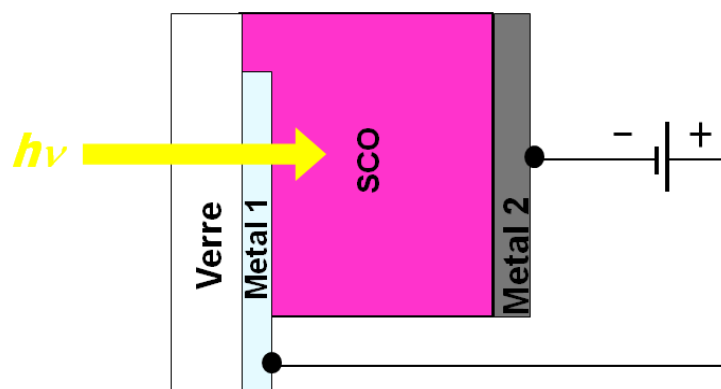


Fig.1. 10 : Schéma d'une cellule Schottky

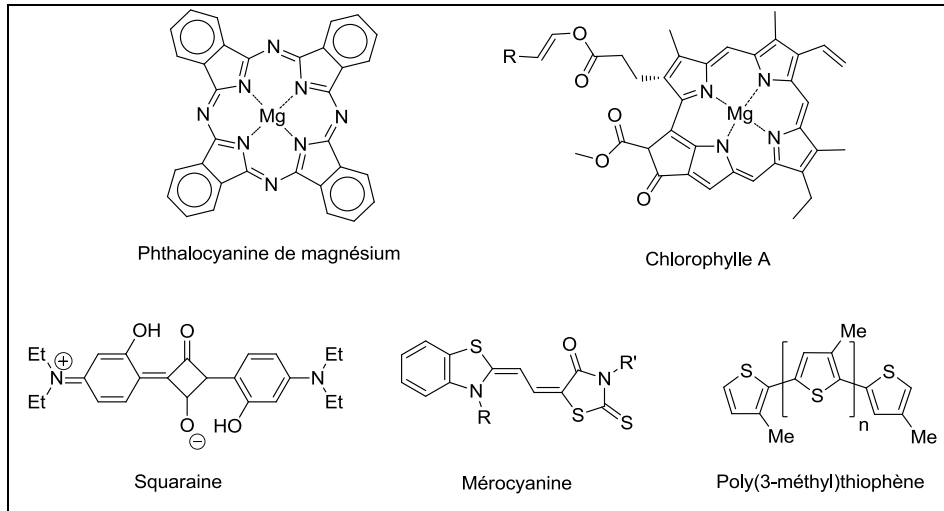


Fig.1. 11. Exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky

Bien que ce type de structure puisse fournir une V_{oc} relativement élevée (approximativement égale à la différence de travail de sortie des deux électrodes), le photocourant reste limité par le quenching des excitons à l'interface M/SCO et le rendement de conversion ne dépasse pas 0.10 %.³⁶

1.4.1.2 Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A

En 1986, Tang obtient près de 1.00% de rendement en réalisant une hétéro-jonction planaire entre un matériau donneur (D) (phthalocyanine de cuivre) et un accepteur (A) dérivé du pérylène.¹⁰ Ces travaux introduisent le concept d'hétérojonction D/A. Par rapport à une structure mono-couche l'hétérojonction D/A permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce au mécanisme de transfert de charge photo-induit à l'interface D/A.³⁷

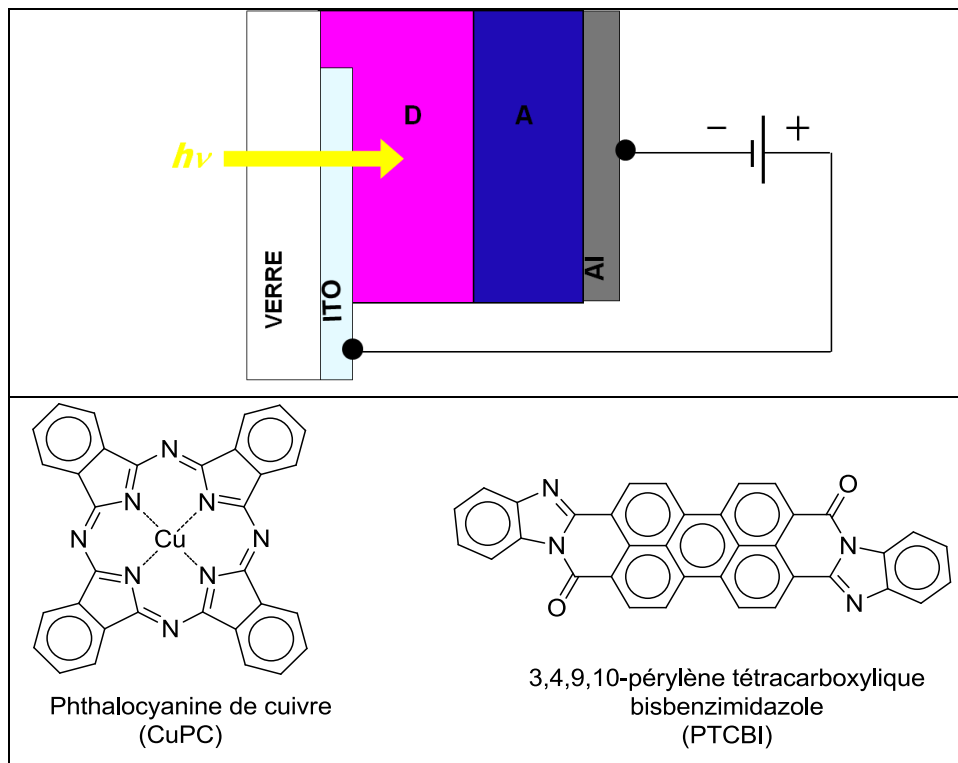


Fig.1. 12. (Haut) : cellule bicouche ; (bas) : Matériaux actifs utilisés dans la cellule de Tang

Toutefois, en raison de leur faible longueur de diffusion au sein des matériaux organiques ($L_d \sim 10\text{-}20\text{ nm}$), seuls les excitons créés à une distance inférieure ou égale à L_d de l'interface D/A ont une forte probabilité de se dissocier. Par conséquent, la faible longueur de diffusion des excitons limite fortement l'épaisseur maximum de la couche active et la fraction de photons incidents que la cellule peut convertir.

1.4.1.3 Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ

A la fin des années 90 est apparu le concept d'hétérojonction volumique (BHJ) dans laquelle l'interface entre les matériaux D/A est distribuée dans tout le volume d'un matériau composite issu du mélange de D et A. Dans le cas idéal, la taille des domaines de D doit être de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons afin que tous les excitons formés aient une forte probabilité de diffuser à une interface D/A et de se dissocier. Par ailleurs, chacun des domaines D et A doit présenter une bonne continuité ainsi qu'un bon contact avec son électrode respective afin d'assurer le transfert des charges vers le circuit extérieur. Le concept de BHJ proposé par Heeger³⁸ et Friend³⁹ a l'avantage d'une mise en œuvre simple et économique par voie humide. Les meilleurs résultats publiés à ce jour sont de l'ordre de 7.00-8.00 %^{11,40} et en avril 2011, *Mitsubishi Chemical* a annoncé un rendement certifié de 9.2%.

En dépit d'une simplicité apparente, le contrôle de la morphologie et donc de la ségrégation de phase et de la percolation des matériaux D et A s'avère très délicat et représente le problème majeur dans la fabrication des BHJ (Fig. 1.13).

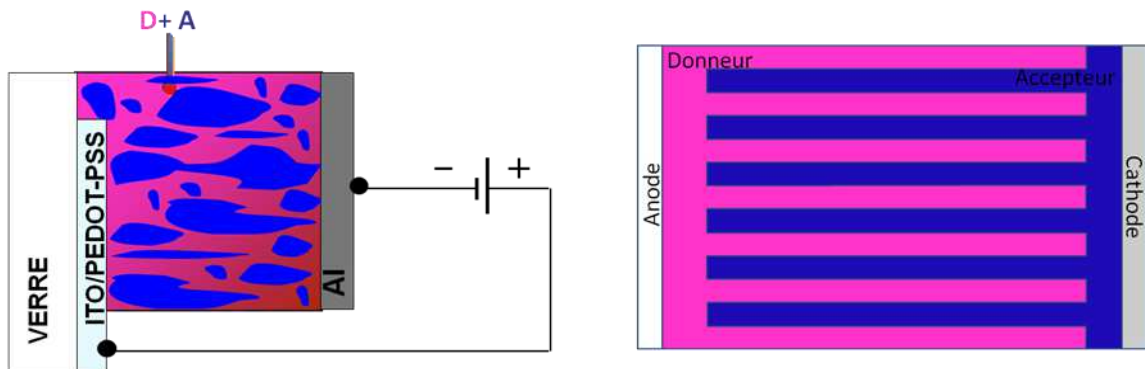


Fig.1. 13. Structure de cellules à hétérojonction volumique réelle (gauche) et idéale (droite)

1.4.1.4 Cellules à structure PIN

L'architecture PIN est une structure empruntée aux photodiodes inorganiques afin de limiter la recombinaison des porteurs de charge.⁴¹⁻⁴³ Elle est formée d'une zone intrinsèque (I), non dopée, intercalée entre deux zones respectivement de type P et N. Ces zones sont généralement minces et fortement dopées (donc fortement conductrices) afin d'améliorer le contact ohmique avec les électrodes métalliques.

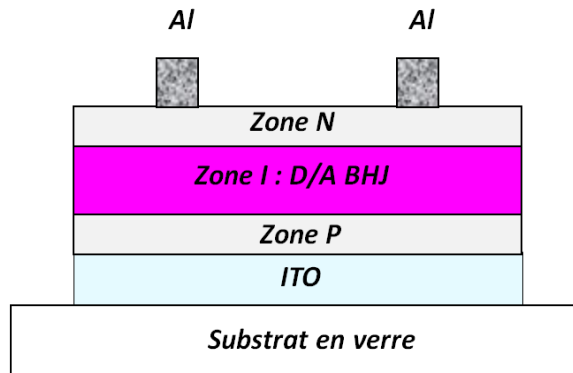


Fig.1. 14. Schéma d'une cellule solaire à structure PIN

Les cellules à structure PIN sont souvent élaborées par évaporation successive de multicouches organiques. En particulier, le dépôt de la couche intrinsèque est réalisé par co-évaporation de petites molécules donneuses et acceptrices d'électron.^{44,45}

Cette architecture concilie donc les avantages de la structure bicouche (bon contact avec les électrodes) et de la structure BHJ (interface D/A accrue dans la couche intrinsèque). En octobre 2010, Héliatek et l'IAPP de Dresde ont obtenu un rendement certifié de 8.30% en empilant deux structures PIN (cf Tandem).¹¹ Toutefois, le principal inconvénient de cette architecture réside dans l'utilisation d'évaporation sous vide dont le coût reste relativement élevé.

1.4.1.5 Cellules Tandem

A l'instar des multijonctions inorganiques, l'architecture tandem permet d'empiler deux ou plusieurs cellules en série ou en parallèle afin d'améliorer l'efficacité. En effet, lorsque deux cellules à spectres d'absorption complémentaires sont connectées en série, la tension de circuit ouvert, V_{oc} , de la cellule tandem ainsi formée est égale à la somme des V_{oc} de chaque sous-cellule tandis que la densité de courant de court-circuit globale, J_{sc} , est imposée par la cellule ayant la plus faible J_{sc} . En jouant sur l'épaisseur de chaque couche, on arrive à ajuster les courants dans chaque sous-cellule de telle sorte qu'ils soient équivalents.

La structure d'une cellule tandem comprend une première cellule convertissant les photons de fortes énergies (matériau à gap élevé), une zone interfaciale de recombinaison et de connexion (fine couche métallique) et la deuxième cellule qui absorbe les photons les moins énergétiques. Les hétéro-jonctions formant chaque sous-cellule sont constituées d'une succession de 3 couches. La zone BHJ (hétéro-jonction en volume) est le lieu où la majorité des porteurs sont générés et assure une dissociation efficace des excitons. Les couches P et N permettent le transport vers les électrodes.

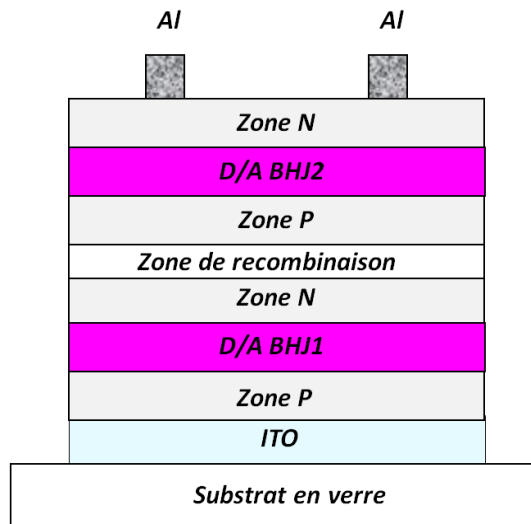


Fig.1. 15. Architecture générale d'une cellule tandem en série

Dennler *et al.* ont décrit les premières cellules tandem hybrides en combinant dépôt par voie humide et dépôt par évaporation.⁴⁶ Heeger *et al.* ont montré la faisabilité de cellules tandem par voie humide à base de polymères. Cette cellule est formée de mélanges PCPDTBT/PC₆₁BM et P3HT/PC₇₁BM connectés par TiO_x. L'avantage de ce dernier par rapport aux fines couches métalliques réside dans sa totale transparence qui ne bloque pas les photons pour la cellule arrière. Des rendements de 6.5% ont été rapportés.⁴⁷

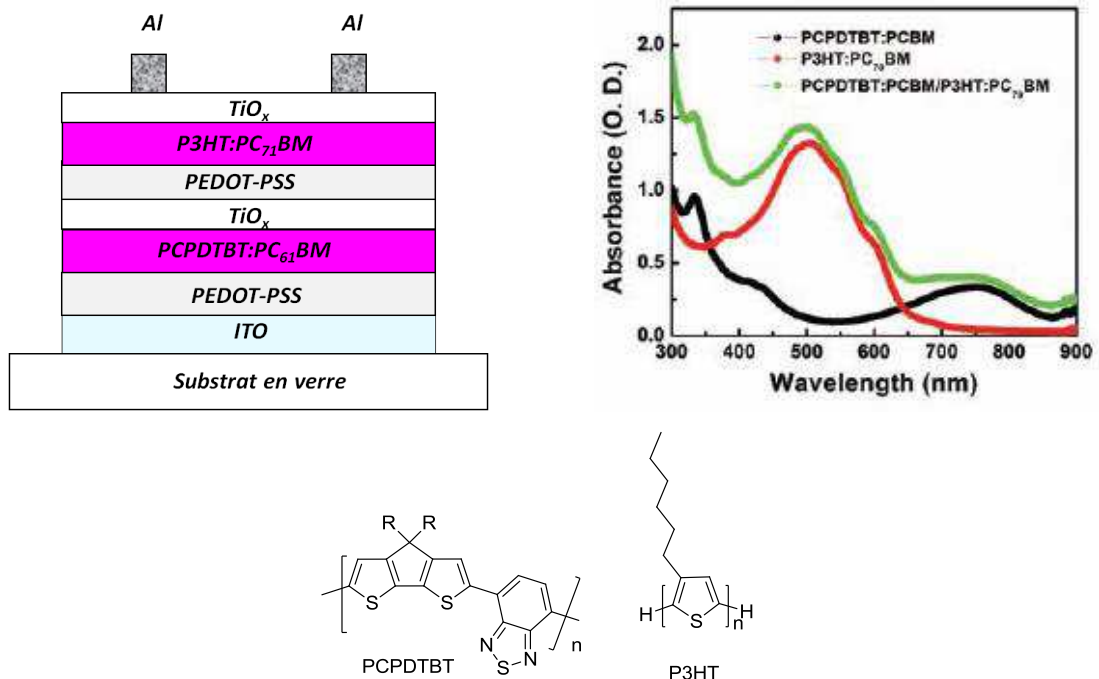


Fig.1. 16. Exemple de cellule tandem à base de polymères (gauche) ; spectres d'absorption des mélanges polymère :PCBM tirés de la publication de Heeger citée ci dessus⁴⁷ (droite)

1.4.2 Fonctionnement des hétéro-jonctions D/A

Les cellules solaires organiques sont pour la plupart des cellules à hétérojonction D/A dans lesquelles la photo-conversion résulte de quatre processus physiques (Fig.1.17) :

1. Absorption de photons et génération d'excitons
2. Diffusion des excitons à l'interface D/A
3. Dissociation des excitons en charges libres
4. Transport et collecte des charges

Les matériaux organiques possèdent souvent de forts coefficients d'absorption pouvant dépasser 10^5 cm^{-1} et permettent l'élaboration de cellules d'épaisseur limitée absorbant la quasi-totalité des photons incidents ($\sim 100 \text{ nm}$). L'absorption de photons d'énergie supérieure à celle du gap génère des excitons (ou paire électron-trou liées par la force électrostatique) dont l'énergie de liaison est d'au moins 100 meV ,⁴⁸⁻⁵¹ valeur très supérieure à l'énergie thermique kT à température ambiante ($\sim 25 \text{ meV}$). De ce fait, et compte tenu de la faible constante diélectrique des matériaux organiques, la dissociation des excitons ne peut avoir lieu qu'à l'interface D/A par un mécanisme de transfert de charge photo-induit (Fig. 1.17, étape 3). Une différence de 0.30 eV ⁵²⁻⁵⁴ entre les LUMO des matériaux D et A est nécessaire à cette dissociation. De plus, pour qu'en présence d'un exciton ce transfert électronique ne soit pas accompagné d'un transfert de trou de D vers A le potentiel d'ionisation de l'accepteur doit être supérieur à celui du donneur. Dans le cas contraire, l'exciton peut passer du matériau donneur vers le matériau accepteur sans dissociation résultant en un transfert d'énergie.

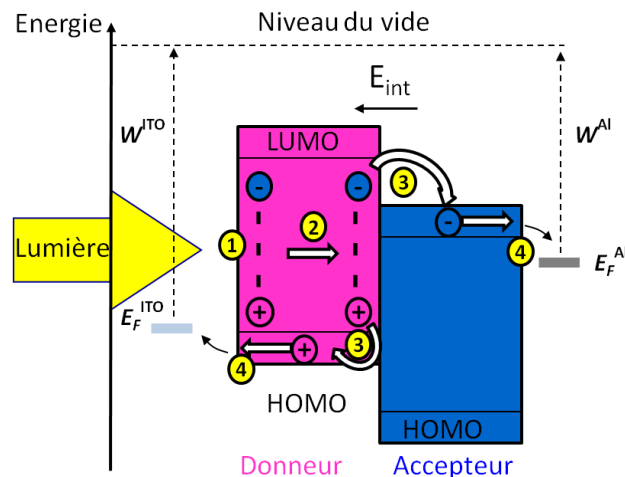


Fig.1. 17. Principe de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A

Le transport de charges met en jeu diffusion et migration. En effet, la dissociation des excitons génère un important gradient de concentration de charges de part et d'autre de l'interface, et par conséquent un fort courant de diffusion qui les éloigne de l'interface. D'autre part la différence de travail d'extraction des deux électrodes ($W^{\text{ITO}} - W^{\text{Al}}$) génère un champ électrique interne orienté de la cathode vers l'anode qui contribue au transport des charges.

La collecte des charges par le circuit extérieur dépend de la qualité des interfaces métal/semi-conducteur organique. Le métal doit être choisi de manière à ce que la barrière énergétique à franchir par les porteurs soit la plus faible possible. Ainsi le niveau de Fermi de la cathode (de l'anode) doit être proche du niveau LUMO de A (ou HOMO de D). Le rendement d'une cellule photovoltaïque dépend à la fois du nombre de charges collectées et de la V_{oc} de la cellule qui dépend de l'écart entre le niveau LUMO de A et le niveau HOMO de D.

1.4.3 Principaux Matériaux actifs pour BHJ

1.4.3.1 Matériaux accepteurs

Les premiers accepteurs utilisés dans des cellules à hétérojonction volumique sont les dérivés du PPV porteurs de groupements nitriles. Le CN-PPV a été utilisé dans les premières BHJ tout polymère décrites par Heeger³⁸ et Friend.³⁶ Breeze *et al.* ont ensuite introduit des groupes éther⁵⁵ dans la structure du CN-PPV pour améliorer la solubilité et obtenu des rendements de 0.60 à 1.00 % à partir du copolymère M3EH-PPV et CN-Ether-PPV.^{56,57} Peu après, Kietzke *et al.* ont publié un rendement de 1.70% avec de fortes valeurs de V_{oc} en optimisant la fabrication de ce même système.⁵⁸

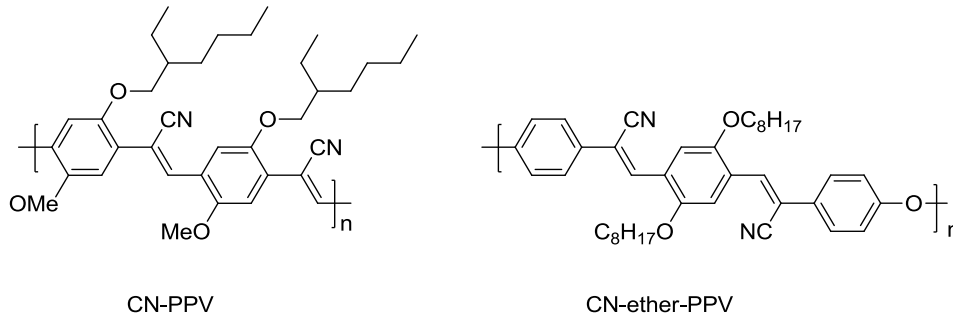


Fig.1. 18. Accepteurs polymères dérivés du PPV

Parmi les accepteurs moléculaires, les dérivés de pérylène diimides (PDI) ont longtemps été utilisés pour leurs bonnes propriétés d'absorption dans le visible. Toutefois, les rendements de conversion obtenus avec cet accepteur et le P3HT comme donneur restent faibles $\sim 0.19\%$.^{59,60}

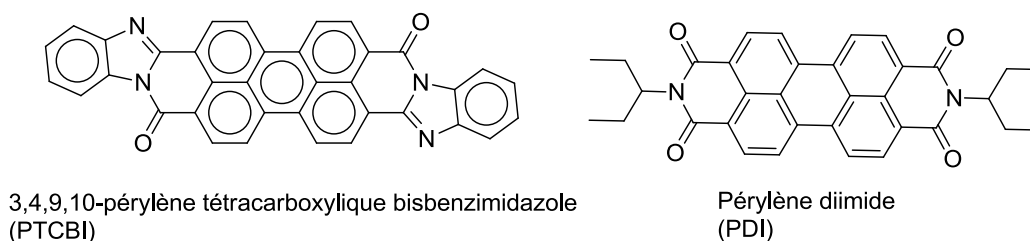


Fig.1. 19. Accepteurs moléculaires dérivés de pérylène diimides

Les fullerènes et en particulier les dérivés solubles du C_{60} tel que le PC₆₁BM ont joué un rôle prépondérant dans le développement des BHJ.⁶¹ Découverts par Kroto *et al.* en 1985,⁶² les fullerènes existent sous différentes structures (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} etc.) dont C_{60} et C_{70} sont les plus connues. La molécule de C_{60} se présente sous la forme d'une molécule sphérique contenant 12 cycles pentagonaux (caractéristiques communes aux fullerènes), chacun étant adjacent à 5 des 20 cycles hexagonaux. Ses propriétés électrochimiques montrent 3 pics de réduction réversibles traduisant une triple dégénérescence de son niveau LUMO et sa capacité à stabiliser jusqu'à six électrons.⁶³⁻⁶⁶ De plus, son niveau LUMO permet un transfert de charge photo-induit rapide et efficace avec la plupart des matériaux donneurs (polymères ou molécules).^{37,67-71} Par ailleurs, la géométrie sphérique du C_{60} lui confère des propriétés électroniques isotropes particulièrement appropriées au transport de charges dans des systèmes désordonnés. Des valeurs de mobilité des électrons (mesurées en configuration OFET) de 0.01 à 1.00 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ont été rapportées pour les films de C_{60} .^{72,73}

Malgré son faible coefficient d'absorption⁷⁴ et sa solubilité limitée dans les solvants usuels,⁷⁵ l'intérêt pour le C₆₀ s'est accru avec la synthèse de son dérivé soluble, le [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM).^{61,76,77}

Le fullerène C₇₀ et son dérivé soluble le PC₇₁BM tendent de plus en plus à remplacer le C₆₀ ces dernières années en raison d'une meilleure absorption dans le visible qui conduit en général à une augmentation du photocourant et des performances des cellules BHJ.⁷⁸

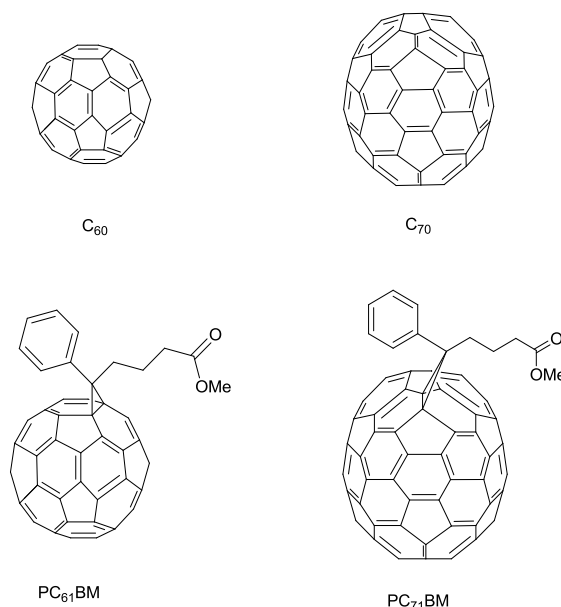


Fig.1. 20. Structures des dérivés solubles de fullerènes utilisés comme accepteurs

1.4.3.2 Matériaux donneurs polymères

Yu *et al.*³⁸ et Halls *et al.*³⁹ ont rapporté presque simultanément des études sur des systèmes dérivés du PPV et du MEH-PPV utilisés comme donneur et le CN-PPV comme accepteur présentant de modestes rendements (EQE 5-6 %). Après la découverte du transfert de charge photo-induit en 1992³⁷ et l'avènement des cellules utilisant le PCBM comme accepteur, le couple MDMO-PPV/PC₆₁BM a servi de référence dans les années 2000 avec une efficacité maximum de 2.50 %.⁷⁹ Toutefois les cellules à base de dérivés de PPV présentent pour la plupart de faibles efficacités de dissociation des excitons combinées à de faibles mobilités de charges. De plus, même après dissociation, ces systèmes fortement aromatiques et amorphes ont tendance à localiser les charges libres près de l'interface ce qui favorise les recombinaisons au détriment des rendements de conversion.⁸⁰

Parallèlement, la famille des polythiophènes a commencé à susciter un regain d'intérêt, notamment le poly(3-hexylthiophène), P3HT, qui possède de meilleures propriétés d'absorption et de transport de charges que les dérivés de PPV.⁸¹⁻⁸⁴ De plus, la disponibilité commerciale de ce polymère a permis de très nombreuses études. Les travaux de différents groupes de recherche ont rapidement permis d'accroître le rendement de conversion de 0.20 %^{85,86} en 2003 à 5.00 %⁸⁷⁻⁹¹ en 2005.

Ces cellules utilisant le PC₆₁BM comme accepteur et le P3HT comme donneur sont peu à peu devenues le système de référence et permettent d'analyser les multiples paramètres impliqués dans

la fabrication des BHJ. Ainsi, 1032 publications ont été recensées sur le système P3HT-PCBM au cours la période de 2002-2010.⁹²

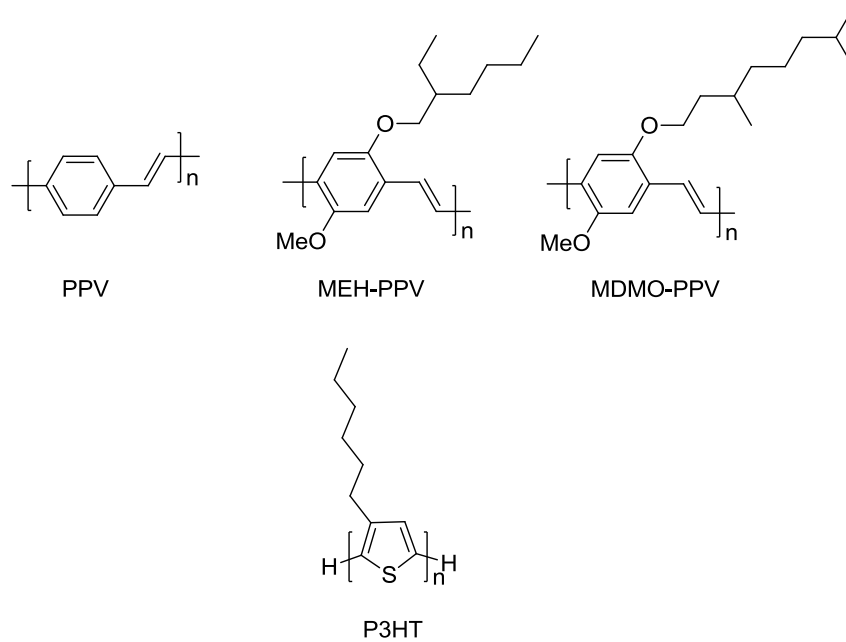
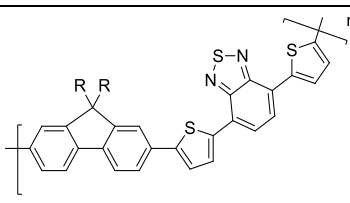
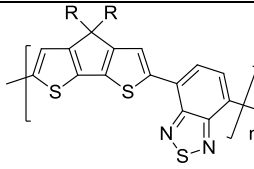


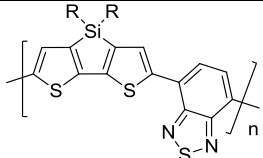
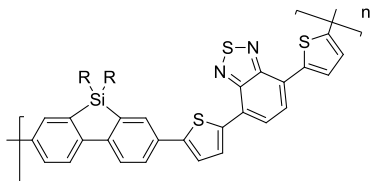
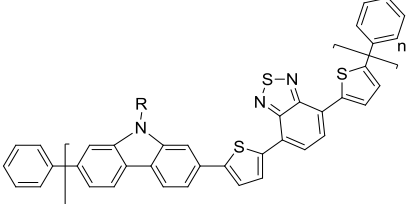
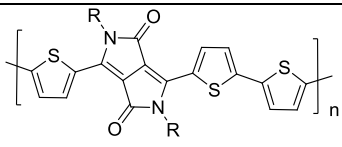
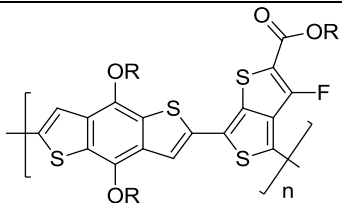
Fig.1. 21. Exemples de polymères donneurs utilisés dans les BHJ

Toutefois les propriétés électroniques du P3HT sont loin d'être optimales pour la conversion photovoltaïque. D'une part, son gap relativement élevé ~ 2.0 eV (seuil d'absorption vers 650 nm) ne permet de couvrir qu'une fraction limitée du spectre solaire (seuls 30-40% des photons incidents sont absorbés).⁹³ D'autre part, son faible potentiel d'oxydation (0.70-0.80V) limite le voltage de la cellule à ~ 0.60 V.

La recherche de solutions à ces problèmes a entraîné une intense activité de recherche sur le développement de polymères à faible bande interdite capables d'absorber une fraction plus importante du spectre solaire.

Tableau 1. 2 . Exemples de cellules BHJ à base de polymères conjugués à faible gap (2003-2010)

Structure	E_g	η
	1.75	2003 2.20 % Inganas, ⁹⁴
	1.40	2006 3.20 % Brabec, ⁹⁵

	1.45	2008 5.10 % Yang, ⁹⁶
	1.85	2008 5.40 % Cao, ⁹⁷
	1.88	2009 6.10 % Heeger, ⁹⁸
	1.30	2009 4.70 % Janssen, ⁹⁹
	1.60	2010 7.40 % Yu, ⁴⁰

En dépit de ces remarquables performances, les donneurs polymères posent un certain nombre de problèmes liés à leur synthèse, leur purification et à la variabilité de paramètres tels que masse moléculaire, polydispersité et régio-régularité. Cette absence de structure chimique bien définie ainsi que la variabilité des paramètres intrinsèques rendent difficiles l'établissement de relations structure-propriétés. De plus, la plupart des polymères donneurs sont de basse dimensionnalité et donc fortement anisotropes nécessitant par conséquent le contrôle de leur orientation sur le substrat lors de la fabrication.

1.4.3.3 Matériaux donneurs moléculaires

Les donneurs moléculaires solubles ont récemment émergé comme des donneurs potentiels pouvant remplacer les polymères dans les cellules BHJ. En effet, à l'inverse des polymères donneurs, leur structure monodisperse facilite la reproductibilité de la synthèse et de la purification. Par ailleurs les matériaux moléculaires présentent souvent une mobilité de charges plus élevée. Enfin et surtout ils vont permettre d'étudier de manière beaucoup plus fiable les relations entre leur structure chimique et leurs propriétés optoélectroniques.

L'utilisation des donneurs moléculaires dans les BHJ est récente. La première tentative a été décrite par Friend *et al.* mais la cellule obtenue ne présentait pas d'activité photovoltaïque.³⁹

Afin de résoudre les problèmes d'anisotropie liés aux systèmes unidimensionnels, le groupe SCL à Angers a développé le concept de semiconducteur organique 3D issu d'architectures moléculaires 3D monodisperses. L'arrangement aléatoire des composés 3D à l'état solide va permettre de conserver de multiples contacts intermoléculaires entre les bras conjugués et assurer ainsi un transport isotrope des charges.

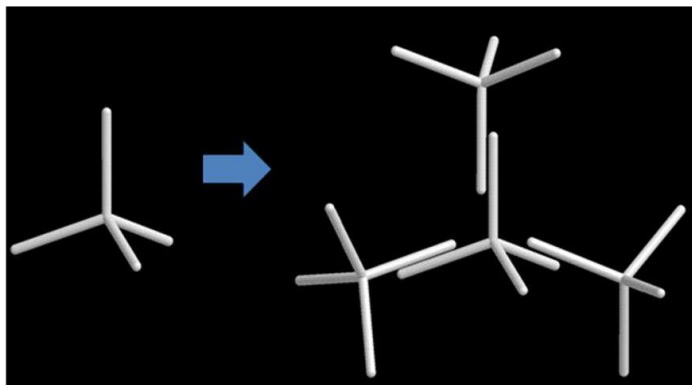


Fig.1. 22. Concept de semi-conducteur organique 3D

Le premier composé mettant en application ce concept date de 2005 et est formé d'un cœur de silicium tétraédrique sur lequel sont fixés des bras conjugués de terthiophène terminés par des chaînes alkyles ou alkylsulfanyles destinées à assurer la solubilité. Les premières évaluations en BHJ avec le PCBM comme accepteur ont donné des performances modestes $PCE \sim 0.30\%$, $J_{sc} \sim 1.15 \text{ mA cm}^{-2}$.¹⁰⁰ Toutefois, si l'on prend en compte l'absorption du donneur ($\lambda_{max} = 393 \text{ nm}$), ces résultats ont pleinement confirmé la validité du concept et marquent l'émergence des cellules BHJ à donneurs moléculaires.

D'autres molécules 3D à cœur trigonal comme les triphénylaminés (TPA) ont été synthétisées dans le groupe SCL et ont permis de développer une autre approche afin d'optimiser l'absorption. En effet, l'insertion de groupements accepteurs en périphérie des systèmes dérivés de la TPA entraîne la création d'un transfert de charge interne avec l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique aux grandes longueurs d'onde. Par ailleurs, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la V_{oc} des cellules due à la diminution du niveau HOMO du donneur.

Ce concept de donneur à transfert de charge permet donc d'améliorer à la fois la réponse spectrale, le voltage et la stabilité des BHJ.¹⁰¹ Plus récemment, l'amélioration des propriétés de transport de ce type de molécules a permis d'atteindre des PCE de 2.00 % avec des V_{oc} atteignant 1.07 V.¹⁰²

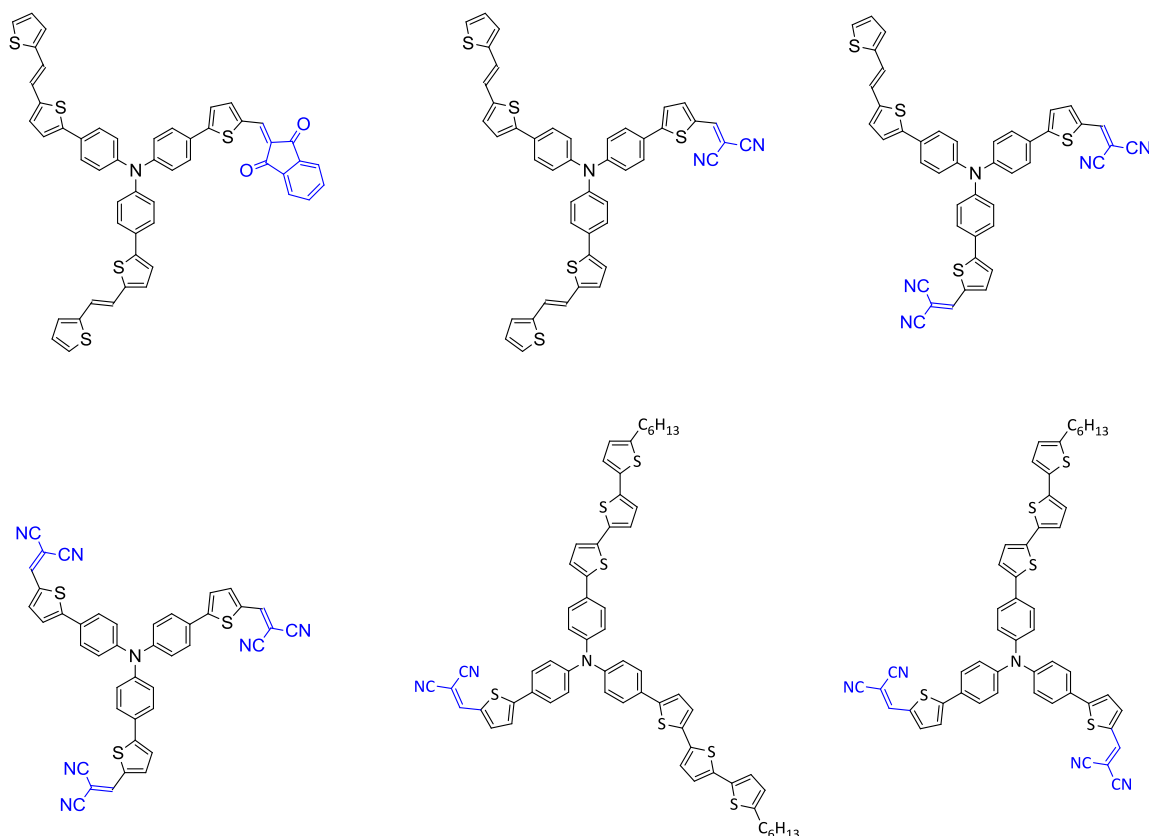


Fig.1. 23. Exemples de TPA à transfert de charge interne développés dans le groupe SCL

Depuis la parution de ces travaux et nouveaux concepts, les donneurs moléculaires ont fait l'objet d'un intense effort de recherche qui a donné lieu à l'émergence de nouveaux matériaux donneurs souvent issus de classes de pigments industriels comme les dicétopyrrolopyrroles (DPP),¹⁰³⁻¹⁰⁸ mérocyanines (MC),^{109,110} squaraines,¹¹¹⁻¹¹⁴ isoindigo¹¹⁵ et phthalocyanines.^{116,117}

Certains aspects de ces pigments industriels comme leur fort coefficient d'absorption optique, stabilité photochimique, facilité de modification structurale et possible synthèse en grande quantité les rendent particulièrement intéressants pour des applications photovoltaïques.

En 2008, Nguyen *et coll.* publient la synthèse de différentes molécules présentant un cœur DPP symétriquement fonctionnalisé par des oligothiophènes.^{103,108} Les études menées sur les propriétés des films montrent qu'à l'état solide, la gamme spectrale d'absorption est élargie et s'étend jusqu'à 800 nm. Ces investigations soulignent que les propriétés optiques et électroniques peuvent être ajustées par modification de la longueur de la chaîne solubilisante et/ou du système conjugué linéaire.

La première réalisation de cellules BHJ en série DPP est effectuée avec le premier donneur de la figure 1.24 (contenant le groupe *t*-Boc sur l'azote et des terthiophènes latéraux terminés par des chaînes hexyles) et l'accepteur PC₆₁BM, et a permis d'atteindre des efficacités de 2.3%.¹⁰⁴

En remplaçant le groupe *t*-Boc sur l'azote par le groupe éthylhexyl plus solubilisant (3T-DPP), la stabilité thermique et morphologique se trouvent renforcées.¹¹⁸ L'analyse du donneur 3T-DPP en BHJ avec le PC₆₁BM puis PC₇₁BM conduit à des dispositifs dont les rendements de conversion atteignent 2.93 et 3 % respectivement.^{105,106}

Une dernière amélioration a été apportée au donneur précédent en remplaçant les deux bithiophènes terminés par des chaînes hexyles par le motif benzofurane. Ce dernier permet de stabiliser la HOMO de la molécule tout en maintenant une structure conjuguée plane. Un rendement de 4.40% a été obtenu en BHJ en utilisant le PC₇₁BM comme accepteur¹⁰⁷ La figure 1.24 représente la structure chimique des 3 dérivés de DPP évoqués ci-dessus.

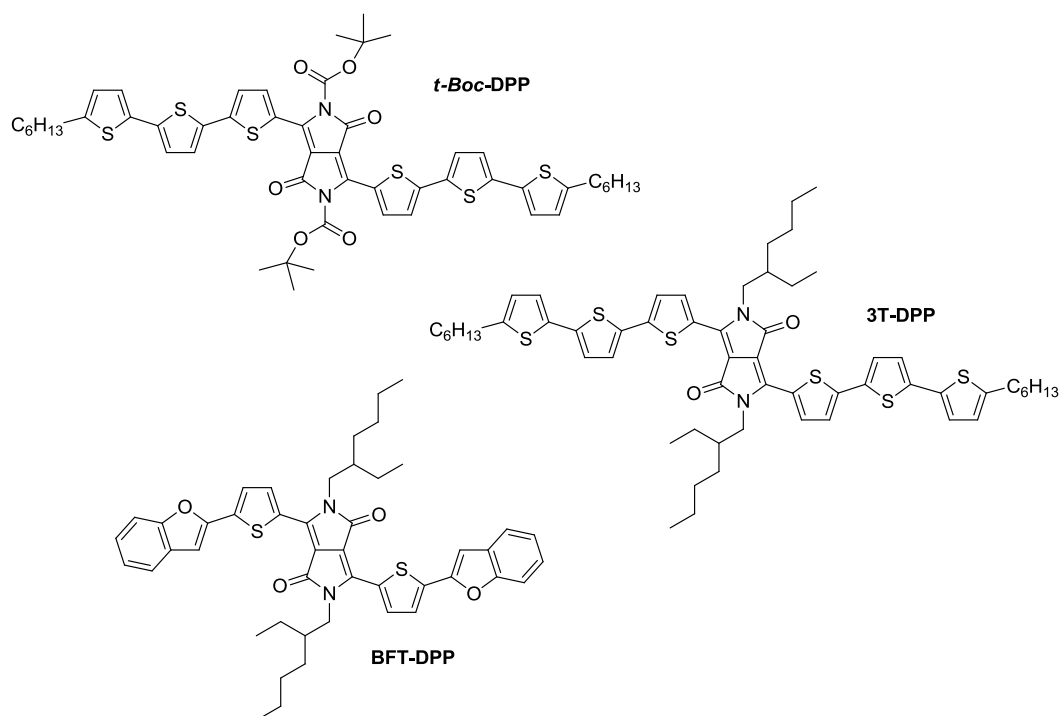


Fig.1. 24. Exemples de dérivés de DPP.

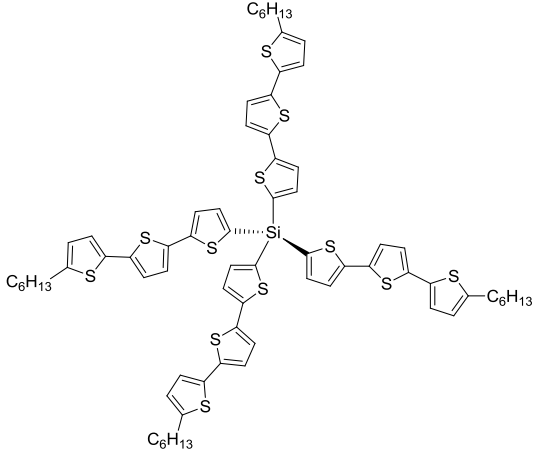
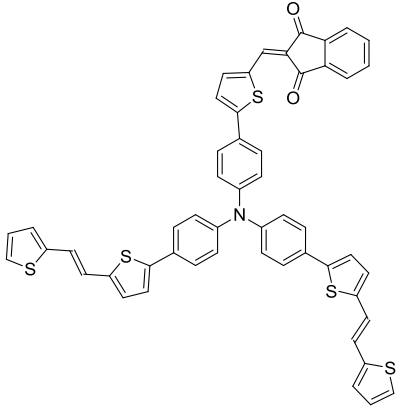
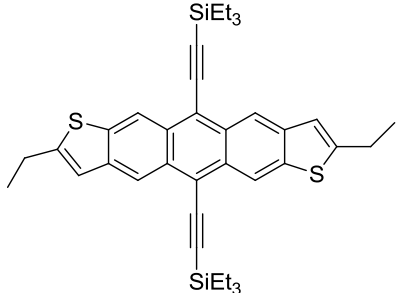
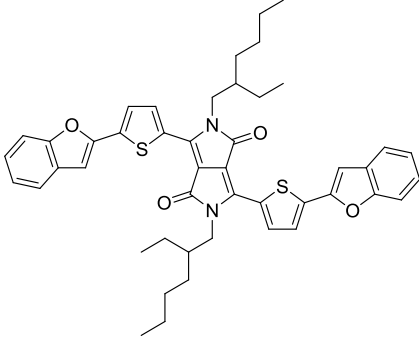
Parallèlement, Meerholz *et coll.* ont démontré l'intérêt de la classe des mérocyanines comme matériau donneur dans des cellules BHJ avec des rendements de conversion de 1.54% à 2.60%.^{108,109}

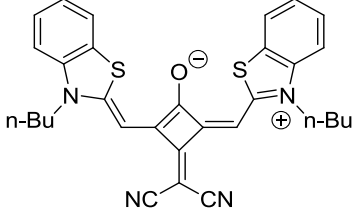
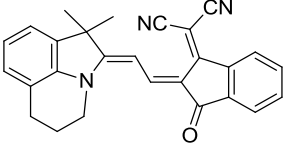
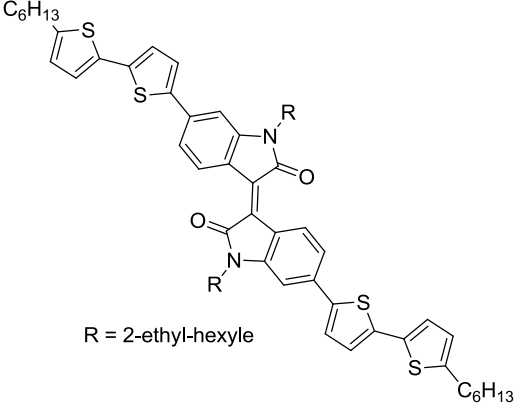
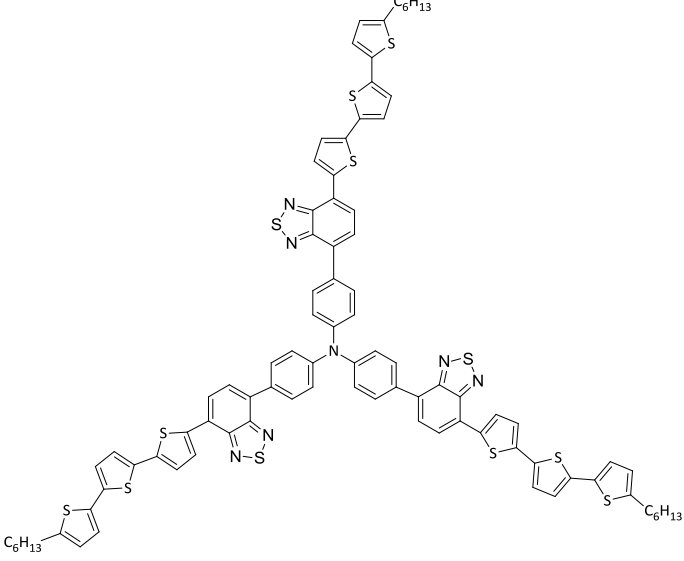
Les squaraines constituent une classe importante de colorants pouvant absorber une large gamme du spectre solaire (de 500 à 900 nm) tout en possédant une bonne stabilité thermique et électrochimique. Des rendements de 2.0 à 2.70% ont été rapportés par les équipes de Marks et de Würthner.¹¹¹⁻¹¹⁴

Les dérivés d'indigo largement utilisés comme colorants dans l'industrie ont servi de bloc de base pour la synthèse de matériaux moléculaires pour la conversion photovoltaïque. Récemment, Reynolds *et coll.* ont rapporté deux types d'isoindigo à base d'oligothiophène qui ont donné des rendements respectifs de 0.55% et 1.76% après analyse en BHJ avec le PC₆₁BM.¹¹⁵

Le tableau 1.3 réunit quelques exemples représentatifs de différentes classes de donneurs moléculaires utilisés en BHJ.

Tableau 1. 3. Exemples de cellules BHJ à base de donneurs moléculaires (2006-2011)

Structure	η
	<p>0.28%</p> <p>Roncali <i>et coll.</i>,¹⁰⁰</p> <p>2006</p>
	<p>0.81%</p> <p>Roncali <i>et coll.</i>,¹⁰¹</p> <p>2006</p>
	<p>1.00%</p> <p>Malliaras <i>et coll.</i>,¹¹⁹</p> <p>2007</p>
	<p>4.40 %</p> <p>Nguyen <i>et coll.</i>,¹⁰⁷</p> <p>2009</p>

	<p>1.89% Würthner <i>et coll.</i>,¹¹³ 2009</p>
	<p>2.60% Würthner <i>et coll.</i>,¹¹⁰ 2010</p>
 <p>R = 2-ethyl-hexyle</p>	<p>1.76% Reynolds <i>et coll.</i>,¹¹⁵ 2010</p>
	<p>4.3% Li <i>et coll.</i>,¹²⁰ 2011</p>

Ainsi, en moins de six années, de très nombreux donneurs moléculaires ont été synthétisés et conduit à une amélioration constante des performances qui atteignent maintenant des valeurs supérieures à 5.00 %. En fait un rendement de 6.70% vient d'être atteint par l'équipe de Alan Heeger, démontrant ainsi que les BHJ moléculaires sont en passe de rivaliser avec les BHJ à base de polymères.¹²¹

1.5 Objectifs du travail

L'objectif de ce travail consiste en la réalisation de cellules solaires organiques à hétérojonction volumique (BHJ) à base de nouveaux donneurs moléculaires. En utilisant le PC₆₁BM comme accepteur, une optimisation spécifique des dispositifs sera menée en relation avec la structure et les propriétés physico-chimiques des donneurs.

Ceci implique à la fois l'analyse des relations structure-propriétés (mais c'est plus le travail des chimistes) et également l'identification et, si possible, la quantification de nombreuses variables expérimentales pertinentes spécifique à chaque classe de matériau. En outre, il est nécessaire de disposer d'une technologie expérimentale capable de conduire de manière reproductible à des performances optimisées.

Dans ce cadre général, une partie importante de notre travail a consisté à étudier en détail le système modèle P3HT/PCBM afin, d'une part, de disposer d'une technologie de fabrication fiable et d'autre part, de préciser la nature et l'impact de différentes variables structurales et/ou expérimentales sur les grandeurs caractéristiques et les performances des cellules.

L'ensemble des acquis de cette première partie constituera ensuite une base de départ pour l'évaluation de différentes classes de nouveaux donneurs moléculaires dérivés du dicétopyrrolopyrrole (DPP) et du dipyrrométhène de bore (BODIPY) mis en œuvre dans des cellules photovoltaïques.

1.6 Références

1. D. M. Chapin; C. S. Fuller; G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* , **1954**, 26, 676-677.
2. C. W. Tang; A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 953-961.
3. C. W. Tang; A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 2139-2149.
4. C. W. Tang; A. C. Albrecht, *Nature (London)*, **1975**, 254, 507-509.
5. V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.*, **1978**, 22, 353-371.
6. V. Y. Merritt; H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 414-415.
7. D. L. Morel; A. K. Ghosh; T. Feng; E. L. Stogryn; P. E. Purwin; R. F. Shaw; C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, 32, 495-497.
8. T. F. A. K. Ghosh, *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 5982-5989.
9. A. K. Ghosh; D. L. Morel; T. Feng; R. F. Shaw; C. A. Rowe, *J. Appl. Phys.* , **1974**, 45, 230.
10. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185.
11. M. A. Green; K. Emery; Y. Hishikawa; W. Warta; E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2011**, 19, 565-572.
12. A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 145.
13. A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.
14. H. R. Hertz, *Annalen der Physik*, **1887**, 267, 983-1000.
15. H. R. F. Bube, A. L. , *Book Title Academic: New York*, **1981**, 163.
16. A. L. A. Fahrenbruch, J. , *Solar Energy Conversion Solid-State Physics Aspects; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York*, **1979**, 31.
17. M. A. Green; K. Emery; D. L. King; Y. Hisikawa; W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2006**, 14, 45-51.
18. A. B. J. Yang, and S. Guha, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 2975.
19. W. E. Spear; P. G. Le Comber, *Solid State Comm.*, **1975**, 17, 1193-1196.
20. A. Romeo; M. Terheggen; D. Abou-Ras; D. L. Bätzner; F. J. Haug; M. Kälin; D. Rudmann; A. N. Tiwari, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2004**, 12, 93-111.
21. I. Repins; M. A. Contreras; B. Egaas; C. DeHart; J. Scharf; C. L. Perkins; B. To; R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2008**, 16, 235-239.
22. S. Niki; M. Contreras; I. Repins; M. Powalla; K. Kushiya; S. Ishizuka; K. Matsubara, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2010**, 18, 453-466.
23. J. F. Guillemoles, *Thin Solid Films*, **2002**, 403-404, 405-409.
24. M. K. Nazeeruddin; F. De Angelis; S. Fantacci; A. Selloni; G. Viscardi; P. Liska; S. Ito; B. Takeru; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16835-16847.
25. A. Hagfeldt; G. Boschloo; L. Sun; L. Kloo; H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595-6663.
26. L. Schmidt-Mende; U. Bach; R. Humphry-Baker; T. Horiuchi; H. Miura; S. Ito; S. Uchida; M. Grätzel, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 813-815.
27. U. Bach; D. Lupo; P. Comte; J. E. Moser; F. Weissortel; J. Salbeck; H. Spreitzer; M. Gratzel, *Nature*, **1998**, 395, 583-585.
28. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1788-1798.
29. B. O'Regan; M. Gratzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.

30. N. Cai; S.-J. Moon; L. Cevey-Ha; T. Moehl; R. Humphry-Baker; P. Wang; S. M. Zakeeruddin; M. Grätzel, *Nano Lett.*, **2011**, *11*, 1452-1456.
31. N. C. Greenham; X. Peng; A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 17628.
32. K. M. Coakley; M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4533.
33. W. U. Huynh; X. Peng; A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 923-927.
34. W. U. Huynh; J. J. Dittmer; A. P. Alivisatos, *Science*, **2002**, *295*, 2425-2427.
35. S. T. Glens, G. Garnier, F., *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 9-17.
36. G. A. Chamberlain, *Solar Cells*, **1983**, *8*, 47-83.
37. N. S. Sariciftci; L. Smilowitz; A. J. Heeger; F. Wudl, *Science*, **1992**, *258*, 1474-1476.
38. G. Yu; A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **1995**, *78*, 4510-4515.
39. J. J. M. Halls; C. A. Walsh; N. C. Greenham; E. A. Marseglia; R. H. Friend; S. C. Moratti; A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498-500.
40. Y. Liang; Z. Xu; J. Xia; S.-T. Tsai; Y. Wu; G. Li; C. Ray; L. Yu, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E135-E138.
41. K. Walzer; B. Maennig; M. Pfeiffer; K. Leo, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1233-1271.
42. J. Xue; B. P. Rand; S. Uchida; S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 66-71.
43. A. L. Werner, F.; Grundmann, S.; Sonntag, S.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Hoppe, H.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Riedel, I.; Dyakonov, V.; Parisi, J., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* , **2004**, *79*, 1.
44. M. Hiramoto, Fujiwara, H. & Yokoyama, M. , *J. Appl. Phys.*, **1992**, *72*, 3781-3787.
45. M. Hiramoto, Fujiwara, H. & Yokoyama, M. , *Appl. Phys. Lett.* , **1991**, *58*, 1062-1064.
46. G. Dennler; H.-J. Prall; R. Koeppel; M. Egginger; R. Autengruber; N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 073502.
47. J. Peet; J. Y. Kim; N. E. Coates; W. L. Ma; D. Moses; A. J. Heeger; G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 497-500.
48. S. Barth; H. Bassler, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 4445.
49. J. J. M. H. R. N. Marks, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *J. Phys.* , **1994**, *6*, 1379-1394.
50. I. G. Hill; A. Kahn; Z. G. Soos; J. R. A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *327*, 181-188.
51. M. Knupfer, *Appl. Phys. A : Mat. Sci. & Proc.*, **2003**, *77*, 623.
52. L. J. A. Koster; V. D. Mihailetschi; P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *8*, 093511.
53. C. J. Brabec; C. Winder; N. S. Sariciftci; J. C. Hummelen; A. Dhanabalan; P. A. van Hal; R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 709-712.
54. B. C. Thompson; J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 58-77.
55. H. Tillmann; H. H. Hörhold, *Synth. Met.*, **1999**, *101*, 138-139.
56. A. J. Breeze; Z. Schlesinger; S. A. Carter; H. Tillmann; H. H. Hörhold, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **2004**, *83*, 263-271.
57. A. J. Breeze; Z. Schlesinger; S. A. Carter; H. H. Hörhold; H. Tillmann; D. S. Ginley; P. J. Brock, *Organic Photovoltaics, vol. 4108 of Proceedings of SPIE* **2001**, 57-61.
58. T. Kietzke; H. H. Horhold; D. Neher, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 6532-6537.

59. W. S. Shin; H.-H. Jeong; M.-K. Kim; S.-H. Jin; M.-R. Kim; J.-K. Lee; J. W. Lee; Y.-S. Gal, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 384-390.
60. J. Li; F. Dierschke; J. Wu; A. C. Grimsdale; K. Mullen, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 96-100.
61. J. C. Hummelen; B. W. Knight; F. LePeq; F. Wudl; J. Yao; C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532-538.
62. H. W. Kroto; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl; R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
63. D. Bonifazi; O. Enger; F. Diederich, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 390-414.
64. M. Carano; T. Da Ros; M. Fanti; K. Kordatos; M. Marcaccio; F. Paolucci; M. Prato; S. Roffia; F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7139-7144.
65. D. Cardin; P. J. Smith, *Applied Organometallic Chemistry*, **2001**, *15*, 646-647.
66. P. M. Allemand; A. Koch; F. Wudl; Y. Rubin; F. Diederich; M. M. Alvarez; S. J. Anz; R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1050-1051.
67. F. Langa, *Royal Society of Chemistry: Cambridge*, **2007**.
68. C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 15.
69. H. Imahori; S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 525-536.
70. S. Günes; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338.
71. C. J. Brabec; G. Zerza; G. Cerullo; S. De Silvestri; S. Luzzati; J. C. Hummelen; S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *340*, 232-236.
72. T. B. Singh; N. Marjanovic; G. J. Matt; S. Günes; N. S. Sariciftci; A. Montaigne Ramil; A. Andreev; H. Sitter; R. Schwödiauer; S. Bauer, *Organic Electronics*, **2005**, *6*, 105-110.
73. J. N. Haddock; X. Zhang; B. Domercq; B. Kippelen, *Organic Electronics*, **2005**, *6*, 182-187.
74. W. Kratschmer; L. D. Lamb; K. Fostiropoulos; D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, *347*, 354-358.
75. G. Yu; J. Gao; J. C. Hummelen; F. Wudl; A. Heeger, *J. Science*, **1995**, *270*, 1789.
76. F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, *25*, 157-161.
77. L. Li; H. Tang; H. Wu; G. Lu; X. Yang, *Organic Electronics*, **2009**, *10*, 1334-1344.
78. J. M. Steffen Pfuetzner, Annette Petrich, Moritz Riede, and Karl Leo *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 223307.
79. S. E. Shaheen; C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; F. Padinger; T. Fromherz; J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841-843.
80. T. K. Chunhong Yin, Dieter Neher, and Hans-Heinrich Hörhold, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 092117.
81. D. Gebeyehu; C. J. Brabec; F. Padinger; T. Fromherz; J. C. Hummelen; D. Badt; H. Schindler; N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, **2001**, *118*, 1-9.
82. P. J. Brown; H. Sirringhaus; M. Harrison; M. Shkunov; R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 125204.
83. H. Sirringhaus; N. Tessler; R. H. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741.
84. H. Sirringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Herwig; D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685-688.

85. N. Camaioni; G. Ridolfi; G. Casalbore-Miceli; G. Possamai; L. Garlaschelli; M. Maggini, *Sol. En. Mater. and Solar Cells*, **2003**, *76*, 107-113.
86. F. Padinger; R. S. Rittberger; N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 85-88.
87. G. Li; V. Shrotriya; J. Huang; Y. Yao; T. Moriarty; K. Emery; Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 864-868.
88. G. S. Li, V.; Yao, Y.; Yang, Y. , *J. Appl. Phys.* , **2005**, *98*, 043704.
89. W. Ma; C. Yang; X. Gong; K. Lee; A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617-1622.
90. K. K. Marisol Reyes-Reyes, and David L. Carroll *Appl. Phys. Lett.* , **2005**, *87*, 083506
91. Y. C. Kim, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.;Durrant, J. R., *Appl. Phys. Lett.* , **2005**, *86*, 063502.
92. M. T. Dang; L. Hirsch; G. Wantz, *Adv. Mater.*, **2011**, n/a-n/a.
93. C. Soci; I. W. Hwang; D. Moses; Z. Zhu; D. Waller; R. Gaudiana; C. J. Brabec; A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 632-636.
94. M. Svensson; F. Zhang; S. C. Veenstra; W. J. H. Verhees; J. C. Hummelen; J. M. Kroon; O. Inganäs; M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 988-991.
95. D. Mühlbacher; M. Scharber; M. Morana; Z. Zhu; D. Waller; R. Gaudiana; C. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2884-2889.
96. J. Hou; H.-Y. Chen; S. Zhang; G. Li; Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16144-16145.
97. E. Wang; L. Wang; L. Lan; C. Luo; W. Zhuang; J. Peng; Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 033307.
98. S. H. Park; A. Roy; S. Beaupré; S. Cho; N. Coates; J. S. Moon; D. Moses; M. Leclerc; K. Lee; A. J. Heeger, *Nature Photonics*, **2009**, *3*, 297-303.
99. J. C. Bijleveld; A. P. Zoombelt; S. G. J. Mathijssen; M. M. Wienk; M. Turbiez; D. M. de Leeuw; R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16616-16617.
100. J. Roncali; P. Frère; P. Blanchard; R. de Bettignies; M. Turbiez; S. Roquet; P. Leriche; Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 567-575.
101. S. Roquet; A. Cravino; P. Leriche; O. Alévêque; P. Frère; J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3459-3466.
102. E. Ripaud; T. Rousseau; P. Leriche; J. Roncali, *Adv. En. Mater.*, **2011**, *1*, 540-545.
103. A. B. Tamayo; M. Tantiwiwat; B. Walker; T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 15543-15552.
104. A. B. Tamayo; B. Walker; T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551.
105. A. Tamayo; T. Kent; M. Tantiwiwat; M. A. Dante; J. Rogers; T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1180-1186.
106. A. B. Tamayo; X.-D. Dang; B. Walker; J. Seo; T. Kent; T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 103301.
107. B. Walker; A. B. Tamayo; X.-D. Dang; P. Zalar; J. H. Seo; A. Garcia; M. Tantiwiwat; T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3063-3069.
108. M. Tantiwiwat; A. Tamayo; N. Luu; X.-D. Dang; T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 17402-17407.

109. N. M. Kronenberg; M. Deppisch; F. Wurthner; H. W. A. Lademann; K. Deing; K. Meerholz, *Chem. Commun.*, **2008**, 6489-6491.
110. H. Burckstummer; N. M. Kronenberg; M. Gsanger; M. Stolte; K. Meerholz; F. Wurthner, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 240-243.
111. F. Silvestri; M. D. Irwin; L. Beverina; A. Facchetti; G. A. Pagani; T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17640-17641.
112. D. Bagnis; L. Beverina; H. Huang; F. Silvestri; Y. Yao; H. Yan; G. A. Pagani; T. J. Marks; A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4074-4075.
113. U. Mayerhöffer; K. Deing; K. Größ; H. Braunschweig; K. Meerholz; F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8776-8779.
114. G. Wei; S. Wang; K. Renshaw; M. E. Thompson; S. R. Forrest, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1927-1934.
115. J. Mei; K. R. Graham; R. Stalder; J. R. Reynolds, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 660-663.
116. K. Petritsch; J. J. Dittmer; E. A. Marseglia; R. H. Friend; A. Lux; G. G. Rozenberg; S. C. Moratti; A. B. Holmes, *Sol. En. Mat. Solar. Cells*, **2000**, *61*, 63-72.
117. Y. Matsuo; Y. Sato; T. Niinomi; I. Soga; H. Tanaka; E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16048-16050.
118. B. Walker; C. Kim; T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 470.
119. M. T. Lloyd; A. C. Mayer; S. Subramanian; D. A. Mourey; D. J. Herman; A. V. Bapat; J. E. Anthony; G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9144-9149.
120. H. Shang; H. Fan; Y. Liu; W. Hu; Y. Li; X. Zhan, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1554-1557.
121. Y. Sun; G. C. Welch; W. L. Leong; C. J. Takacs; G. C. Bazan; A. J. Heeger, *Nature Mater. (sous presse)*, **2011**.

2. Analyse et optimisation du protocole de fabrication de cellules solaires organiques P3HT-PCBM

2.1 Introduction

Le développement considérable des recherches sur les OPV de type hétérojonction volumique au cours de la dernière décennie a conduit peu à peu à faire des cellules utilisant le PCBM comme matériau accepteur et le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) comme donneur le système de référence pour ce type de dispositif.

Outre le fait que ces cellules ont été durant plusieurs années les plus efficaces connues, elles présentent l'avantage de faire appel à des matériaux commercialement disponibles autorisant ainsi le développement de très nombreuses études expérimentales.

A partir de premiers résultats modestes (PCE 0.20 %),^{1,2} les efforts de plusieurs équipes ont engendré en quelques années des progrès remarquables qui ont permis d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre 5.0 %.³⁻⁷ Les valeurs les plus élevées publiées jusqu'à présent atteignent 6-6.50%.^{8,9}

Au cours de la dernière décennie, l'optimisation des BHJ à base de P3HT ainsi que l'analyse de nombreux processus physiques et physico-chimiques associés à leur mise en œuvre et à leur fonctionnement a donné lieu à une abondante littérature, qui a permis de corrélérer l'amélioration des performances aux progrès accomplis dans la compréhension des phénomènes mis en jeu ainsi qu'à l'optimisation des conditions expérimentales de fabrication.

En dépit d'une apparente simplicité, la fabrication de tels dispositifs nécessite le contrôle de très nombreuses variables expérimentales liées d'une part aux propriétés physico-chimiques des matériaux constituant le dispositif (ITO, P3HT, PCBM, solvants, aluminium,) et d'autre part aux paramètres liés au processus de fabrication : nettoyage des substrats, épaisseur des couches, concentrations relatives des matériaux actifs, conditions de dépôt, environnement de travail et éventuels traitements post-fabrication.

Dans le cadre de ce travail portant sur la fabrication et la caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux actifs, il nous a semblé indispensable de procéder tout d'abord à une étude détaillée du système P3HT-PCBM afin de répondre à un triple objectif.

1. Disposer de protocoles de fabrication des cellules optimisés et fiables.
2. Identifier l'influence des différentes variables expérimentales sur les caractéristiques des cellules.
3. Tenter d'améliorer les résultats de la littérature.

Après un bref rappel des principaux résultats de la littérature sur le système P3HT-PCBM, une procédure de fabrication sera élaborée en insistant sur les conditions de dépôt et de recuit thermique.

2.2 Etat de l'art

Le PCBM¹⁰ étant une molécule de structure parfaitement définie, sa synthèse et sa purification ne posent pas de problème particulier. Il en va tout autrement du P3HT. En effet, le polymère désigné sous le terme P3HT peut représenter en fait une large gamme de matériaux dotés de caractéristiques structurales, physiques et électroniques très différentes en raison à la fois de sa nature intrinsèquement polydispense et également de son mode de synthèse par couplage en présence de catalyseurs métalliques (Figure 2.1).

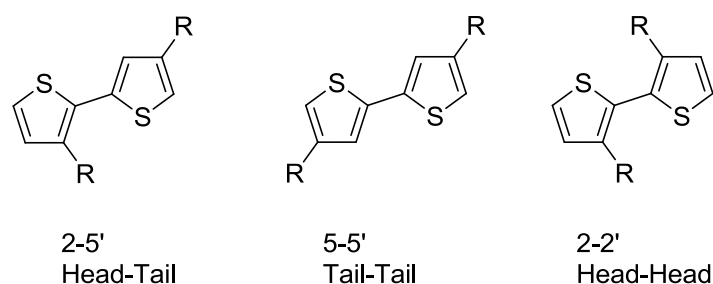


Fig. 2. 1 : Possibilités de couplage entre deux motifs 3-alkylthiophène

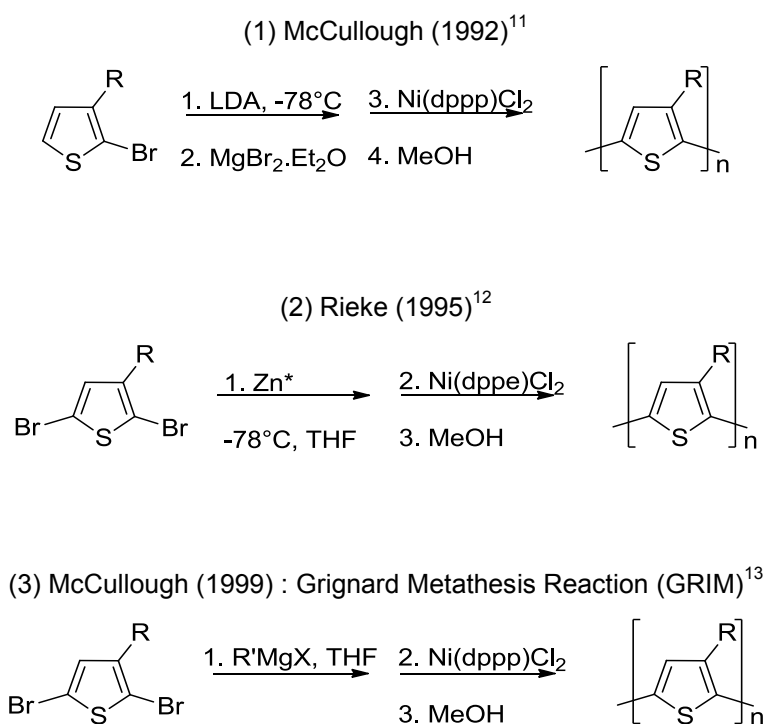


Fig. 2. 2 : Principales voies de synthèse du P3HT régio-régulier.

Le schéma 2.1 montre les différents types d'enchaînement du 3-alkylthiophène dans le P3HT. Les couplages tête-à-tête H-H (Head-to-Head) et queue-à-queue T-T (Tail-to-Tail) perturbent la planéité du système conjugué en raison des interactions stériques entre chaînes alkyles, d'où la nécessité de synthétiser un P3HT régio-régulier ne comportant que des enchaînements H-T. Les principales voies de synthèse sont illustrées sur la figure 2.2.

Il a été montré que les résidus de catalyseurs (Br, Ni, Zn, etc) ainsi que d'autres impuretés présentes au sein du polymère constituent des pièges qui affectent les propriétés de transport et augmentent le taux de recombinaison des porteurs photogénérés.^{14,15}

Plusieurs études ont traité de l'effet de la masse molaire sur les propriétés optiques et de transport de films de P3HT.¹⁶ La masse molaire en masse, M_w , représente le poids moyen des différentes populations (de longueur de chaînes différentes) constituant le polymère tandis que la masse molaire en nombre, M_n , est obtenue en multipliant la masse molaire de l'unité monomérique par le nombre de répétition de cette dernière. L'indice de polydispersité ou polymolécularité (IP) représente la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait, où toutes les macromolécules auraient même longueur de chaînes (et donc même masse molaire), IP serait égal à 1. L'ensemble des expressions de ces paramètres est donné par les équations suivantes :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Eq. 2. 1 : Masse molaire moyenne en masse

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

Eq. 2. 2 : Masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{N}_i = \frac{\bar{M}_n}{M_i}$$

Eq. 2. 3 : Nombre d'unités monomères

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Eq. 2. 4 : Indice de polydispersité

Avec: i le degré de polymérisation ; M_i la masse molaire et m_i la masse totale des chaînes de degré de polymérisation i ; N_i , le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

Ainsi, Zen *et al.*¹⁷ ont étudié des échantillons de P3HT de masse molaire (Mn) comprises entre 2 200 à 19 000 et d'indice de polydispersité (IP) de 1.2 à 1.5, et observé un déplacement bathochrome du maximum d'absorption à l'état solide avec l'augmentation de Mn alors qu'un très faible déplacement était observé en solution. Kline *et al.*¹⁸ ont observé un effet similaire sur des P3HT de régio-régularité RR > 98% de Mn de 3 000 à 30 000. En dessous de Mn = 10 000, le spectre du polymère présente un décalage hypsochrome et une nette diminution de la mobilité des trous. Schilinsky *et al.*¹⁹ ont montré une amélioration des performances photovoltaïques liée à une augmentation de la phase cristalline de P3HT de Mw jusqu'à 40 000. Au-delà de cette valeur, l'entrelacement des chaînes polymères semble limiter la cristallinité du film et réduire ainsi la mobilité des trous et le rendement de conversion.

L'effet de la régiorégularité (RR) du polymère a fait l'objet de plusieurs études. Il a été observé que l'augmentation de ce paramètre produit un décalage bathochrome du spectre d'absorption,²⁰ une augmentation du coefficient d'absorption,²¹ et un accroissement de la mobilité des trous.²²⁻²⁴ Kim *et al.*²¹ ont analysé des échantillons de P3HT de différentes RR de 90.7% à 95.4%. Les auteurs ont observé de plus faibles PCE (< 2.0%) pour les dispositifs à base de P3HT de faible RR. A l'inverse, Ma *et al.*⁵ et Sivula *et al.*²⁵ ont publié des PCE élevés (4.5-5.0 %) pour des cellules à base de P3HT Rieke de RR = 90-93% seulement. Plus récemment encore, Woo *et al.*²⁶ ont observé une augmentation de la mobilité des trous avec la RR. Cependant, ils notent peu de différences (PCE ~ 4%) sur des cellules réalisées à partir de trois lots de P3HT de RR de 86%, 90%, 96%. L'optimisation spécifique des conditions de traitement thermique conduit à des cellules présentant des performances voisines tandis que les cellules à base de P3HT de faible RR montrent une meilleure stabilité temporelle.²⁶

Effets des conditions expérimentales de fabrication des cellules

La nature du solvant utilisé pour le dépôt de la couche active a été très tôt identifiée comme un paramètre important. En particulier, l'usage des solvants polaires à haut point d'ébullition²⁷ permet une formation lente du film et améliore, de ce fait, la cristallinité de la couche active ainsi que les performances photovoltaïques.

Ainsi, il a été observé sur les dispositifs à base du système MDMO-PPV/PCBM une augmentation considérable des performances en remplaçant simplement le toluène par le chlorobenzène.²⁸ Les images AFM obtenues dans les deux cas montrent une différence notable de morphologie avec notamment la formation de domaines de plus grande taille dans le cas des films réalisés à partir de toluène. Cette organisation microscopique est peu favorable à une dissociation efficace des excitons et limite par conséquent les performances. Dans le cas de P3HT-PCBM le chlorobenzène donne également les meilleurs résultats mais le 1,2-dichlorobenzène conduit à des résultats similaires.⁷

La concentration de la solution de dépôt et les concentrations relatives de P3HT et de PCBM sont également des facteurs importants. Des études AFM ont révélé que les films obtenus à partir d'une solution trop concentrée font apparaître des gros amas de PCBM après traitement thermique ce qui entraîne également une dégradation des performances photovoltaïques.^{7,29,30}

De nombreux travaux ont été menés ces dernières années sur l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés électroniques des films.³¹⁻³⁴ Ainsi dans le cas du dépôt à la tournette, l'accélération initiale, la vitesse de rotation, la tension de vapeur du solvant, et le temps de séchage du film jouent un rôle déterminant. La formation du film organique par évaporation du solvant engendre une démixtion partielle des deux constituants pour former des domaines riches en P3HT et en PCBM. Idéalement, la séparation de phase du mélange a lieu par décomposition spinodale avec formation de domaines nanométriques bicontinus. Une telle morphologie est *a priori* appropriée pour la génération et le transport de charges. Toutefois, le temps de formation du film est souvent trop court pour permettre une bonne organisation intermoléculaire au sein des domaines. Les molécules sont alors dans un état relativement désordonné, donnant lieu à un mauvais transport de charge. C'est la raison pour laquelle différents traitements post-dépôt tels que le traitement thermique,³⁵ l'exposition à des vapeurs de solvant,³⁶⁻³⁸ ou le contrôle de l'étape de séchage^{3,38} sont utilisés pour améliorer la cristallinité intra-domaines et ainsi augmenter la mobilité des charges et les performances photovoltaïques. De plus, des additifs « liquides » (alkylthiols, surfactants, di-iodoalcanes)³⁹⁻⁴² et « solides » (DHPT3 : copolymère à bloc à base de thiéno-thiophène et pentathiophène)⁴³ en faible concentration peuvent être ajoutés dans la solution de dépôt afin de favoriser la ségrégation de phase et la cristallinité.

L'optimisation du ratio PCBM/donneur a été largement étudiée. Les valeurs optimales rapportées dans la littérature sont très variables et dépendent beaucoup du système étudié. Par exemple, les systèmes tels que MEH-PPV/PCBM et MDMO-PPV/PCBM nécessitent une forte teneur en PCBM (~80%).^{28,44,45} En revanche, dans le cas du P3HT/PCBM, les ratios 1 :1 et 1 :0.8 donnent les meilleures performances. Il a été montré qu'une augmentation de la concentration de PCBM réduit fortement la cristallinité du P3HT en favorisant après traitement thermique, la formation de gros amas de PCBM qui conduit à la dégradation des performances photovoltaïques.⁴⁶⁻⁴⁸

De nombreuses études ont analysé l'influence de traitements thermiques sur la morphologie de la couche active et les performances photovoltaïques.^{1,2,4,5,7,49-52} Le recuit de la couche active produit généralement une augmentation de la densité optique du P3HT dans le mélange avec l'apparition d'une structure vibrationnelle dans le spectre d'absorption. Ces observations traduisent un renforcement des interactions inter-chaînes^{20,53} et un accroissement de la cristallinité qui conduisent à une augmentation de la mobilité des trous⁵⁴ et ainsi du photocourant et du rendement de conversion. Toutefois les interprétations divergent quant à l'origine de ce phénomène. Ainsi, Chirvase *et al.*⁴⁸ ont attribué l'augmentation de la densité optique du P3HT à une diffusion du PCBM hors de la matrice du polymère suivie d'un renforcement des interactions inter-chaînes tandis que la formation d'agrégats de PCBM favoriserait le transport des électrons, augmentant ainsi le photocourant. Les études du groupe de Erb⁵⁰ privilégient l'influence des interactions inter-chaînes aromatiques dans le P3HT en accord avec l'augmentation de cristallinité.

Les conditions de traitement thermique reportées dans la littérature varient considérablement avec des températures optimales situées entre 75°C à 230°C pour des durées de 20 secondes à 200 minutes.^{1,2,4,5,7,48-52}

Ces différences considérables ainsi que l'absence de conclusion claire quant aux effets réels des paramètres structuraux (régio-régularité, masses moléculaires) pourraient conduire à penser qu'il n'existe pas réellement d'optimum absolu et qu'à l'exception de faits clairement établis : utilisation de solvants à haut point d'ébullition, effets des recuits thermiques, chaque combinaison P3HT/PCBM représente un cas particulier nécessitant une optimisation spécifique.

Les premiers résultats faisant état de PCE de 4.0-5.0 % sont apparus en 2005 grâce en particulier à l'optimisation de la morphologie de la couche active par recuit thermique. Ainsi, des rendements de 4.0 % ont été rapportés par le groupe de Yang^{3,4} puis 4.4% un peu plus tard dans la même année après recuit thermique. Dans les deux cas, les dispositifs ont été réalisés avec un ratio P3HT/PCBM 1:0.8 pour une surface active de 11 mm².

La même année, le groupe de Carroll a publié un rendement de 4.9% pour des cellules de 19 mm² réalisées avec le même ratio avec un traitement thermique de 5 minutes à 155°C.⁶ Heeger *et al.*⁵ ont rapporté des rendements de l'ordre de 5% pour des cellules de 14.8 mm² après recuit de 15 minutes à 150°C. En 2007 le groupe de Carroll⁸ a publié un rendement de 6.10% en utilisant un ITO de 10Ω/□, un ratio massique P3HT/PCBM de 1 :0.6, une faible couche de LiF avant dépôt de la cathode d'aluminium, et un recuit thermique de 158°C de 8 minutes. Les valeurs de J_{sc} , V_{oc} et FF étant respectivement de 16mA cm⁻², 0.65 V et 59%.

Enfin Lee *et al.*⁹ ont publié un rendement de 6.53% qui est le plus élevé connu à ce jour avec un J_{sc} de 15.36 mA cm⁻² sur des cellules de 2.25 mm².

Le tableau ci-dessous rassemble quelques résultats représentatifs ainsi que les paramètres de fabrication de cellules P3HT/PCBM. Comme relevé dans un article récent,⁵⁵ la plupart des rendements reportés dans la période 2005-2011 se situent dans la fourchette 3-4%. Quelques résultats dépassent 5.0% et seuls deux articles font état de valeurs dépassant 6.0% avec des J_{sc} supérieurs à 15 mA cm⁻².

Tableau 2. 1 : Principales caractéristiques des cellules P3HT-PCBM pour la période 2005 à 2010 (RK=Rieke, MK=Merck, AL=Aldrich)

ITO (Ω/\square)	P3HT, MW(kg/mol), RR(%)	Solvt	D/A	Spin-casting (rpm) d (nm)	Cathode (mm ²)	Therm Treat °C, min Pre/Post	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Ref
-	RK, 100, 98.5	DCB	1/1		LiF/Al	Post, 120, 60	0.62	7.2	61	2.70	49
25	MK, 11.6					Post, 140, 15					7
10	AL 87	DCB	1/0.8	1500	LiF/Al 19	Post, 155, 5	0.65 0.60	3.86 11.1	0.34 0.54	1.11 4.90	6
10	AL 87		1/1		LiF/Al	Post, 155, 5		10.1		2.40 5.20	56
-	-	DCB	1/1	63 nm	Ca/Al 11	Post, 110, 10	0.61	10.6	62	4.00	4
-	RK	CB	1/0.8	700	Al 14.8	Post, 150, 30	0.60 0.63	3.83 9.50	30 68	0.82 5.10	5
-	-	DCB	1/1	600 210nm	Ca/Al 11	Post, 110, 20	0.61	10.6	67.4	4.40	3
-	-	CHCl ₃	1/1	100nm 300nm	LiF/AL	Post, 110, 4	0.60 0.59	7.9 10.5	66 60	3.10 3.70	27
10	AL	CB	1/0.8	700 100nm	TiO _x /Al 14.8	Post, 150, 10	0.61	11	66	5.00	57
*	RK	DCB	1/0.6		Ca/Al 12	-	0.59	14.7	60.1	5.20	58
10	AL, 48	CB	1/0.6	1200	LiF/AL	Post, 158, 8	0.65	15.8	59	6.10	8
-	MK	CB	1/1	2000 (60s) 1000 (60s) 2000 (10s)	Ca/AL	140, 30	-	-	-	3.92	52
-	-	DCB	1/1	500(60s) 2000(1s) 210-230nm	LiF/AL	-	.638	11.3	69.3	5.20	59
-	-	CB	1/1	100-130nm	Al 3.14	Post, 150, 10	0.62	10.1	66	4.10	60
	-	CB	2/1	1000 (60s)	BCP/Al 2.25	Pre, 150, 10	0.64	15.36	65.9	6.53	9

D'une manière générale, l'examen de ces résultats met en évidence de nombreuses contradictions ce qui témoigne à la fois du nombre, de la complexité et de l'imbrication des processus mis en jeu dans la fabrication des cellules et donc de la difficulté de corréler les améliorations de rendement à des paramètres physico-chimiques.

Au cours de la suite de ce chapitre nous nous efforcerons de définir une procédure de fabrication fiable et reproductible à partir d'une structure de dispositif fixée. Nous étudions tout d'abord l'évolution des propriétés optoélectroniques, structurales et morphologiques des films de P3HT seul et dans le mélange P3HT/PCBM en concentrant nos efforts sur les conditions de dépôt et les traitements thermiques. Ces études seront menées sur trois lots de P3HT avec un ratio massique P3HT/PCBM constant de 1 : 0.8.

2.3 Etude des films P3HT

Les P3HT utilisés proviennent de deux fournisseurs et présentent des caractéristiques différentes en termes de masse molaire moyenne, polydispersité, régiorégularité et pureté (Tableau 2.2).

Tableau 2. 2 : Caractéristiques des différents lots de P3HT

P3HT	Origine	Réf, lot	M_w	M_n	N	IP	RR	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
1	Plextronics	Plexcore OS, 06-10330	27 900	16 800	86	1.66	96	1.5 10 ⁻⁴
2	Rieke	(4002-E), TS 13-78	32 016	19 453	99	1.65	93	4.5 10 ⁻⁴
3	Rieke	(4002-E), BS 19-90	61 000	26 522	135	2.30	91	5.5 10 ⁻⁴

Le P3HT Plextronics (**1**) est le plus régiorégulier (RR=96%) et présente la plus faible masse molaire moyenne en nombre de 16 800 g/mol avec un IP de 1.66. La mobilité des trous évaluée en son sein par la méthode du courant limité par la charge d'espace SCLC (Space Charge Limited Current) indique une valeur moyenne de 1.5 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹ (cf Annexe expérimentale). Les polymères Rieke^{12,61} (**2**) et (**3**) présentent des masses molaires plus élevées, une régiorégularité plus faible et contiennent moins de 0.02% de métaux résiduels (Br, Ni, Zn). De plus, les valeurs de mobilité des trous semblent s'améliorer avec l'augmentation de la masse molaire des polymères.

Les films minces de P3HT ont été déposés à la tournette sur des substrats de verre et étudiés en conditions atmosphériques. Les solutions ont été préparées avec une concentration de 10 mg/mL dans le chlorobenzène et agitées pendant 15 minutes. L'influence du traitement thermique sur les films de P3HT a été analysée par spectroscopie d'absorption UV-Visible, diffraction des rayons X et microscopie à force atomique (AFM).

La Fig. 2.3 présente les spectres d'absorption UV-Vis des films des trois polymères à différentes températures. Les trois spectres sont très similaires et présentent trois pics à 520 nm, 550 nm et 600 nm. L'allure des spectres reste inchangée après recuit dans la gamme 100-150°C puis montre une diminution de l'intensité d'absorption au delà.

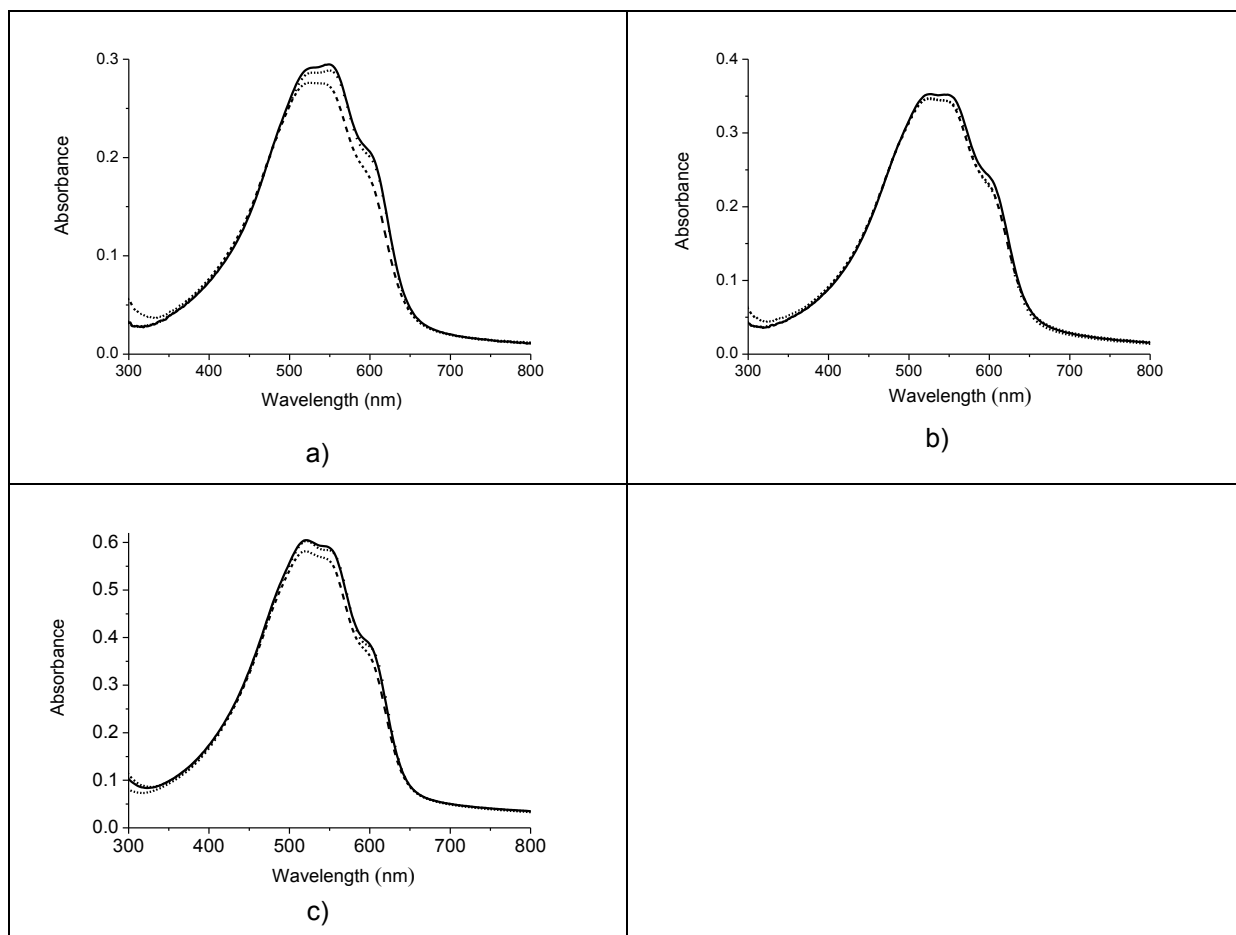


Fig. 2. 3. Spectres d'absorption UV-Vis de films de P3HT (1-3) de a) à c) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. : (Pointillés : avant recuit ; trait plein : 100°C ; tirets:150°C)

Des films de chaque échantillon déposés dans les mêmes conditions ont été chauffés pendant 10 minutes à 130°C et les diagrammes RX ont été enregistrés avant et après recuit. De façon générale, les diffractogrammes des trois lots de P3HT obtenus avant recuit présentent 3 pics de faible intensité pour des angles de 5.6°, 9°, 16.6° comme illustré sur la figure 2.4. Le recuit produit une légère augmentation de l'intensité des pics aux bas angle sans effet notable sur la cristallinité, ce qui est en accord avec les données optiques.

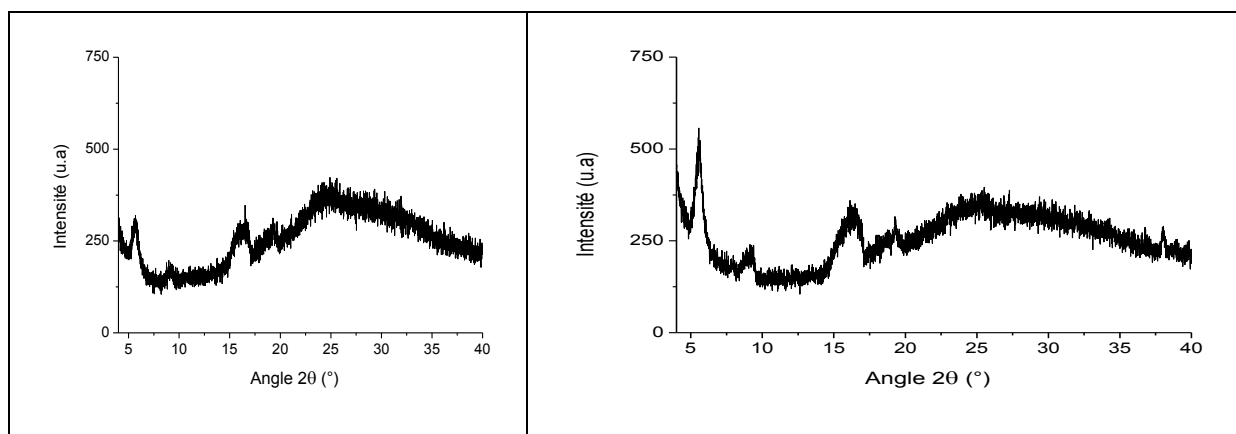


Fig. 2. 4. Diffractogrammes d'un film de P3HT(3) déposé sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. Gauche : spectre initial, Droite : après 10 min de recuit à 130°C.

Les images AFM en mode contact enregistrées en différents sites de l'échantillon montrent une parfaite homogénéité avant et après recuit de 10 min à 130°C (Fig. 2.5).

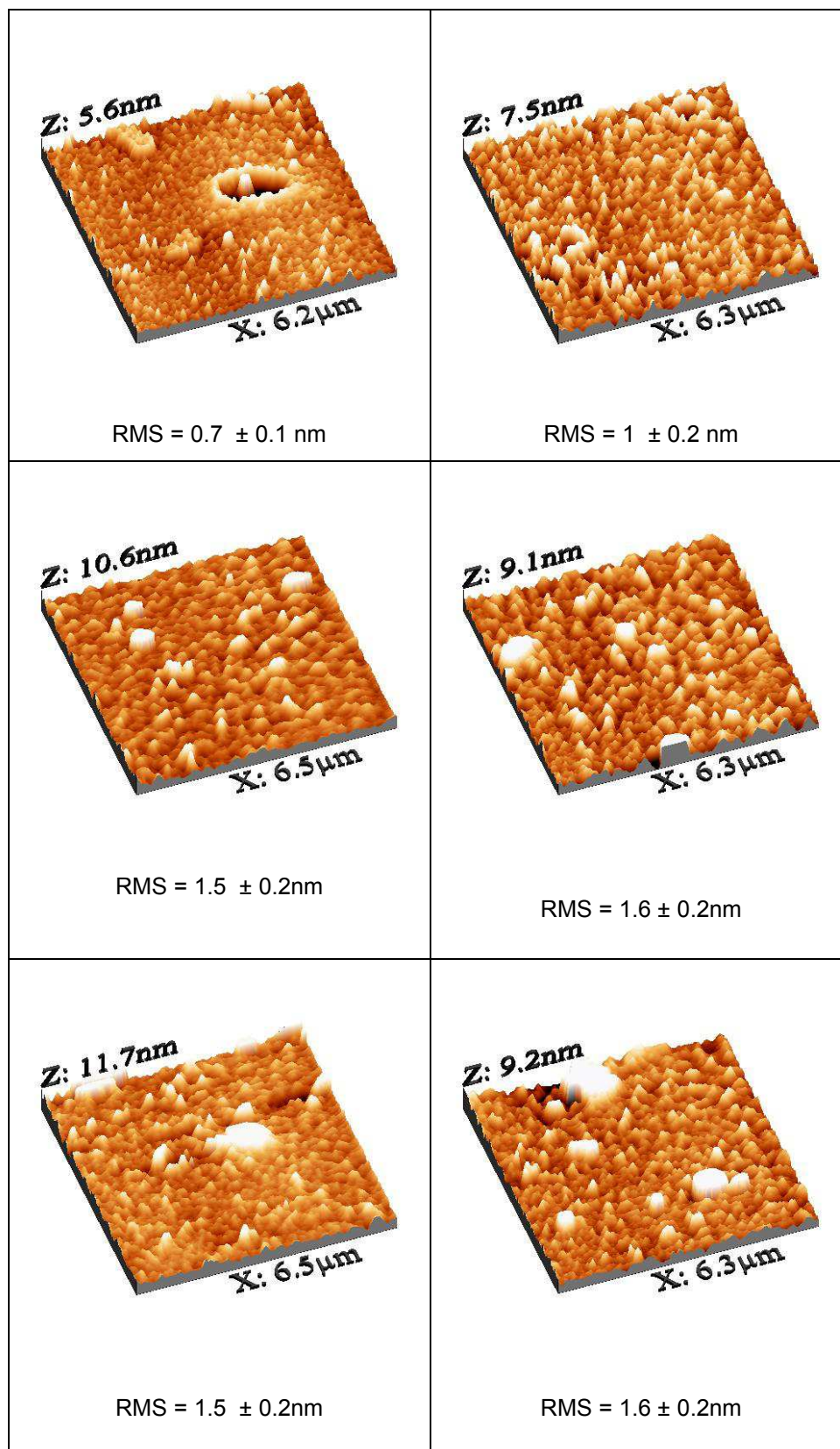


Fig. 2. 5 : Images AFM des films de P3HT 1, 2, 3, (de haut en bas) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s] avant (gauche) et après (droite) 10 mn de recuit à 130°C.

2.4 Etude des films P3HT-PCBM

Comme l'indiquent les résultats ci-dessus la structure, la morphologie et les propriétés optiques des films de P3HT sont relativement insensibles aux effets des traitements thermiques. En revanche la présence de PCBM conduit à un comportement totalement différent.

La Figure 2.6 réunit les spectres d'absorption UV-Vis de films obtenus à partir d'un mélange P3HT-PCBM (1:0.8) dans le chlorobenzène et soumis à différents traitements thermiques. Le spectre initial présente un premier pic à 335 nm correspondant au PCBM et une bande plus large centrée sur 500 nm due au P3HT. La comparaison de ce spectre avec celui des films de P3HT seul (Fig. 2.3) montre un déplacement hypsochrome du λ_{max} et une perte de résolution de la structure fine caractéristique. Ces modifications indiquent que la présence de PCBM produit un désordre dans l'organisation du P3HT et réduit sa cristallinité.

Un traitement thermique de 10 minutes à 100-150°C ne modifie pas le pic du PCBM mais produit un décalage bathochrome du λ_{max} du P3HT, un accroissement de la densité optique et une amélioration de la résolution de la structure vibrationnelle. Ces modifications traduisent une amélioration de l'organisation des chaînes polymères par un renforcement des interactions inter-chaînes liée à la diffusion du PCBM hors de la matrice polymère engendrant ainsi une ségrégation de phase au sein du film.⁶²

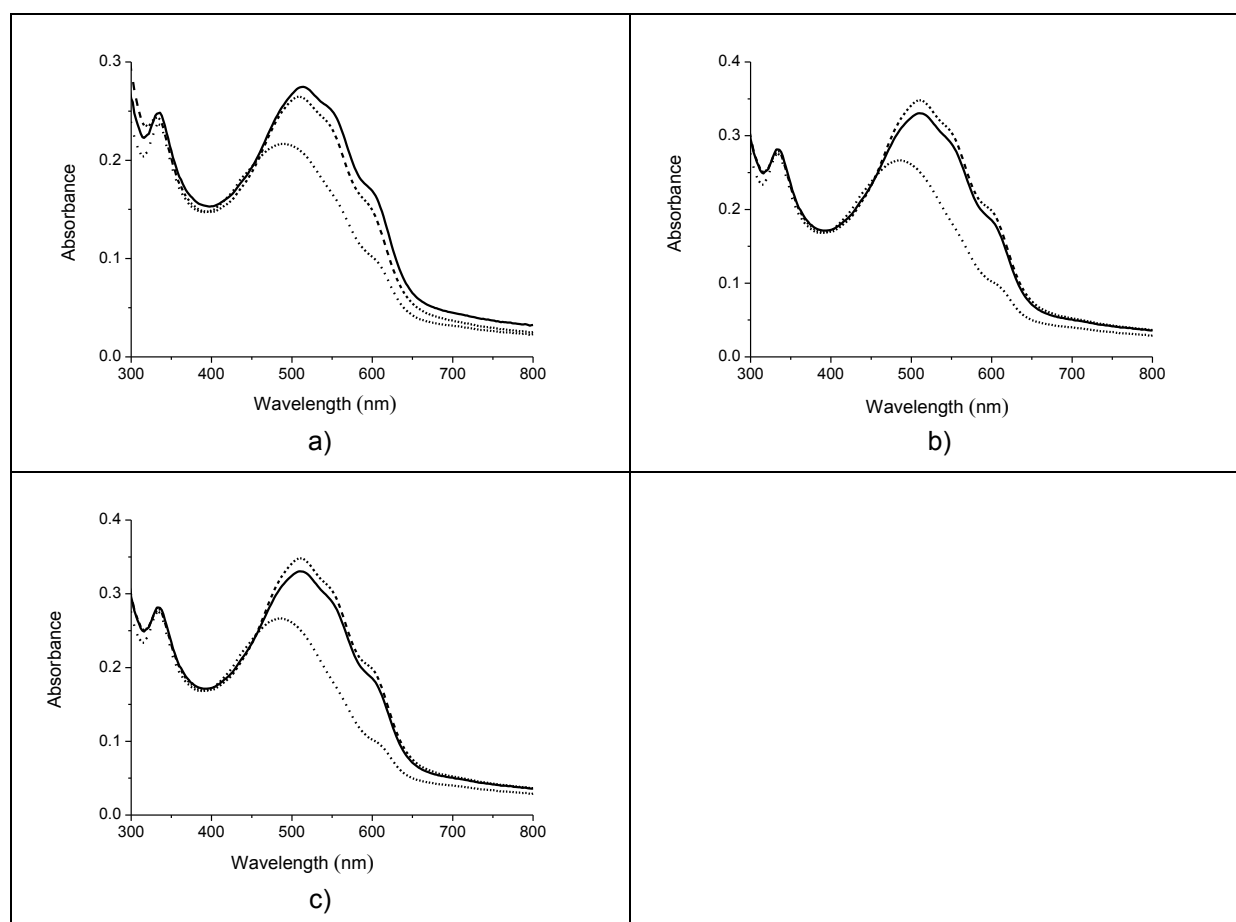


Fig. 2. 6 . Effet du recuit sur le spectre d'absorption UV-Vis de films P3HT/PCBM (tirets: 150°C; trait plein : 100°C, pointillés : avant recuit) déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. De haut en bas : a) 1; b) 2; c) 3

Les diffractogrammes des films enregistrés avant et après recuit révèlent un affinement et une augmentation de l'intensité des pics aux bas angles, traduisant un accroissement de la cristallinité du P3HT.

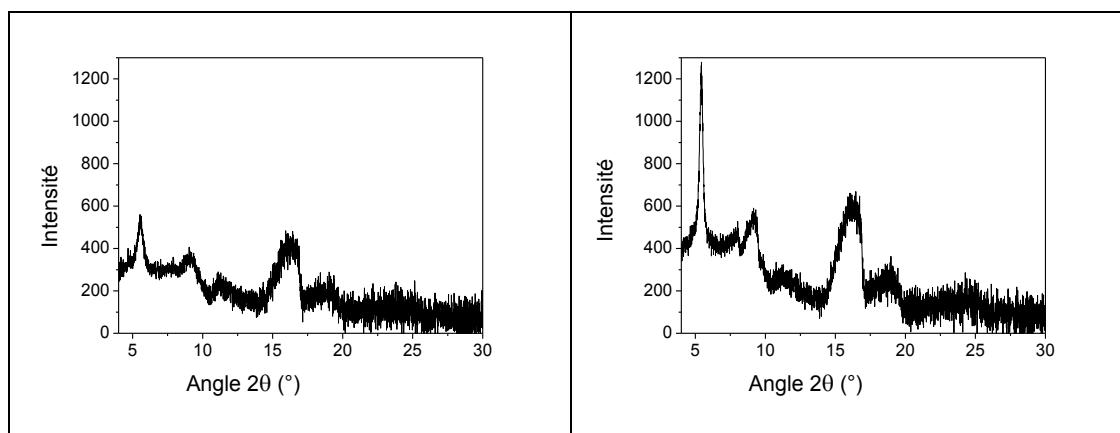


Fig. 2. 7 . Diffractogrammes d'un film P3HT(3)/PCBM déposé sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. Gauche : spectre initial, droite : après 10 min à 130°C.

Les images AFM indiquent, dans tous les cas, un état de surface homogène avant traitement thermique avec une faible rugosité de surface (~ 0.4 nm) tandis que le recuit produit une augmentation de la rugosité (Fig. 2.8).

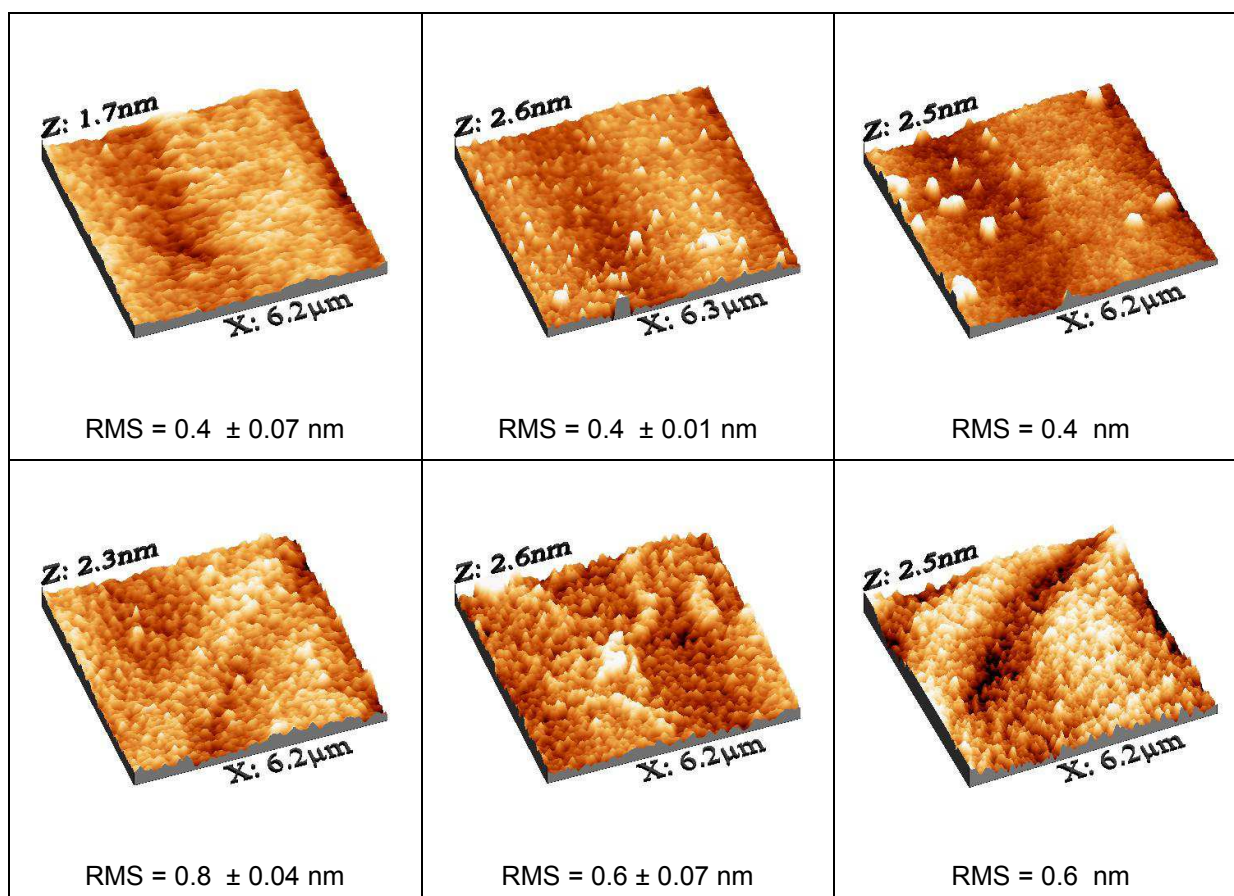


Fig. 2. 8 . Images AFM de films P3HT/PCBM avant (haut) et après (bas) recuit 10 min à 130°C, déposés sur verre à [300rpm-3s, 780rpm-9s]. De gauche à droite : 1, 2, 3.

2.5 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés optoélectroniques des films P3HT-PCBM

Excepté les étapes d'évaporation thermique et de caractérisation effectuées sous vide et en boîte à gants, les dispositifs réalisés dans notre groupe sont fabriqués en conditions ambiantes. Aussi, avant d'entreprendre la réalisation de composants, nous avons examiné l'effet de deux paramètres susceptibles d'influencer les propriétés optoélectroniques des films et ainsi les performances des cellules à savoir le degré d'humidité des films de PEDOT:PSS et la température de la solution de dépôt.

2.5.1 Degré d'humidité du substrat

Compte tenu du caractère hygroscopique des films de PEDOT/PSS et des variations possibles de l'humidité ambiante, nous avons cherché à examiner l'influence de l'humidité sur le spectre des films formés. Pour cela, deux séries de substrats ITO préalablement nettoyés et recouverts de 40 nm de PEDOT : PSS ont été utilisées.

Une première série de films est maintenue en atmosphère humide pendant une nuit tandis que la seconde est maintenue sur plaque chauffante (130°C) sous vide juste avant le dépôt des films de P3HT-PCBM.

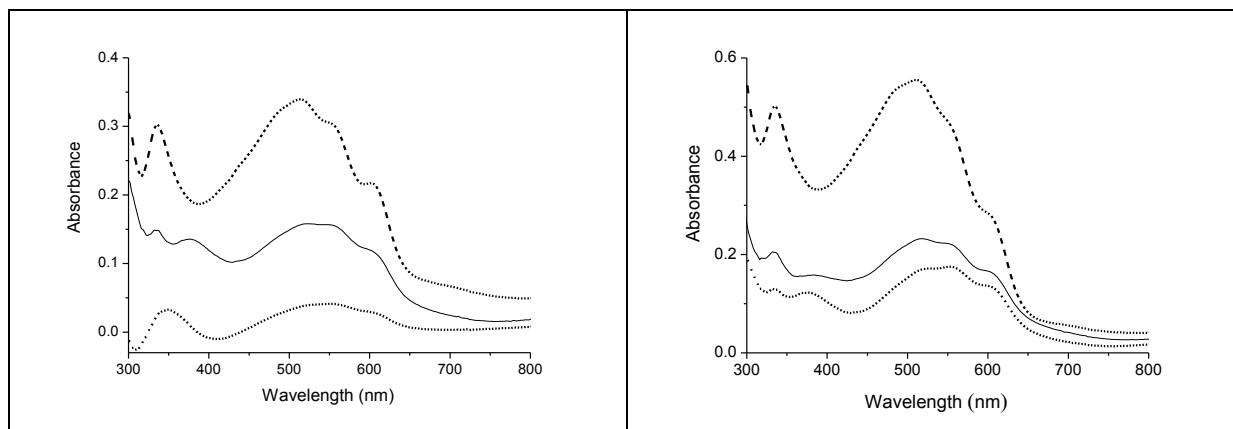


Fig. 2. 9. Spectres d'absorption UV-Vis de films P3HT(3)/PCBM déposés à différentes vitesses de rotation (tirets : 200-520 rpm; trait plein : 2000-5200 rpm, pointillés : 3846-9999 rpm). Gauche : substrat "humide", Droite substrat "sec".

En dépit des différences de traitement, les spectres UV-Vis. de ces deux séries de films sont très similaires. On peut toutefois noter que dans les mêmes conditions de dépôt, les films déposés sur substrat "humide" présentent une densité optique plus faible qui peut-être attribuée à une moins bonne accroche du film de P3HT/PCBM sur surface humide. De plus, les substrats chauds (130°C) de la deuxième série favorisent une évaporation plus rapide du solvant qui peut contribuer à l'augmentation de l'épaisseur du film.

2.5.2 Température de la solution de dépôt

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution de dépôt, des films P3HT/PCBM ont été déposés par spin-casting à partir de solutions à trois températures différentes: température ambiante (conditions standards), solution chauffée à 75°C et solution refroidie à 0°C.

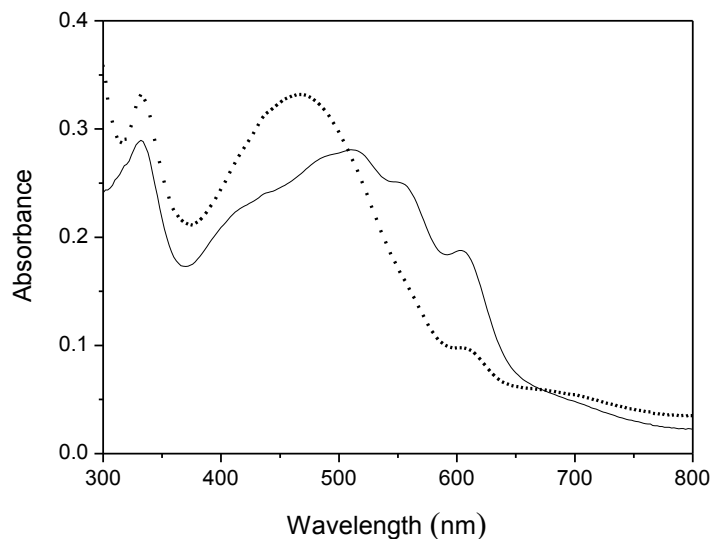


Fig. 2. 10. Spectres UV-Vis de films P3HT(3)/PCBM déposés à partir d'une solution à 75°C (pointillé) et à 0°C (trait plein) selon le programme de spin casting [200rpm-3s, 520rpm-9s].

La comparaison des spectres des films obtenus à partir de solutions chauffées et refroidies montre que dans ce dernier cas le spectre présente un déplacement bathochrome et une structure vibrationnelle résolue ce qui indique une organisation plus ordonnée des chaînes de P3HT.

2.6 Elaboration de cellules de type hétérojonction volumique (BHJ)

2.6.1 Premiers résultats

Les premières cellules BHJ ont été réalisées avec les polymères **1** et **2** et le PCBM en utilisant le chlorobenzène comme solvant et des substrats ITO (DIAMONDS) de $20 \Omega/\square$. Malgré des valeurs de J_{sc} de 11 mA cm^{-2} obtenues après recuit thermique, les faibles valeurs de V_{oc} et de FF limitent fortement le rendement qui ne dépasse pas 1.50%.

Tableau 2. 3 : Propriétés photovoltaïques des BHJ **1/PCBM** et **2/PCBM** réalisées à 700rpm-60s en conditions AM1.5 à 100mW/cm^2 avant et après 15 min de recuit à 130°C (en gras)

	J_{sc} (mA cm^{-2})		V_{oc} (V)		FF (%)		η (%)	
	1/PCBM	8.27	10.70	0.366	0.416	27	33	0.82
2/PCBM	9.48	11.00	0.412	0.435	27	32	1.05	1.53

2.6.2 Elaboration de cellules BHJ optimisées

Compte-tenu de ces résultats nous avons fabriqué de nouvelles séries de BHJ en insistant plus particulièrement sur deux points :

1. Utiliser des matériaux et composants de qualité optimale.
2. Analyser plus en détail deux paramètres de fabrication : les conditions de spin-casting et les conditions de recuit thermique.

Pour ce faire, les nouveaux matériaux tels le polymère Rieke (**3**) ($M_w = 61000 \text{ g/mol}$, $IP=2.3$, $RR=91\%$), le PCBM (Nano-C, Inc), le PEDOT/PSS : Clevis P Al 4083 ainsi que des substrats d'ITO de $10 \Omega/\square$ (Kintec Company) ont été retenus pour la suite de l'étude.

2.6.2.1 Mise au point des conditions de dépôts des films P3HT-PCBM

Le dépôt à la tournette ou "spin-casting" consiste à déposer quelques gouttes de solution du polymère sur le substrat et de les étaler par centrifugation. La mise en rotation du substrat implique une phase d'accélération jusqu'à la vitesse de rotation désirée suivie d'une phase d'évaporation du solvant à vitesse constante.

La nature du solvant, la viscosité et la concentration de la solution, le temps de séchage, les paramètres de rotation du substrat ainsi que les conditions ambiantes (température, degré d'humidité) sont de nature à influencer non seulement l'épaisseur du film formé mais également sa structure et par là ses propriétés électroniques.

L'épaisseur dépend essentiellement de la concentration et de la vitesse de rotation selon la relation :

$$L \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}}$$

où Ω est la vitesse de rotation, c la concentration de la solution et L l'épaisseur.

La centrifugation peut être réalisée par rotation à vitesse constante ou bien faire appel à des programmes plus complexes impliquant des paliers de durée variable à différentes vitesses de rotation.

Plusieurs études ont déjà mis en évidence l'influence des paramètres de spin-casting sur non seulement l'épaisseur mais également sur l'organisation de films de poly(3-alkylthiophènes).^{22,31-34,63-67}

Le dépôt de la couche active est effectué à l'aide de différents programmes de spin-casting. L'utilisation de paliers de vitesse s'inspire des travaux de l'équipe de Chen sur les cellules à base d'oligothiophènes.⁶⁸

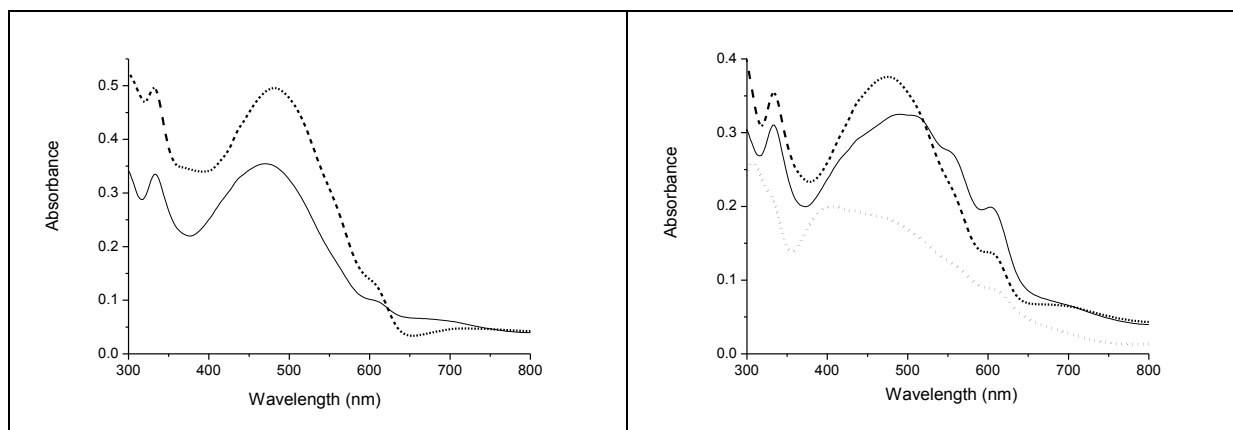


Fig. 2. 11. Spectres UV-Vis de films P3HT(3)-PCBM déposés à vitesse de rotation constante (gauche) : 300 rpm (tirets), 800 rpm (trait plein) ; et deux vitesses différentes (droite) tirets:300-600 rpm; trait plein : 300-780 rpm, pointillés : 2000-5200 rpm.

Dans les deux cas on observe comme attendu une diminution de la DO et donc de l'épaisseur avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Toutefois, les spectres des films déposés avec deux phases de vitesses différentes présentent une structure vibrationnelle bien résolue et un décalage bathochrome des maxima d'absorption pour les faibles vitesses de rotation (300-780 rpm), mais un décalage hypsochrome pour les vitesses élevées (2000-5200 rpm).

Ces différences montrent que les conditions de dépôt influencent fortement l'organisation des films tandis que l'allure des spectres obtenus rappelle fortement la formation d'agrégats de type *J* (déplacement bathochrome) et *H* (déplacement hypsochrome). Les premières cellules BHJ réalisées selon ces conditions de dépôt (cf Fig. 2.11) nous permettent d'observer de meilleurs rendements avant recuit thermique en faveur des dépôts à deux phases de vitesse. (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 : Effet des conditions de spin-casting sur les performances des cellules BHJ P3HT(3)-PCBM avant traitement thermique (conditions d'illumination : AM1.5 90 mW cm⁻²)

Conditions de spin casting (rpm) (s)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
300-60s	3.02	0.56	40	0.75
800-60s	3.46	0.53	30	0.60
300-3s, 600-9s	6.24	0.58	40	1.85
300-3s, 780-9s	8.11	0.42	39	1.46
2000-3s, 5200-9s	4.69	0.67	39	1.36

2.6.2.2 Mise au point des conditions optimales de recuit

Le fait que chaque lot de P3HT présente des caractéristiques physico-chimiques différentes oblige *in fine* à définir des conditions optimales de recuit spécifique à chaque lot. A cet effet, deux démarches ont été adoptées

1. Appliquer un recuit de durée fixe à différentes températures.
2. Fixer la température optimale ainsi obtenue et de faire varier la durée du recuit

C'est ainsi que nous avons effectué une première étude sur certaines des cellules précédentes (réalisées à vitesse constante 300 rpm et 800 rpm) en appliquant un recuit de 10 minutes à 110°C, 130°C et 155°C. Après caractérisation sous éclairciment AM1.5 à 90mW cm⁻², nous observons une forte augmentation de J_{sc} (14 mA cm⁻²) et du V_{oc} (0.70 V) à partir de 110°C avec des rendements de conversion de l'ordre de 4.0%. Les résultats résumés dans le tableau 2.5 semblent indiquer que 110°C représente la température optimale de recuit.

Tableau 2. 5 : Effet de la température de recuit thermique sur les cellules à base P3HT(3)/PCBM réalisées à 300 et 800rpm-60s

Conditions de spin-casting	Température de recuit	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
300 rpm 60s	pas de recuit	2.77	0.574	41	0.71
		3.27	0.549	43	0.86
	110°C	13.55	0.637	47	4.46
		13.35	0.651	43	4.15
	130°C	12.28	0.712	35	3.45
		12.25	0.720	37	3.67
	155°C	7.87	0.660	30	1.72
		10.48	0.641	30	2.23
800 rpm 60s	pas de recuit	2.87	0.528	27	0.48
	110°C	14.44	0.644	38	3.94
	130°C	11.84	0.706	32	3.08
	155°C	9.28	0.683	36	2.52

En fixant une température de recuit de 110°C, différentes durées de recuit ont été appliquées sur une autre paire de cellules réalisée à 800 rpm. Les résultats montrent une nette augmentation du photo-courant et surtout du voltage qui dépasse 0.80 V. Par ailleurs, les caractéristiques photovoltaïques sont pratiquement stables au delà d'une durée de recuit de 20 minutes.

Tableau 2. 6 : Effet de la durée du recuit thermique à 110°C sur les performances des BHJ 3/PCBM réalisées à 800rpm-60s

Programme de dépôt	Temps de recuit (mn)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	η moyen (%)
800 rpm 60s	0	3.66	0.533	30	0.65	0.61
		3.26	0.531	30	0.57	
	10	15.40	0.770	47	6.18	5.80
		15.15	0.777	43	5.43	
	20	15.12	0.825	47	6.5	6.00
		14.73	0.834	42	5.77	
	30	14.72	0.832	45	6.12	5.90
		14.65	0.833	42	5.69	
	40	15.55	0.821	46	6.45	6.23
		15.38	0.828	43	6.02	
	50	15.09	0.819	46	6.31	5.80
		14.86	0.832	38	5.27	
	60	14.73	0.822	46	6.11	5.92
		14.64	0.840	42	5.74	

Par la suite, trois paires de cellules réalisées selon trois conditions de dépôt : [300rpm-3s, 600rpm-9s], [300rpm-3s, 780rpm-9s], [2000rpm-3s, 5200rpm-9s] ont été chauffées à 110°C pendant 20 minutes. La comparaison des caractéristiques électriques confirme l'impact des conditions de dépôt sur les performances photovoltaïques. En particulier la diminution de J_{sc} pour les films formés à vitesse élevée est liée à la diminution de l'épaisseur du film.

Tableau 2. 7 : Effet de 20 min de recuit à 110°C (**gras**) sur les propriétés PV des BHJ 3/PCBM réalisées à [300rpm-3s, 600rpm-9s], [300rpm-3s, 780rpm-9s] et [2000rpm-3s, 5000rpm-9s] (AM1.5 à 90 mW/cm²)

Programme de dépôt rpm(s)	J_{sc} (mA cm ⁻²)		V_{oc} (V)		FF (%)		η (%)	
300rpm-3s, 600rpm-9s	7.12	14.26	0.551	0.815	48	57	2.10	7.30
	5.36	14.32	0.611	0.816	44	55	1.60	7.11
300rpm-3s, 780rpm-9s	7.94	13.32	0.405	0.784	37	55	1.31	6.39
	8.27	13.62	0.427	0.781	41	48	1.61	5.72
2000rpm-3s, 5200rpm-9s	4.96	9.12	0.656	0.827	40	53	1.46	4.42
	4.42	9.12	0.683	0.834	38	49	1.26	4.12

Les résultats obtenus après 20 minutes de traitement thermique révèlent une augmentation considérable des performances photovoltaïques avec notamment des J_{sc} supérieures à 14.00 mA cm⁻² figurant parmi les plus élevées reportés jusqu'à présent. Toutefois le résultat le plus frappant concerne la V_{oc} qui atteint de manière reproductible plus de 0.80 V. Cette forte valeur de V_{oc} combinée à des FF

de 55-57% a permis d'atteindre des *PCE* supérieures à 7.00 % pour les cellules réalisées à [300rpm-3s, 600rpm-9s].

Par la suite, nous avons également analysé l'effet de la durée de recuit sur les meilleures cellules déposées à [300rpm-3s, 600rpm-9s] et [300rpm-3s, 780rpm-9s] dont les premiers résultats après un recuit de 20 minutes sont listés dans le tableau 2.7.

Tableau 2. 8 : Effet de la durée de recuit à 110°C sur les BHJ 3/PCBM réalisées à [300rpm-3s, 600rpm-9s] et [300rpm-3s, 780rpm-9s].

Durée (min)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	η moyen (%)
0	7.12	0.551	48	2.10	1.66
	5.36	0.611	44	1.60	
	7.94	0.405	37	1.31	
	8.27	0.427	41	1.61	
10	13.86	0.620	56	5.35	4.59
	14.36	0.638	51	5.15	
	12.29	0.561	52	3.98	
	12.75	0.570	48	3.86	
20	14.26	0.815	57	7.30	6.63
	14.32	0.816	55	7.11	
	13.32	0.784	55	6.39	
	13.62	0.781	48	5.72	
30	14.64	0.789	58	7.50	6.96
	15.13	0.804	55	7.45	
	13.47	0.785	56	6.51	
	13.72	0.782	54	6.38	
40	14.48	0.831	57	7.70	6.91
	14.74	0.833	54	7.32	
	13.60	0.804	51	6.17	
	13.76	0.815	52	6.44	
60	14.85	0.816	59	7.95	7.42
	15.06	0.832	54	7.52	
	14.27	0.809	57	7.27	
	14.22	0.813	54	6.92	
80	14.47	0.835	59	7.89	7.07
	14.54	0.855	55	7.65	
	12.97	0.865	54	6.78	
	13.87	0.855	45	5.94	

De nouveau on note que l'optimum des différents paramètres est pratiquement atteint après 20-30 minutes de recuit. Les meilleurs résultats obtenus avec la paire de cellules réalisées avec le programme [300rpm-3s, 600rpm-9s] indiquent un courant de court-circuit de 15.0 mA cm^{-2} , une V_{oc} supérieure à 0.80 V qui, combinés à un FF de 59%, conduisent à un PCE de près de 8.00%. Par ailleurs, il est intéressant de noter que J_{sc} commence à diminuer à partir de 80 minutes de traitement thermique à 110°C , tandis que la V_{oc} reste très élevée.

La figure 2.12 présente respectivement les caractéristiques électriques et spectrales de la meilleure cellule avant et après traitement thermique. Le spectre d'EQE obtenu montre que le maximum de conversion de 47% vers 500 nm avant traitement thermique atteint ~80% après recuit. Toutefois, la densité de courant estimée par intégration du spectre EQE indique seulement 10 mA cm^{-2} au lieu des 14 mA cm^{-2} mesurés sous lumière blanche. Cette différence pourrait être due à une surestimation du courant due à la non-correspondance parfaite du spectre de la lampe du simulateur avec celui du soleil.

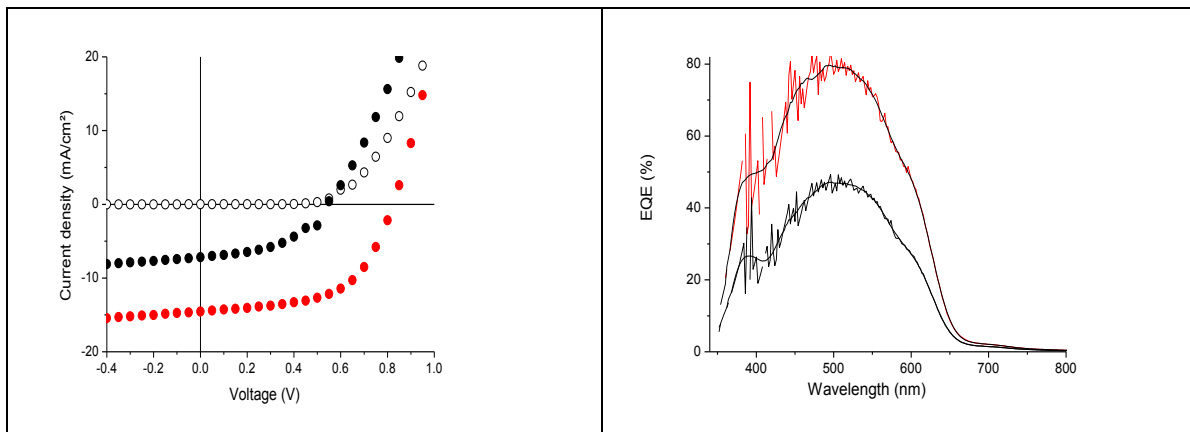


Fig. 2. 12 Gauche : Caractéristiques J/V de la meilleure cellule 3/PCBM (pointillés blancs : sous obscurité; pointillés noirs : sous éclairment AM1.5 $90\text{mW}/\text{cm}^2$; pointillés rouges : après recuit thermique de 110°C pendant 60 mn);

Droite : Caractéristiques spectrales EQE sous lumière monochromatique (noir : avant recuit ; rouge : après recuit thermique de 110°C pendant 60 mn.

Afin de compléter ces résultats, nous avons étudié l'évolution des paramètres PV avec la puissance incidente. En particulier, la dépendance linéaire de la densité de courant de court-circuit avec la puissance incidente observée sur la figure 2.13 en échelle linéaire et logarithmique suggère que la recombinaison des charges n'est pas le régime dominant et que le transport de charge au sein du BHJ est suffisant pour évacuer les charges photo-générées.

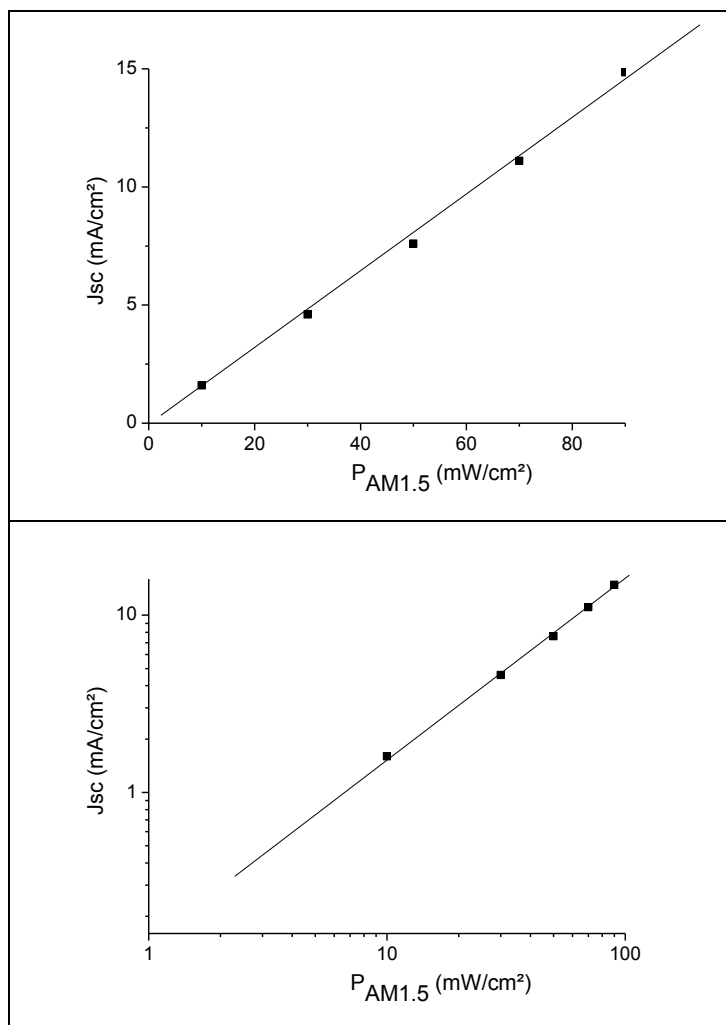


Fig. 2. 13 . Variation de J_{sc} avec la puissance lumineuse incidente ($P_{AM1.5}$) de la meilleure cellule 3/PCBM (haut : échelle linéaire ; bas échelle logarithmique)

Tableau 2. 9 . Variation des paramètres PV avec la puissance lumineuse incidente de la meilleure BJJ 3/PCBM

$P_{AM1.5}$ (mW cm ⁻²)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
10	1.60	0.787	54	6.98
30	4.60	0.865	58	7.70
50	7.60	0.879	58	7.70
70	11.1	0.891	55	7.70
90	14.8	0.816	59	7.95

Les images AFM enregistrées avant et après recuit de 20 min à 110°C révèlent une augmentation de la rugosité attribuable à la ségrégation de phase entre les deux constituants du mélange (RMS 0.16 à 0.40) tandis que l'augmentation de l'intensité des raies de diffraction confirme l'amélioration de la cristallinité du P3HT après traitement thermique.

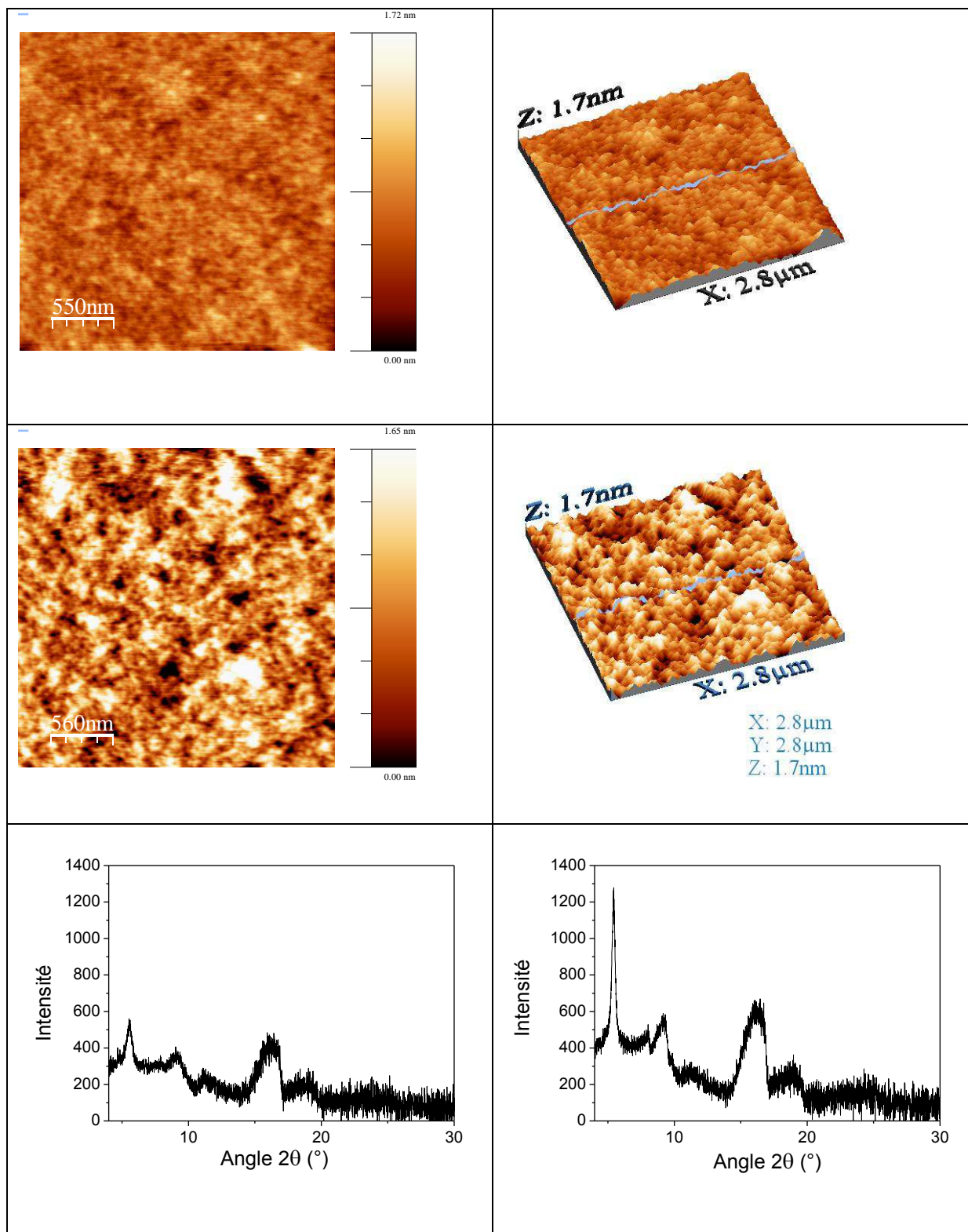


Fig. 2. 14 : Images AFM ($2.8\mu\text{m} \times 2.8\mu\text{m}$) de films P3HT(3)-PCBM [300rpm-3s, 600rpm-9s] avant (haut) et après traitement thermique 110°C - 20mn (milieu) ; RX avant (bas-gauche) et après recuit (bas-droite)

Ces résultats montrent, en accord avec la littérature, que les conditions de dépôt et de recuit thermique peuvent affecter fortement les propriétés optiques, structurales et morphologiques des films ainsi que l'efficacité des cellules.

Afin de tenter d'expliquer cette augmentation spectaculaire de la V_{oc} , les propriétés électrochimiques de films du P3HT (**3**) et du mélange **3**/PC₆₁BM déposés selon les conditions de dépôt et de recuit optimisées ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV). Il est largement admis que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) des cellules à hétérojonction donneur-accepteur est déterminée par la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.^{69,70} Ces quantités sont généralement évaluées en enregistrant le potentiel d'oxydation (réduction) du donneur (accepteur) en solution par CV. Cependant, étant donné que les matériaux sont déposés en film mince c'est-à-dire à l'état solide, la V_{oc} devrait être évaluée à partir du potentiel d'ionisation (PI) du donneur et l'affinité électronique (AE) de l'accepteur. En fait, l'assimilation du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique aux niveaux HOMO et LUMO évalués par CV en solution peut être une source importante d'erreurs car les effets intermoléculaires sur les propriétés électroniques des matériaux à l'état solide ne sont pas pris en compte. Ainsi par exemple, des résultats obtenus sur des polymères à faible gap ont montré que la réduction des interactions inter-chaînes par encombrement stérique produit une large augmentation du potentiel d'oxydation des films de polymères.⁷¹

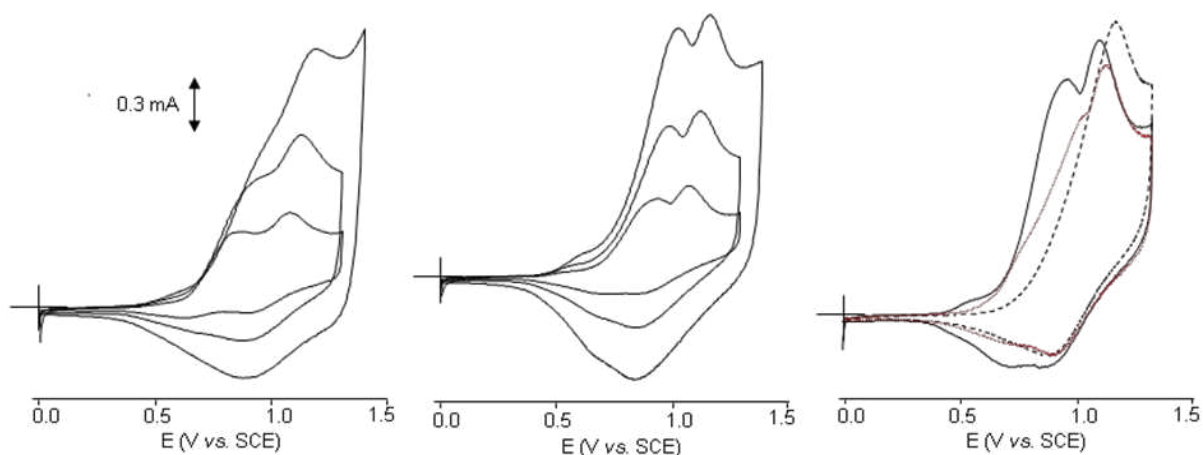


Fig. 2. 15 : Voltammogrammes cycliques de films déposés sur ITO enregistrés dans 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN à 20, 50 et 100 mV s⁻¹ pour P3HT (gauche) et P3HT+PCBM (milieu). De gauche à droite : P3HT, P3HT+PCBM (conditions de la Fig. 2.11 à [300rpm-3s, 600rpm-9s]); P3HT+PCBM (trait plein noir: avant recuit ; trait plein rouge : après 100°C 10 min ; tirets : après 125°C 10 min) à 20 mV s⁻¹

Le CV du P3HT seul montre deux vagues d'oxydation quasi-réversibles avec des potentiels de pic anodique $E_{pa1} = 0.83$ V et $E_{pa2} = 1.06$ V. Ce type de CV est fréquemment observé pour des oligothiophènes plans et rigides en solution,^{72,73} il est cependant assez inhabituel pour des films déposés à la tournette qui présentent en général des voltampérogrammes larges et peu définis.⁷⁴ Ces courbes suggèrent des longueurs effectives de conjugaison bien définies permettant des oxydations successives en polaron et bipolaron à potentiels fixes. Etant donné que le degré de polymérisation du P3HT excède largement la longueur de conjugaison effective du polymère (~12 unités de thiophènes),⁷⁵ on peut supposer que cette longueur de conjugaison effective définie est liée à une organisation spécifique des chaînes polymères produite par les conditions de dépôt à la tournette. L'application d'un recuit de 100°C de 10 minutes sur le film de P3HT produit un décalage positif de E_{pa1} et E_{pa2} à 0.94 et 1.10 V tandis que la différence $E_{pa2}-E_{pa1}$ diminue de 230 mV à 160 mV. Ce résultat indique une diminution des répulsions coulombiennes entre les charges positives à l'état

doublement oxydé et donc une déstabilisation de l'état polaronique au profit du bipolaron. Le CV des films du mélange P3HT-PCBM montre des valeurs de E_{pa1} et E_{pa2} à 0.94 et 1.08 V, très proches de celles obtenues pour le P3HT seul après recuit thermique. De plus, la comparaison avec le P3HT seul montre que la présence de PCBM améliore la résolution du CV. Enfin, l'application d'un traitement thermique de 100°C pendant 10 minutes (trait rouge) produit une augmentation de E_{pa1} et E_{pa2} à 1.01 et 1.11 V et réduit la différence $E_{pa2}-E_{pa1}$ à 100 mV. Le tableau 2.10 résume l'ensemble de ces résultats.

Tableau 2. 10 : Données électrochimiques des films de P3HT et P3HT-PCBM déposés à la tournette sur des électrodes d'ITO (10Ω/□), enregistrées dans 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN à 20 mV s⁻¹, référence ECS

Film	E_{pa1} (V)	E_{pa2} (V)	$E_{pa2}-E_{pa1}$ (mV)
P3HT	0.83	1.06	230
P3HT (100°C)	0.94	1.10	160
P3HT-PCBM	0.94	1.08	140
P3HT-PCBM (100°C)	1.01	1.11	100

Ces résultats montrent que la présence de PCBM et le traitement thermique augmentent le potentiel d'oxydation du P3HT à l'état solide ce qui est en accord avec l'augmentation observée de la V_{oc} . Une première explication consisterait à évoquer une distorsion des chaînes conjuguée conduisant à une réduction de la longueur effective de conjugaison. Cependant cette interprétation est en contradiction avec le déplacement bathochrome observé sur les spectres d'absorption des films. Etant donné qu'il est clair que les effets observés résultent des interactions entre les chaînes polymères dans le solide, il est possible que la formation d'une certaine quantité d'agrégats de type H augmente le potentiel d'oxydation du matériau à l'état solide. Enfin, plusieurs auteurs ont montré que des variations importantes de la V_{oc} pouvaient être produites par modification de l'orientation de donneurs moléculaires.⁷⁶⁻⁸¹

Dans ce contexte, les fortes valeurs de V_{oc} observées ici pourraient être dues à une orientation particulière des chaînes polymères conduisant à une augmentation du potentiel d'ionisation à l'état solide. Ce phénomène, résultant à la fois des propriétés spécifiques du polymère et du substrat d'ITO, des conditions de dépôt et de recuit. En l'état actuel des choses il est difficile d'être plus affirmatif et il est clair que ces résultats inattendus devront faire l'objet d'études physiques plus poussées en particulier en ce qui concerne l'influence des conditions de dépôt et de recuit sur les niveaux d'énergie du P3HT à l'état solide.

A la suite de cette série de résultats, nous avons réalisé de nouvelles séries de cellules à partir des P3HT Plextronics (1) et Rieke (2).

Dans le cas du P3HT (2), un recuit de 30 à 60 minutes à 130°C permet d'atteindre des rendements supérieurs à 6.00% avec de nouveau des V_{oc} approchant 0.80 V. (Tableau 2.11).

Tableau 2. 11 : Effet de la durée de recuit à 130°C et des conditions de dépôt sur les propriétés photovoltaïques de cellules 2/PCBM (sous condition d'illumination : AM1.5 à 90mW cm⁻²)

Conditions de dépôt (rpm) (s)	Durée de recuit (mn)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
300-60s	0	6.54	0.48	33	1.15
	30	14.55	0.78	47	5.85
	60	14.64	0.79	49	6.26
	90	14.20	0.79	46	5.73
300-3s, 780-9s	0	7.88	0.42	36	1.29
	30	12.05	0.77	48	4.86
	60	12.19	0.77	49	5.05
	90	12.18	0.77	49	5.06
2000-3s, 5200-9s	0	4.73	0.61	38	1.18
	30	6.90	0.72	49	2.69
	60	7.12	0.79	48	2.97
	90	6.51	0.84	45	2.71

Enfin, l'application de la même procédure d'optimisation au cas du P3HT Plextronics (1) a montré qu'un recuit à 130°C pendant 60 à 90 min conduit à une amélioration des performances avec de nouveau des V_{oc} élevées. Toutefois le rendement de conversion n'atteint que 2.50% pour des durées de recuit de 10 minutes (Tableau 2.12).

Tableau 2.12. Effet de la température de recuit (durée fixe de 10mn) sur les caractéristiques des cellules 1/PCBM, sous illumination AM1.5 à 90mW cm⁻²

Conditions de dépôt rpm (s)	Temp ^{re} de recuit	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
2000 (3) 5200 (9)	Pas de recuit	2.63	0.567	30	0.50
		2.74	0.579	31	0.60
	110°C	5.59	0.739	44	2.03
		5.59	0.733	46	2.10
	130°C	5.89	0.809	46	2.50
		5.77	0.804	51	2.60
	150°C	5.35	0.854	47	2.40
		5.30	0.854	47	2.40

L'application de ces conditions optimisées sur les meilleures cellules produit une augmentation de tous les paramètres photovoltaïques et en particulier de la V_{oc} qui atteint 800mV avec des rendements de conversion de l'ordre de 5% (Tableau 2.13).

Tableau 2. 13 : Effet de la durée de recuit à 130°C sur les propriétés photovoltaïques des BHJ à base de 1/PCBM réalisées à 300rpm-60s et [300rpm-3s, 780rpm-9s]

Conditions de dépôt (rpm)/(s)	Durée de recuit (mn)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
300/60s	0	5.48	0.46	32	0.89
	30	12.27	0.71	44	4.25
	60	12.35	0.76	46	4.80
	90	12.40	0.85	46	5.32
300/3s-780/9s	0	4.23	0.53	32	0.80
	30	10.34	0.71	42	3.47
	60	10.48	0.76	46	4.10
	90	10.57	0.83	46	4.44

L'ensemble de ces résultats suggère que des conditions de dépôt et de recuit thermique spécifiquement optimisées pour chaque P3HT ainsi que la qualité de l'électrode d'ITO (10 Ω/\square) utilisée facilitent l'obtention de cellules à efficacité très élevée. Le tableau 2.14 résume les caractéristiques des différents lots de P3HT ainsi que les meilleurs résultats obtenus sur les cellules BHJ correspondantes.

Tableau 2. 14. Caractéristiques des différents lots de P3HT et des meilleures cellules BHJ correspondantes

P3HT	M_w	M_n	RR	IP	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Dépôt rpm(s)	Recuit °C/min	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
1	27 900	16 800	96	1.66	$1.5 \cdot 10^{-4}$	300(60)	130/90	12.40	0.85	46	5.32
2	32 016	19 453	93	1.65	$4.5 \cdot 10^{-4}$	300(60)	130/60	14.64	0.79	49	6.26
3	61 000	26 522	91	2.30	$5.5 \cdot 10^{-4}$	300(3) 600(9)	110/60	14.85	0.82	59	7.95

Nous constatons que le meilleur résultat a été obtenu avec l'échantillon ayant la masse molaire moyenne, M_w , la plus élevée et la régiorégularité, RR , la plus faible. En particulier, l'augmentation de M_w semble avoir un effet direct sur les valeurs de J_{sc} et FF , en accord avec l'augmentation de la mobilité des trous, μ_h , alors que la V_{oc} reste constante. De plus, les BHJ à base de P3HT à faible M_w nécessitent des conditions de recuit et de durée optimisées plus longues. Les corrélations entre l'ensemble des paramètres intrinsèques et les paramètres PV sont difficiles à établir de manière certaine. Il semble, que chaque type de P3HT doté de caractéristiques propres (masse moléculaire, polydispersité, régiorégularité, mobilité des trous) constitue un matériau particulier nécessitant à chaque fois une optimisation spécifique. Cette difficulté à corréler les paramètres intrinsèques du P3HT et les performances des cellules souligne toute la difficulté du problème des relations structure-propriétés dans le cas de matériaux polydispersés et constitue l'une des principales motivations à l'utilisation de donneurs moléculaires.

2.7 Conclusion

Les très nombreux travaux effectués sur le système P3HT-PCBM au cours des dernières années ont conduit à des résultats très contrastés à la fois en termes de rendements qu'en ce qui concerne l'interprétation des résultats de nombreuses études physico-chimiques.

Au cours de la période de 2003-2010, plusieurs équipes ont rapporté presque simultanément des efficacités de l'ordre de 5.0 % tandis que jusqu'à présent deux groupes seulement ont publié des rendements supérieurs à 6.0-6.5% avec des valeurs de photo-courant supérieures à 15 mA cm⁻².

Cette difficulté à reproduire les résultats est la conséquence de l'imbrication d'une multitude de paramètres qui rendent presque impossible l'établissement de relations structure-propriétés recouvrant l'intégralité des variables mises en jeu.

A ce jour, les valeurs limites d'efficacité de conversion des cellules à base du P3HT-PCBM ne sont pas tranchées et font encore l'objet de discussions. Certaines estimations laissent penser que de meilleurs résultats peuvent encore être atteints avec ce système.⁸²

A partir de substrats d'ITO de qualité supérieure et de trois lots de P3HT de caractéristiques physiques différentes, l'optimisation des conditions de dépôt et de recuit thermique nous a permis d'atteindre des efficacités de conversion approchant 8% en raison essentiellement d'une forte augmentation du voltage des cellules. Jusqu'à présent les différentes tentatives effectuées en vue d'expliquer ce phénomène n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions définitives. Les résultats d'électrochimie à l'état solide semblent indiquer que les films déposés et recuits en conditions optimisées présentent un potentiel d'oxydation plus élevé. Cependant, cette conclusion devra être confirmée par des études physiques plus poussées.

Bien que nos résultats aient permis de confirmer d'un point de vue qualitatif l'impact de différentes paramètres tels que les conditions de spin-coating ou de traitement thermique sur les performances des cellules, la seule conclusion évidente qui ressort de cet ensemble de résultats est que chaque association d'un substrat ITO particulier à un lot de P3HT doté de caractéristiques propres (masse moléculaire, polydispersité, régiorégularité, mobilité des trous,) constitue un ensemble unique nécessitant à chaque fois une optimisation spécifique.

2.8 Références

1. N. Camaioni; G. Ridolfi; G. Casalbore-Miceli; G. Possamai; L. Garlaschelli; M. Maggini, *Sol. En. Mater. and Solar Cells*, **2003**, *76*, 107-113.
2. F. Padinger; R. S. Rittberger; N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*, 85-88.
3. G. Li; V. Shrotriya; J. Huang; Y. Yao; T. Moriarty; K. Emery; Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 864-868.
4. G. S. Li, V.; Yao, Y.; Yang, Y. , *J. Appl. Phys.* , **2005**, *98*, 043704.
5. W. Ma; C. Yang; X. Gong; K. Lee; A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1617-1622.
6. K. K. Marisol Reyes-Reyes, and David L. Carroll *Appl. Phys. Lett.* , **2005**, *87*, 083506
7. Y. C. Kim, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.;Durrant, J. R., *Appl. Phys. Lett.* , **2005**, *86*, 063502.
8. J. L. Kyungkon Kim, Manoj A. G. Namboothiry, and David L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* , **2007**, *90*, 163511
9. S.-H. Lee; D.-H. Kim; J.-H. Kim; G.-S. Lee; J.-G. Park, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 21915-21920.
10. J. C. Hummelen; B. W. Knight; F. LePeq; F. Wudl; J. Yao; C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 532-538.
11. R. D. McCullough; R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 70-72.
12. T.-A. Chen; X. Wu; R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 233-244.
13. R. S. Loewe; S. M. Khersonsky; R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 250-253.
14. R. A. Street; M. L. Chabinyc; F. Endicott, *Phys. Rev. B*, **2007**, *76*, 045208.
15. M. Urien; G. Wantz; E. Cloutet; L. Hirsch; P. Tardy; L. Vignau; H. Cramail; J.-P. Parneix, *Organic Electronics*, **2007**, *8*, 727-734.
16. R. C. Hiorns; R. de Bettignies; J. Leroy; S. Bailly; M. Firon; C. Senten; A. Khoukh; H. Preud'homme; C. Dagron-Lartigau, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 2263-2273.
17. A. Zen; J. Pflaum; S. Hirschmann; W. Zhuang; F. Jaiser; U. Asawapirom; J. P. Rabe; U. Scherf; D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 757-764.
18. R. J. Kline; M. D. McGehee; E. N. Kadnikova; J. Liu; J. M. J. Fréchet; M. F. Toney, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3312-3319.
19. P. Schilinsky; U. Asawapirom; U. Scherf; M. Biele; C. J. Brabec, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2175-2180.
20. P. J. Brown; D. S. Thomas; A. Köhler; J. S. Wilson; J.-S. Kim; C. M. Ramsdale; H. Siringhaus; R. H. Friend, *Phys. Rev. B*, **2003**, *67*, 064203.
21. Y. Kim; S. Cook; S. M. Tuladhar; S. A. Choulis; J. Nelson; J. R. Durrant; D. D. C. Bradley; M. Giles; I. McCulloch; C.-S. Ha; M. Ree, *Nat Mater*, **2006**, *5*, 197-203.
22. H. Siringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer; P. Herwig; D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685-688.
23. M. Urien; L. Bailly; L. Vignau; E. Cloutet; A. de Cuendias; G. Wantz; H. Cramail; L. Hirsch; J.-P. Parneix, *Polymer International*, **2008**, *57*, 764-769.

24. R. Mauer; M. Kastler; F. Laquai, *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, *20*, 2085-2092.
25. K. Sivula; C. K. Luscombe; B. C. Thompson; J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13988-13989.
26. C. H. Woo; B. C. Thompson; B. J. Kim; M. F. Toney; J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16324-16329.
27. V. D. X. Mihailtchi, H. X.; de Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; Koster, L. J. A. , *Appl. Phys. Lett.* , **2006**, *89*, 012107.
28. S. E. Shaheen; C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; F. Padinger; T. Fromherz; J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841-843.
29. A. Swinnen; I. Haeldermans; M. vande Ven; J. D'Haen; G. Vanhoyland; S. Aresu; M. D'Olieslaeger; J. Manca, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, n/a-n/a.
30. Y. Zhang; H.-L. Yip; O. Acton; S. K. Hau; F. Huang; A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2598-2600.
31. A. C. Arias; M. Corcoran; M. Banach; R. H. Friend; J. D. MacKenzie, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 1695.
32. A. C. Arias; J. D. MacKenzie; R. Stevenson; J. J. M. Halls; M. Inbasekaran; E. P. Woo; D. Richards; R. H. Friend, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6005-6013.
33. M. Corcoran; A. C. Arias; J. S. Kim; J. D. MacKenzie; R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 299.
34. Y. Shi; J. Liu; Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 4254-4263.
35. T. J. Savenije; J. E. Kroeze; X. Yang; J. Loos, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, *15*, 1260-1266.
36. G. Li; Y. Yao; H. Yang; V. Shrotriya; G. Yang; Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 1636-1644.
37. Z. X. Yun Zhao, Yao Qu, Yanhou Geng, and Lixiang Wang *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 043504.
38. G. Li; V. Shrotriya; Y. Yao; J. Huang; Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3126-3140.
39. C. S. J. Peet, R. C. Coffin, T. Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, and G. C. Bazan *Appl. Phys. Lett.* , **2006**, *89*, 252105
40. H. W. Wenli Wang, CuiYing Yang, Chan Luo, Yong Zhang, JunWu Chen, and Yong Cao *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 183512.
41. J. Peet; J. Y. Kim; N. E. Coates; W. L. Ma; D. Moses; A. J. Heeger; G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 497-500.
42. W. L. M. Jae Kwan Lee, Christoph J Brabec, Jonathan Yuen, Ji Sun Moon, Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Guillermo C Bazan, Alan J Heeger *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *30*, 3619.
43. R. L. Bechara, N.; Le´ve`que, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. , *Appl. Phys. Lett.* , **2008**, *93*, 013306.
44. T. Martens; J. D'Haen; T. Munters; Z. Beelen; L. Goris; J. Manca; M. D'Olieslaeger; D. Vanderzande; L. De Schepper; R. Andriessen, *Synth. Met.*, **2003**, *138*, 243-247.
45. J. K. J. van Duren; X. Yang; J. Loos; C. W. T. Bulle-Lieuwma; A. B. Sieval; J. C. Hummelen; R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 425-434.
46. A. Swinnen; I. Haeldermans; P. Vanlaeke; J. D'Haen; J. Poortmans; M. D'Olieslaeger; J. V.

- Manca, *The European Physical Journal - Applied Physics*, **2006**, 36, 251-256.
47. M. Reyes-Reyes; R. López-Sandoval; J. Arenas-Alatorre; R. Garibay-Alonso; D. L. Carroll; A. Lastras-Martinez, *Thin Solid Films*, **2007**, 516, 52-57.
 48. J. P. D. Chirvase, J. C. Hummelen and V. Dyakonov, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 1317.
 49. X. Yang; J. Loos; S. C. Veenstra; W. J. H. Verhees; M. M. Wienk; J. M. Kroon; M. A. J. Michels; R. A. J. Janssen, *Nano Letters*, **2005**, 5, 579-583.
 50. T. Erb; U. Zhokhavets; G. Gobsch; S. Raleva; B. Stühn; P. Schilinsky; C. Waldauf; C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1193-1196.
 51. V. D. Mihailetschi; H. X. Xie; B. de Boer; L. J. A. Koster; P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 699-708.
 52. M. Campoy-Quiles; T. Ferenczi; T. Agostinelli; P. G. Etchegoin; Y. Kim; T. D. Anthopoulos; P. N. Stavrinou; D. D. C. Bradley; J. Nelson, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 158-164.
 53. H. L. Taekyung Ahn, and Sien-Ho Han, *Appl. Phys. Lett.* , **2002**, 80, 392.
 54. M. Nakazono; T. Kawai; K. Yoshino, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 864-870.
 55. M. T. Dang; L. Hirsch; G. Wantz, *Adv. Mater.*, **2011**, n/a-n/a.
 56. M. Reyes-Reyes; K. Kim; J. Dewald; R. López-Sandoval; A. Avadhanula; S. Curran; D. L. Carroll, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5749-5752.
 57. J. Y. Kim; S. H. Kim; H. H. Lee; K. Lee; W. Ma; X. Gong; A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 572-576.
 58. C.-J. Ko; Y.-K. Lin; F.-C. Chen; C.-W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* , **2007**, 90, 063509.
 59. M. D. Irwin; D. B. Buchholz; A. W. Hains; R. P. H. Chang; T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2008**, 105, 2783.
 60. C.-Y. Nam; D. Su; C. T. Black, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1-8.
 61. T. A. Chen; R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10087-10088.
 62. B. L. Lucht; W. B. Euler; O. J. Gregory, *Polymer Preprints* **2002**, 43, 59.
 63. J. H. Burroughes; D. D. C. Bradley; A. R. Brown; R. N. Marks; K. Mackay; R. H. Friend; P. L. Burns; A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
 64. H. Sirringhaus; N. Tessler; R. H. Friend, *Science*, **1998**, 280, 1741.
 65. H. Sirringhaus; P. J. Brown; R. H. Friend; M. M. Nielsen; K. Bechgaard; B. M. W. Langeveld-Voss; A. J. H. Spiering; R. A. J. Janssen; E. W. Meijer, *Synth. Met.*, **2000**, 111-112, 129-132.
 66. M. Sundberg; O. Inganäs; S. Stafström; G. Gustafsson; B. Sjögren, *Solid State Communications*, **1989**, 71, 435-439.
 67. F. C. Krebs, *Sol. En. Mat. Solar. Cells*, **2009**, 93, 394-412.
 68. Y. Liu; X. Wan; B. Yin; J. Zhou; G. Long; S. Yin; Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2464-2468.
 69. C. J. Brabec; A. Cravino; D. Meissner; N. S. Sariciftci; T. Fromherz; M. T. Rispens; L. Sanchez; J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 374-380.
 70. M. S. Abay Gadisa, Mats R. Andersson, and Olle Inganäs *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 1609.
 71. I. F. Perepichka; E. Levillain; J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1679-1681.
 72. I. Jestin; P. Frère; N. Mercier; E. Levillain; D. Stievenard; J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,

- 120, 8150-8158.
73. M. Turbiez; P. Frère; M. Allain; C. Videlot; J. Ackermann; J. Roncali, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, *11*, 3742-3752.
 74. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 711-738.
 75. J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 147-156.
 76. W. Chen; H. Huang; S. Chen; Y. L. Huang; X. Y. Gao; A. T. S. Wee, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 7017-7021.
 77. S. Duhm; G. Heimel; I. Salzmann; H. Glowatzki; R. L. Johnson; A. Vollmer; J. P. Rabe; N. Koch, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 326-332.
 78. I. Salzmann; S. Duhm; G. Heimel; M. Oehzelt; R. Kniprath; R. L. Johnson; J. r. P. Rabe; N. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12870-12871.
 79. D. Placencia; W. Wang; R. C. Shallcross; K. W. Nebesny; M. Brumbach; N. R. Armstrong, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1913-1921.
 80. W. Chen; D.-C. Qi; H. Huang; X. Gao; A. T. S. Wee, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 410-424.
 81. P. Erwin; M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* , **2011**, *98*, 223305
 82. G. Dennler; M. C. Scharber; C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1323-1338.

**3. Elaboration de cellules solaires organiques à base
de nouveaux donneurs dérivés du
dicétopyrrolopyrrole**

3.1 Introduction

Le dicétopyrrolopyrrole (DPP) est une unité de base très utilisée pour la synthèse de pigments,¹ luminophores,²⁻⁵ polymères conjugués à faible gap et matériaux polymères et moléculaires pour la conversion photovoltaïque.⁶⁻¹¹ Ainsi, des efficacités de 4.00-4.45% ont été reportées pour des cellules BHJ à base de polymères donneurs à faible gap contenant des unités DPP et le PC₇₁BM comme accepteur. Récemment, Nguyen *et coll.* ont publié un rendement de photo-conversion de 4.40% pour des BHJ à base de PC₇₁BM et d'un donneur moléculaire contenant un dithiényl DPP porteur de groupes benzofurane (**BFT**).⁸

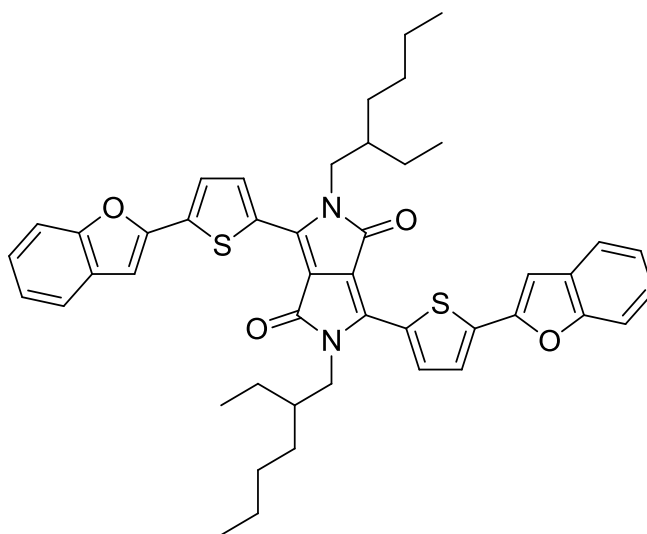


Fig. 3. 1 : Benzofurane-thiophène DPP (BFT)

Les bons résultats obtenus avec le système **BFT** (Fig. 3.1) nous ont conduits à le sélectionner comme structure de référence afin d'étudier l'influence de modifications structurales sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de donneurs moléculaires de cette famille.

Dans ce contexte, deux types de modifications structurales ont été analysées. La première consiste à étudier l'effet des modifications de la chaîne latérale en remplaçant l'unité benzofurane-thiophène (**BFT**) par benzothiophène-thiophène (**BTT**), benzothiophène-furane (**BTF**) et benzofurane-furane (**BFF**). La seconde, opérée au niveau du cœur DPP accepteur, consiste à remplacer les atomes d'oxygène par un puis deux atomes de soufre (**BFT-OS**, **BFT-SS**).

Nous présentons ici une étude de l'effet de ces variations structurales sur les propriétés électroniques des molécules et sur les performances de cellules photovoltaïques réalisées à partir de ces matériaux avec le PC₆₁BM comme accepteur.

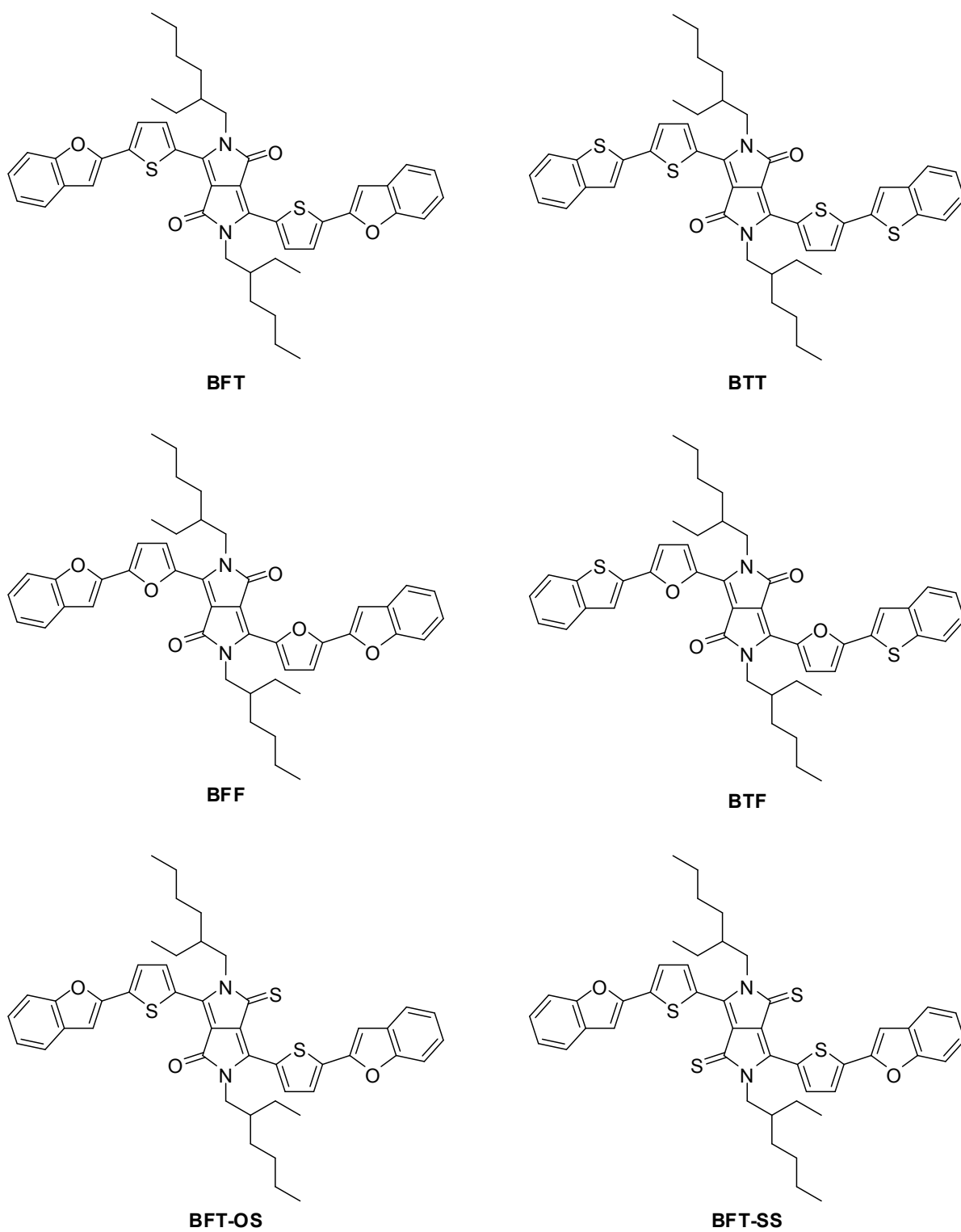


Fig. 3. 2 : Structure chimique des molécules étudiées

3.2 Propriétés électroniques des chromophores DPP

Les propriétés électroniques des chromophores ont été analysées par spectroscopie d'absorption UV-Vis, de fluorescence et par voltampérométrie cyclique. Ces mesures en solution ont été effectuées par Dr. Emilie Ripaud et Dr. Dora Demeter. Les données optiques enregistrées en solution dans le dichlorométhane montrent que la composition des chaînes latérales a une influence limitée sur les propriétés optiques du système. Ainsi de faibles différences sur les maxima d'absorption sont observées lorsqu'on remplace **BFF** ($\lambda_{0-0} = 616$ nm) par **BFT** ($\lambda_{0-0} = 628$ nm). De plus, les quatre composés possèdent de forts coefficients d'extinction molaires ($\epsilon_{max} > 50\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) avec toutefois les valeurs les plus élevées observées pour les composés à cœur furane (**BTF**, **BFF**).

Il a été connu depuis longtemps que le remplacement des groupes cétone par des thio-cétone du diphenyl-DPP conduit à un décalage vers le rouge du spectre d'absorption.^{12,13} Cet effet est aussi observé dans cette série et le remplacement de l'oxygène par du soufre produit un large décalage bathochrome de λ_{0-0} de 688 à 718 nm pour **BFT-OS** et **BFT-SS** respectivement, accompagné d'une large diminution du coefficient d'absorption ainsi qu'une réduction considérable du gap (Fig 3.3 et Tableau 3.1).

Les spectres d'absorption UV-Vis des films déposés à partir d'une solution de chloroforme (5 mg mL^{-1}) révèlent de larges décalages bathochromes des maxima d'absorption comparativement aux spectres en solution et conduisent à des gaps optiques (E_g) dans la gamme 1.70-1.80 eV. La comparaison des valeurs du gap E_g montre qu'une augmentation du nombre de motif thiophène entraîne une réduction du gap de 1.81 eV pour **BFF** à 1.69 eV pour **BTT**. D'autre part, le remplacement de l'oxygène par du soufre provoque un effet encore plus drastique avec une réduction de E_g en dessous de 1.55 eV pour **BFT-SS**.

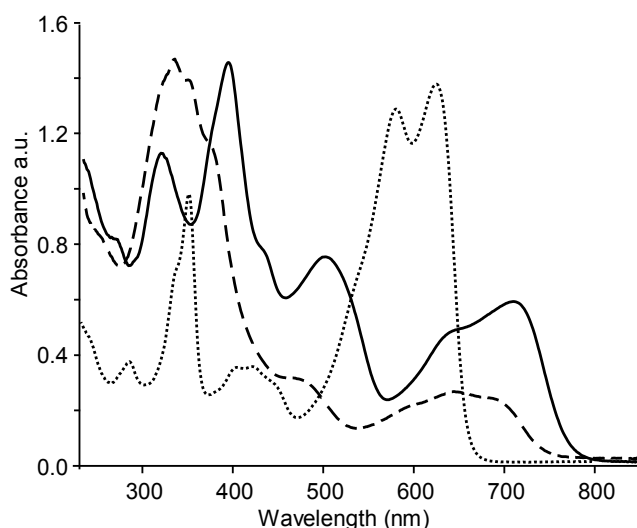


Fig. 3. 3 : Spectres d'absorption UV-Vis de **BFT** (pointillés), **BFT-OS** (tirets), **BFT-SS** (trait plein) dans le dichlorométhane.

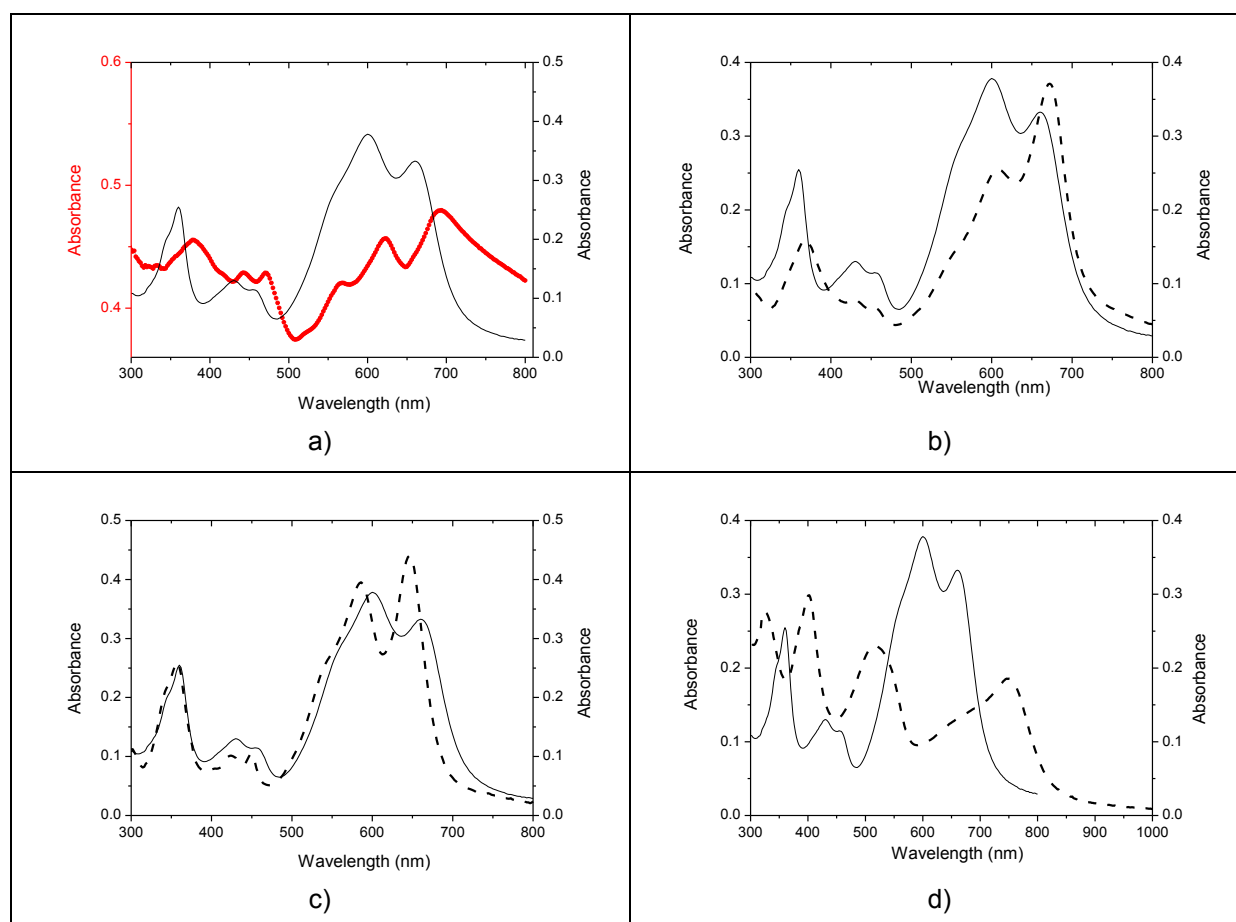


Fig. 3. 4 : Spectres d'absorption UV-Vis des films : a) **BFT** (trait plein) et **BTT** (trait rouge); b) **BFT** (trait plein) et **BTF** (tirets); c) **BFT** (trait plein) et **BFF** (tirets) ; d) **BFT** (trait plein) et **BFT-SS** (tirets)

Les propriétés de fluorescence ont été étudiées en solution dans le dichlorométhane en utilisant le crésyl violet comme référence ($\phi_{em} = 54\%$). La plupart des composés présentent des rendements de fluorescence relativement élevés dans la gamme de 35-50%, avec toutefois les valeurs les plus élevées observées pour les composés DPP à cœur furane (**BTF**, **BFF**). En revanche, le phénomène le plus frappant concerne l'extinction complète de l'intensité de fluorescence engendrée par le remplacement du groupe carbonyle par thiocarbonyl (**BFT-SS**).

Tableau 3. 1 : Données d'absorption UV-Vis et d'émission de fluorescence des composés dans CH_2Cl_2

Compd	λ_{max} nm	$\lambda_{max-Film}$ nm	ϵ_{max} $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ_{em} nm	ϕ_{em} %	E_g eV
BFF	352, 566, 616	645	85500	626-680	53	1.81
BTF	358, 570, 620	672	72400	632-685	42	1.76
BTT	356, 584, 624	692	53200	650-700	34	1.69
BFT	354, 583, 628	664	54500	647-700	26	1.76
BFT-OS	335, 475, 688	nd	9500	nd ^a	nd ^a	nd ^a
BFT-SS	396, 503, 718	750	11600	nf ^b	-	1.55

^and : non déterminé ; ^bnf : non fluorescent.

La figure 3.5 montre les réponses électrochimiques correspondant à l'oxydation et à la réduction des composés **BFT**, **BFT-OS**, et **BFT-SS**. Ces études ont été réalisées dans le dichlorométhane pour l'oxydation et le tétrahydrofurane pour la réduction en présence de tétrabutylammonium hexafluorophosphate comme électrolyte support. Les quatre composés contenant le cœur DPP avec les deux groupes carbonyles présentent des réponses électrochimiques similaires avec deux vagues d'oxydation réversibles et des potentiels de pic anodique E_{pa1} et E_{pa2} vers 0.70-0.80 et 1.00 V (Tableau 3.2).

Les dérivés à cœur furane, **BTF** et **BFF**, présentent des valeurs E_{pa1} légèrement plus faibles (Tableau 3.2). Cette différence peut refléter une meilleure délocalisation des électrons π associée à la plus faible énergie de résonance du furane comparé au thiophène. Ces quatre composés sont réversiblement réduits avec des potentiels de pic cathodique E_{pc} vers -1.10V. La comparaison des réponses électrochimiques de **BFT-OS** et **BFT-SS** avec la référence **BFT**, montre que l'introduction de soufre produit une légère diminution du potentiel d'oxydation (0.72, 0.74 V contre 0.77 V) et un décalage positif du potentiel de réduction (-0.90, -0.80 V contre -1.09 V) indiquant une forte diminution des niveaux LUMOs de **BFT-OS** et **BFT-SS**. Le tableau 3.2 résume l'ensemble de ces résultats électrochimiques.

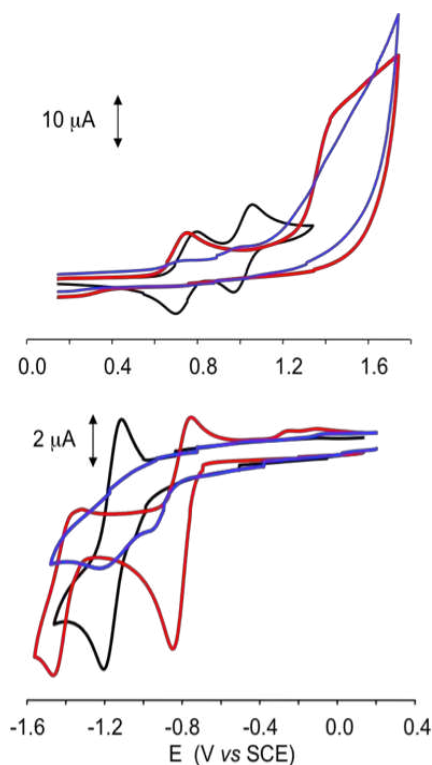


Fig. 3. 5 : Voltampérométrie cyclique de **BFT** (noir), **BFT-OS** (bleu) et **BFT-SS** (rouge). Haut : Oxydation dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, bas : réduction dans 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{THF}$, scan rate : 100 mV s^{-1} .

Tableau 3. 2 : Données électrochimiques des composés dans CH₂Cl₂

Compd	E_{pa1}^a V	E_{pa2}^a V	E_{pc1}^b V	E_{HOMO}^c eV	E_{LUMO}^c eV
BFF	0.75	1.01	-1.08	-5.69	-3.86
BTF	0.71	0.98	-1.06	-5.65	-3.88
BTT	0.81	1.04	-1.08	-5.75	-3.86
BFT	0.77	1.04	-1.09	-5.71	-3.85
BFT-OS	0.72	0.98	-0.90	-5.66	-4.04
BFT-SS	0.74	1.44	-0.80	-5.68	-4.14

^aPotentiels d'oxydation déterminés par voltammétrie cyclique, 1.5 mM de substrat dans 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂. V vs ECS. ^bPotentiels de réduction déterminés dans 0.10 M Bu₄NPF₆/THF. V vs ECS. ^cavec E° NHE = -4.70 eV vs niveau du vide¹⁴⁻¹⁶

En résumé, les données optiques et électrochimiques montrent que la composition des chaînes latérales a peu d'influence sur les niveaux des orbitales frontières des composés. En revanche, elles révèlent que le remplacement de l'oxygène par le soufre entraîne une réduction considérable du gap par le biais d'une légère augmentation de la HOMO et d'une large diminution de la LUMO, une diminution des coefficients d'absorption et, enfin, une complète extinction de la fluorescence.

3.2.1 Propriétés physiques des films

Les propriétés optiques et structurales des films ont été analysées. La Fig. 3.6 montre l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis des films de tous les composés avec la température. Seul le composé **BFT-OS** n'a pas pu être étudié à l'état solide en raison d'une stabilité limitée. Alors que la densité optique des films de la référence **BFT** et de **BFT-SS** augmente considérablement après recuit thermique (de 60 à 140°C), celles de **BTT** et **BTF**, à l'inverse, se dégradent progressivement pendant que la DO de **BFF** demeure constant jusqu'à 175°C avant de commencer à diminuer au delà.

La comparaison des diagrammes RX des films (Fig. 3.7) montre le caractère cristallin des composés à l'exception du film de **BTF** qui est totalement amorphe. Le film de **BTT** présente le caractère cristallin le plus marqué avec un affinement supérieur des pics à bas angle et des intensités diffractées très élevées, sans doute dues à de fortes interactions entre motifs thiophène. En général, les diffractogrammes restent invariables après recuit thermique.

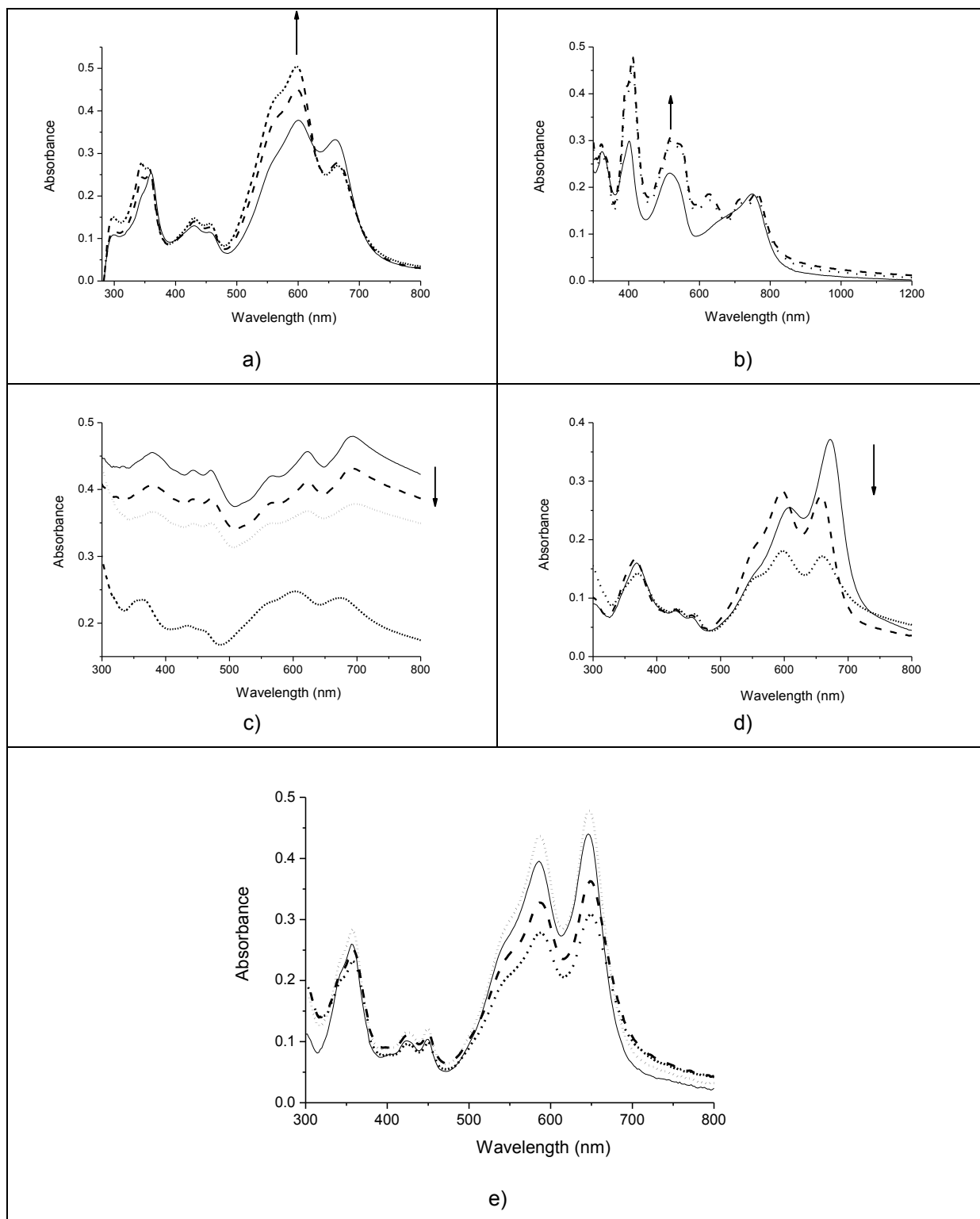


Fig. 3. 6 Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de films avec la température : a) **BFT** (trait plein : avant recuit ; tirets : 60°C ; pointillés : 100-140°C) ; b) **BFT-SS** (trait plein : avant recuit ; pointillés 60°C ; tirets :120°C) ; c) **BTT** (trait plein : avant recuit ; tirets : 50°C ; pointillés courts : 225°C ; pointillés épais : 300°C) ; d) **BTF** (trait plein : avant recuit ; tirets : 75°C ; pointillés: 200°C) ; e) **BFF** (trait plein : avant recuit ; pointillés courts : 175°C ; tirets : 250°C ; pointillés épais : 275°C)

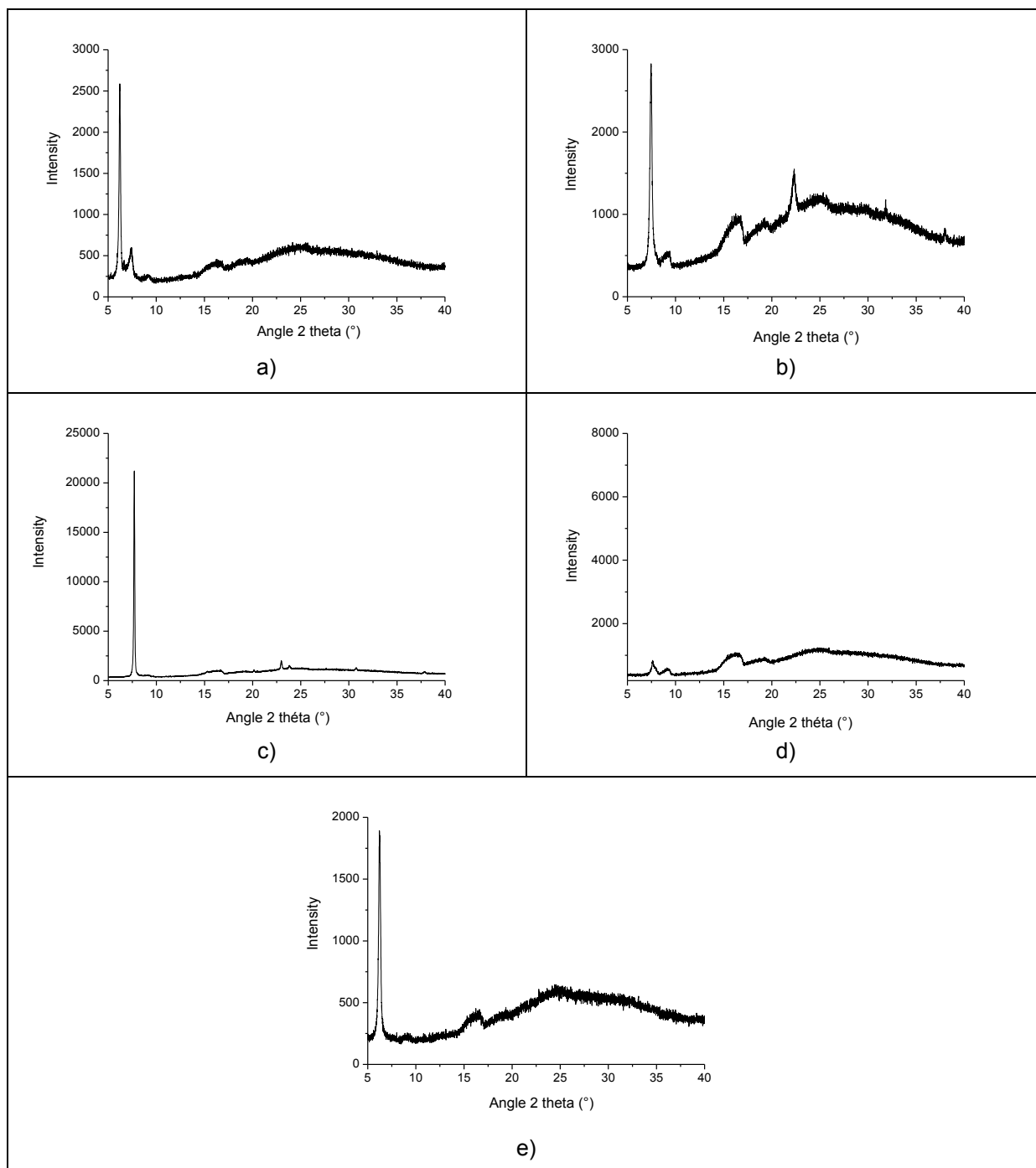


Fig. 3. 7 Diagrammes RX des films réalisés avant recuit. : a) BFT, b) BFT-SS, c) BTT, d) BTF et e) BFF

En résumé, l'étude des propriétés physiques des films montre qu'ils présentent tous un caractère cristallin à l'exception de **BTF** et une sensibilité différente à la température malgré leur similarité structurale.

3.3 Evaluation des propriétés photovoltaïques

3.3.1 Elaboration de cellules bicouches

L'analyse des propriétés photovoltaïques de ces matériaux donneurs a d'abord été menée par élaboration de cellules bicouches. Chaque donneur est dissout dans du chloroforme (5 mg mL^{-1}) puis déposé à la tournette sur des substrats ITO ($10 \Omega / \square$) pré-traités avec 40 nm de PEDOT-PSS (Clevios Al 4083). Une couche de 20nm de C_{60} est ensuite déposée par évaporation thermique sous vide tandis que 100nm d'Al évaporé permet de compléter les dispositifs avant la caractérisation électrique *J-V*.

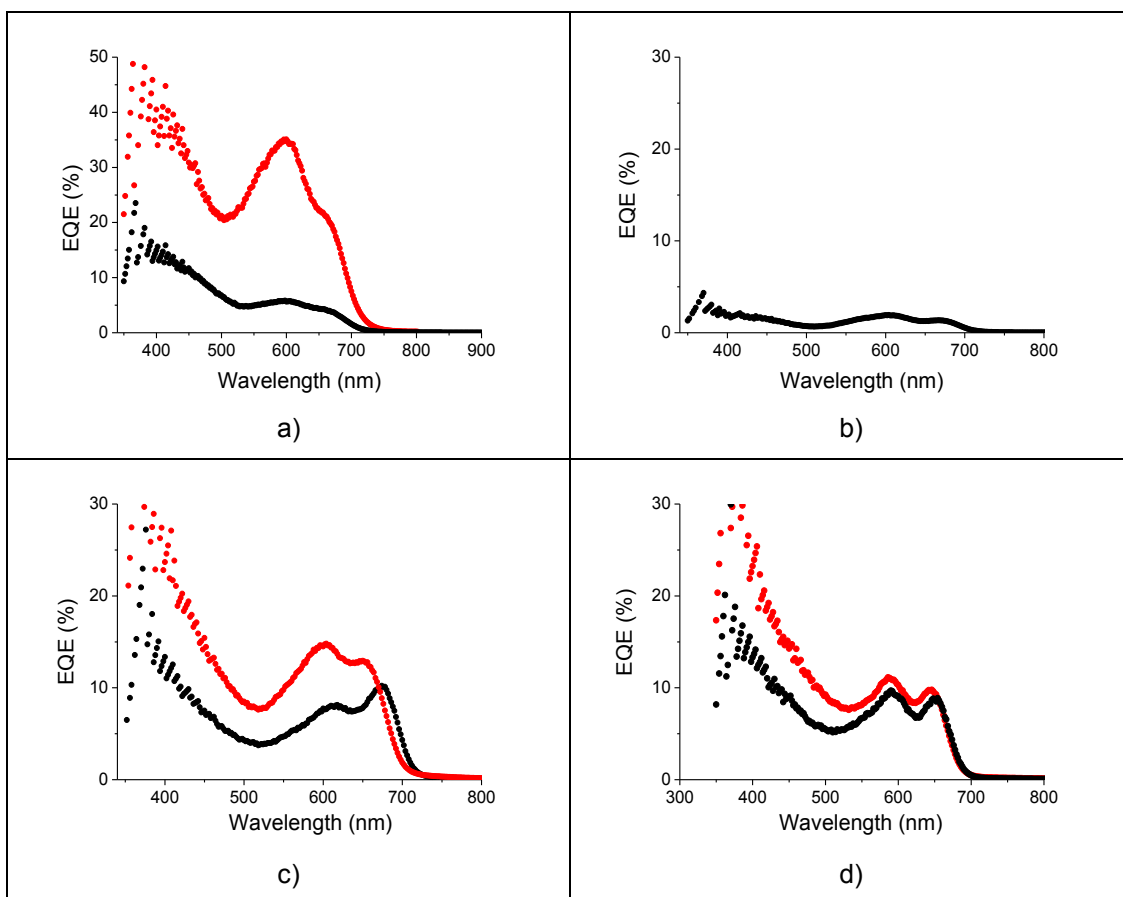


Fig. 3. 8: Spectres EQE de cellules bicouches à base des donneurs dérivés de DPP et C_{60} comme accepteur. a) **BFT** ; b) **BTT** ; c) **BTF** ; d) **BFF**. Noir : avant recuit; rouge : après 10 minutes de recuit thermique : a) **BFT** 130°C ; b) **BTT** pas d'effet de recuit; c) **BTF** : 90°C ; d) **BFF** 120°C.

La figure 3.8 présente les réponses spectrales obtenues sous irradiation monochromatique des cellules bicouches à base de dérivés de DPP avant et après traitement thermique. Ces spectres montrent que malgré la similarité de leur structure et de leurs propriétés électroniques, les quatre donneurs affichent des efficacités quantiques assez différentes. Le rendement quantique le plus élevé est obtenu avec la référence **BFT** donnant 38% à 600 nm. Le composé **BTT** présente le plus faible rendement tandis que **BTF** et **BFF** présentent des maxima de 13 et 10 % respectivement. Par ailleurs, le rendement quantique de conversion semble étroitement lié à la sensibilité au traitement thermique. Ainsi, le composé **BFT** qui est le donneur le plus efficace est aussi celui où la différence entre le spectre enregistré avant et après recuit thermique est la plus grande.

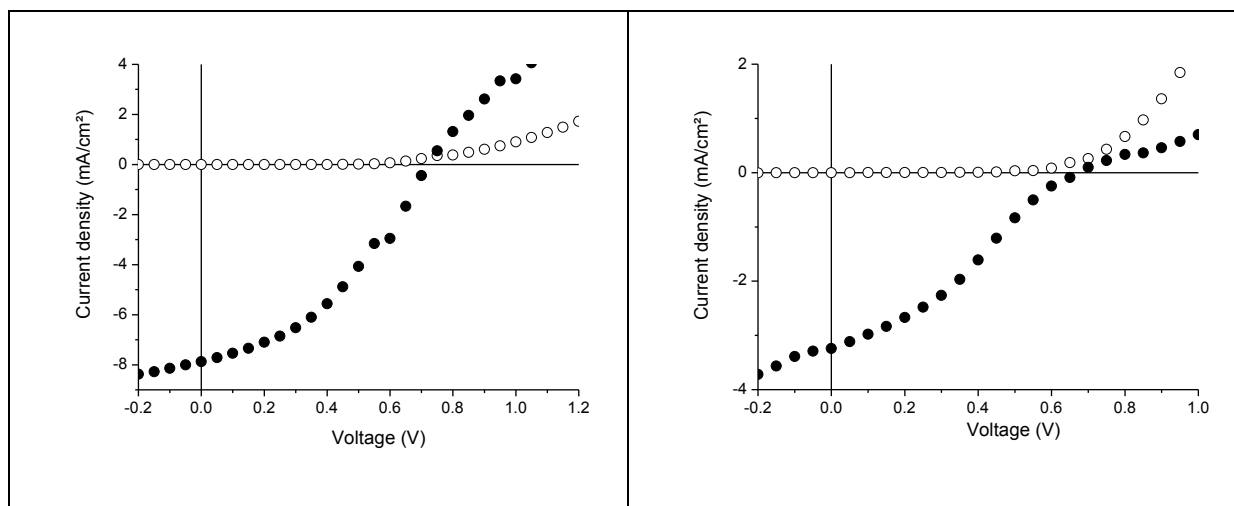


Fig. 3. 9 : Caractéristiques électriques J - V des cellules bicouches à base de **donneur**/ C_{60} (dans les mêmes conditions que la Fig. 3.8 et après recuit thermique). Sous obscurité (pointillés blancs) et sous éclairage solaire AM1.5 d'intensité 90 mW cm^{-2} . De gauche à droite : **BFT** et **BTF**

Les caractéristiques J - V des différentes cellules bicouches ont été enregistrées sous illumination solaire AM1.5 avec une puissance incidente de 90 mW cm^{-2} . Les données du tableau 3.3, en accord avec les spectres de rendement quantique externe, confirment que le donneur **BFT** conduit à la meilleure efficacité de photo-conversion avec une densité de courant (J_{sc}) $\sim 8 \text{ mA cm}^{-2}$ et un rendement (PCE) de 2.50 % obtenu après un recuit thermique de 10 minutes à 130°C (Fig. 3.9). Comme attendu, **BTT** affiche la plus faible efficacité tandis que **BTF** et **BFF** donnent des valeurs de l'ordre de 0.80%. Ces résultats confirment la forte dépendance déjà observée des performances des cellules sur la sensibilité au traitement thermique avec le plus large effet observé pour **BFT** et aucun effet pour **BTT**.

Dans le cas de **BFT-SS**, les résultats électriques obtenus (tableau 3.3) montrent une absence totale d'activité photovoltaïque qui ne s'améliore pas avec le recuit thermique. C'est la raison pour laquelle le spectre EQE de cette cellule n'a pas pu être mesuré.

Tableau 3. 3 : Récapitulatif des paramètres photovoltaïques des cellules bicouches à base des donneurs DPP et C_{60} sous éclairage AM1.5 d'intensité 90 mW cm^{-2} .

Compd	Conditions recuit		J_{sc} (mA.cm^{-2})		V_{oc} (V)		FF (%)		PCE (%)	
	Non									
BFT	Non	130°C 10mn	2.50	7.90	0.61	0.73	41	39	0.70	2.50
BTT	Non	x	0.13	-	0.39	-	19	-	0.01	-
BTF	Non	90°C 10mn	1.80	3.22	0.67	0.66	34	32	0.33	0.75
BFF	Non	120°C 10mn	1.60	3.30	0.51	0.60	28	39	0.30	0.80
BFT-SS	Non	x	0.003	x	0.09	x	25	x	<0.001	x

Ces résultats en bicouche montrent clairement que la référence **BFT** apparait comme le matériau le plus efficace et suggèrent en même temps que la capacité du matériau donneur à se réorganiser après un traitement thermique demeure cruciale pour la fabrication de cellules efficaces. Toutefois, l'absence de photocourant observée avec le composé **BFT-SS** ayant la meilleure couverture spectrale et une bonne sensibilité thermique reste décevante et mérite des investigations supplémentaires. Pour cela, nous l'avons étudié en BHJ avec le PC₆₁BM comme accepteur et comparé aux résultats des cellules BHJ **BFT/PC₆₁BM**.

3.3.2 Elaboration de cellules BHJ

Les cellules BHJ ont été fabriquées à partir de solutions de chloroforme contenant les mélanges **BFT/PC₆₁BM**, et **BFT-SS/PC₆₁BM** déposés à la tournette (sur des substrats ITO ($20\Omega/\square$) contenant 40 nm de PEDOT-PSS selon le ratio massique de donneur-accepteur 3:2. Ce dernier semble être optimal pour engendrer les meilleurs résultats avec la référence **BFT** que nous essayons de reproduire.⁸ Toutefois, bien que Nguyen *et coll.* aient décrit une concentration totale de 20 mg mL⁻¹, l'optimisation des conditions d'élaboration et de dépôt à la tournette nous ont permis de retenir 6 mg mL⁻¹ et 4 mg mL⁻¹ comme concentration optimale de **BFT** et PC₆₁BM.

Le tableau 3.4 compare nos résultats à ceux rapportés par Nguyen *et coll.* (Santa Barbara). La comparaison indique de meilleurs résultats avant recuit (*PCE* de 0.92 contre 0.33%) avec, en particulier, de meilleures densités de courant *Jsc* (3.31 contre 1.5 mA cm⁻²) et des valeurs similaires de *Voc* et *FF*. Après la mise au point et application de nos conditions de recuit, nous obtenons une *Jsc* similaire à celle de Nguyen *et coll.* (10 mA cm⁻²), des valeurs de *Voc* et *FF* moins élevées résultant en un *PCE* de 3.13 % contre 4.40%. Il faut toutefois souligner que ce dernier résultat a été obtenu avec du PC₇₁BM.

Tableau 3. 4 : Tableau comparatif des résultats des BHJ à base de **BFT/PC₆₁BM** obtenus à Angers (AM1.5, 90mW cm⁻²) vs BHJ à base de **BFT/PC₇₁BM** (AM1.5, 100mW cm⁻²) publiés par Nguyen *et coll.*

Compd	Ratio Concentration D/A	Recuit thermique	<i>Jsc</i> (mA cm ⁻²)	<i>Voc</i> (V)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	Résultats
BFT/ PC ₆₁ BM	3:2 6:4 mg mL ⁻¹	Non	3.02	0.93	26	0.82	Angers
			3.31	0.94	27	0.92	
			3.15	0.92	26	0.84	
BFT/ PC ₆₁ BM	3:2 6:4 mg mL ⁻¹	70°C 10mn	8.29	0.74	32	2.21	
			10.01	0.81	35	3.13	
			9.62	0.77	35	2.94	
BFT/ PC ₇₁ BM	3:2 12:8 mg mL ⁻¹	Non	1.5	0.96	24	0.33	Santa Barbara⁸
			10.01	0.92	48	4.40	

La Fig 3.10 rassemble les réponses électriques des BHJ obtenues avec **BFT** et **BFT-SS** sous illumination solaire. Encore une fois, les améliorations proviennent après traitement thermique à 70°C pendant 10 minutes faisant augmenter J_{sc} de 3.30 à 10.0 mA cm⁻² et le *PCE* de 0.92 à 3.13 %. A l'inverse, les résultats obtenus avec **BFT-SS** montrent de très faible efficacité avec des valeurs de J_{sc} de l'ordre d'une dizaine de microampères (Tableau 3.5).

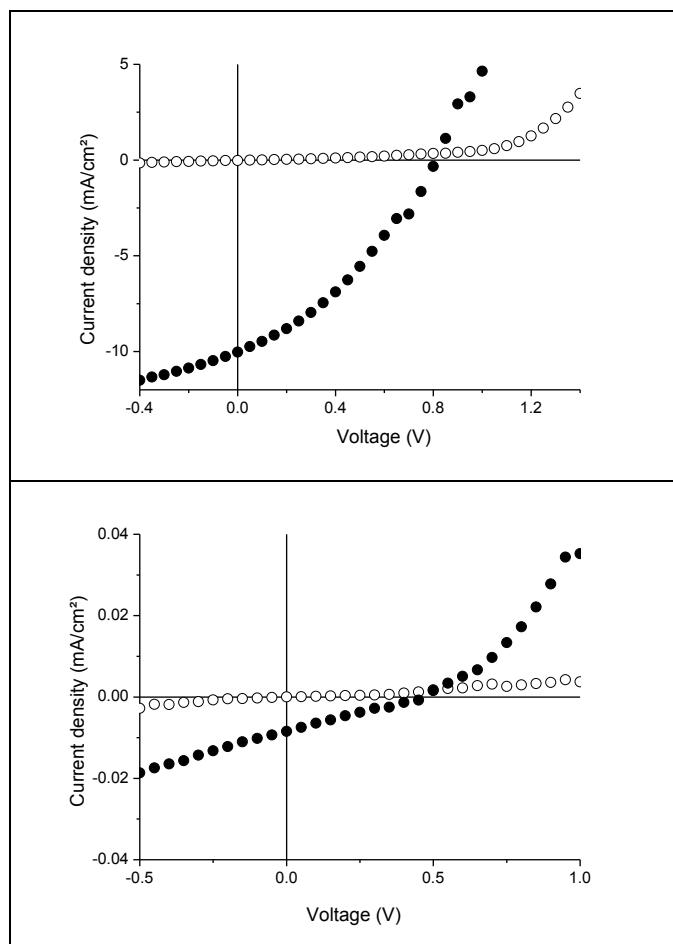


Fig. 3. 10 : Caractéristiques électriques *J-V* des cellules BHJ sous condition AM1.5 90mW cm⁻² après recuit thermique pendant 10 minutes. Haut : **BFT** 70°C, Bas : **BFT-SS** 100°C.

Les spectres EQE (Fig. 3.11) de ces deux types de cellules sont en accord avec les résultats précédents et confirment le large effet du recuit sur la cellule à base de **BFT**. Un pic de ~65 % est observé à 600 nm correspondant au maximum d'absorption de **BFT** tandis qu'un maximum de 45% autour de 400 nm reflète essentiellement la contribution du PC₆₁BM alors que la contribution du donneur **BFT-SS** (Fig. 3.11, droite) dans sa bande d'absorption maximale est moins de 0.1%.

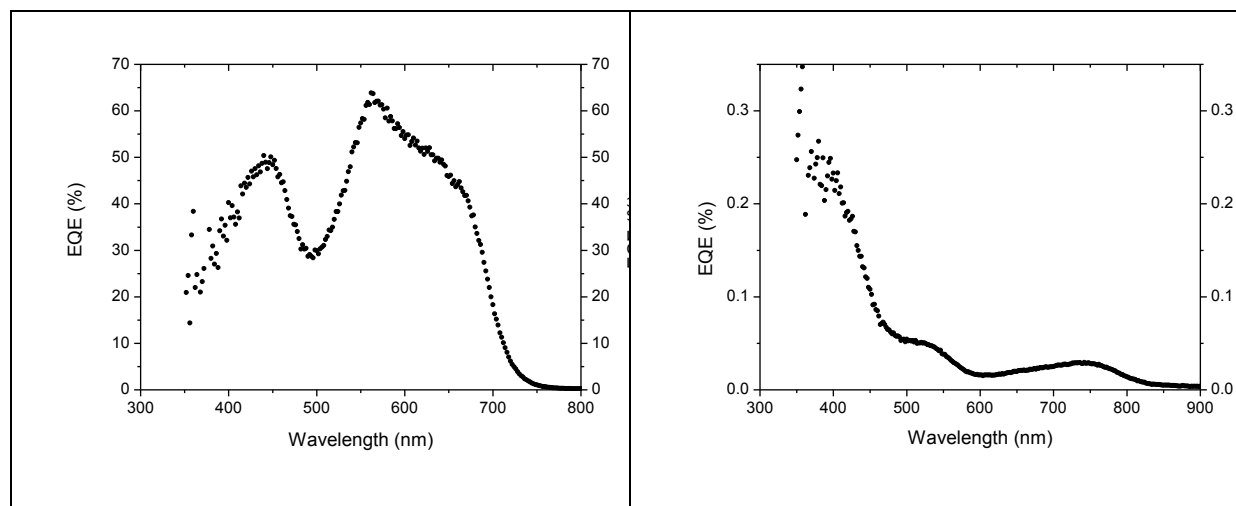


Fig. 3. 11 : Comparaison de spectres EQE après recuit thermique pendant 10 minutes. Gauche : **BFT** 70°C, Droite : **BFT-SS** 100°C.

Tableau 3. 5 : Comparaison des paramètres photovoltaïques des cellules BHJ à base de **BFT/PC₆₁BM** et **BFT-SS/PC₆₁BM** sous éclaircment AM1.5 d'intensité 90 mW cm⁻²

Compd	ϕ_{em}^a %	ΔE_{LUMO}^b eV	Conditions		J_{sc}		V_{oc}		FF		PCE	
			recuit		(mA.cm ⁻²)	(V)	(%)	(%)	(%)	(%)		
BFT	46	0.35	Non	70°C 10mn	3.30	10.00	0.94	0.81	27	35	0.92	3.13
BFT-SS	nf	0.06	Non	100°C 10mn	0.008	0.007	0.48	0.40	25	22	<0.001	<0.001

^aDéterminé dans CH₂Cl₂, à T_{amb} contre rhodamine B ; nf= non fluorescent. ^bConsidérant $E_{LUMO}(PC_{61}BM) = -4.2\text{eV}$, $\Delta E_{LUMO} = E_{LUMO}(D) - E_{LUMO}(PC_{61}BM)$ avec D= **BFT** ou **BFT-SS**

Ces résultats obtenus avec le composé **BFT-SS** montrent une très faible efficacité PV avec des photocourants d'une dizaine de micro-ampères malgré la large fenêtre spectrale de ce dernier. Par ailleurs les essais réalisés avec différentes concentrations relatives de PCBM (30, 40, 70 % massique) n'ont pas permis d'atteindre de meilleurs résultats.

Cette absence d'activité PV semble être causée par certaines différences majeures engendrées par le remplacement des atomes d'oxygène par du soufre. En particulier, l'extinction totale de la fluorescence témoigne d'un état excité de durée de vie extrêmement courte rendant ainsi les excitons indisponibles pour une éventuelle dissociation. D'autre part, il est communément admis qu'une différence de 0.30 eV entre les niveaux LUMOs des matériaux donneur et accepteur est nécessaire pour un transfert d'électron photo-induit efficace.¹⁷⁻¹⁹ De ce point de vue, la différence des niveaux LUMO entre **BFT-SS** et PCBM (0.06 eV) apparaît nettement insuffisante.

3.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de variations structurales sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de donneurs conjugués D-A-D de la famille des dicétopyrrolopyrroles.

Les résultats optiques et électrochimiques montrent que la modification de la composition des chaînes latérales a peu d'influence sur les niveaux énergétiques des molécules, mais affectent fortement l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. Cet effet semble être fortement corrélé à la propension du matériau à subir une réorganisation après traitement thermique et suggère qu'en dépit des propriétés d'absorption et de niveaux d'énergie appropriés, la capacité du matériau donneur à se réorganiser à l'état solide est cruciale pour la fabrication de cellules solaires efficaces.

Le remplacement des groupes cétones du DPP par des motifs thio-cétones entraîne une réduction importante de la bande interdite du matériau due essentiellement à une large diminution de la LUMO. Cependant, ces modifications sont accompagnées d'une extinction totale de la fluorescence ainsi qu'une perte complète d'efficacité de conversion photovoltaïque. Bien que ces nouveaux composés n'aient pas permis d'améliorer les résultats déjà publiés, cette contribution à l'analyse des relations de structure-propriétés dans cette famille de donneurs moléculaires a fourni quelques informations qui pourraient être utiles pour la conception de nouveaux donneurs moléculaires.

3.5 Références

1. Z. Hao; A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 203-213.
2. H. Langhals; T. Potrawa; H. Nöth; G. Linti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 478.
3. T. Beyerlein; B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 182-189.
4. D. Cao; Q. Liu; W. Zeng; S. Han; J. Peng; S. Liu, *J. Polym. Sci. A*, **2006**, 44, 2395
5. M. Vala; M. Weiter; J. Vynuchal; P. Toman; S. Lunak Jr, *J. Fluores.*, **2008**, 18, 1181.
6. B. Walker; C. Kim; T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 470.
7. A. B. Tamayo; B. Walker; T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 11545-11551.
8. B. Walker; A. B. Tamayo; X.-D. Dang; P. Zalar; J. H. Seo; A. Garcia; M. Tantiwivat; T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3063-3069.
9. M. M. Wienk; M. Turbiez; J. Gilot; R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2556-2560.
10. L. Huo; J. Hou; H.-Y. Chen; S. Zhang; Y. Jiang; T. L. Chen; Y. Yang, *Macromol.*, **2009**, 42, 6564.
11. Y. Zou; D. Gendron; R. Badrou-Aïch; A. Najari; Y. Tao; M. Leclerc, *Macromol.*, **2009**, 42, 2891.
12. F. Closs; R. Gompper, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 552-554.
13. J. Mizuguchi; A. C. Rochat, *J. Imag. Sci.*, **1988**, 132, 135.
14. W. N. Hansen; D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 100, 493-500.
15. D. Baran; A. Balan; S. Celebi; B. Meana Esteban; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci; L. Toppare, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 2978-2987.
16. C. M. Cardona; W. Li; A. E. Kaifer; D. Stockdale; G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 2367-2371.
17. L. J. A. Koster; V. D. Mihailetschi; P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 8, 093511.
18. C. J. Brabec; C. Winder; N. S. Sariciftci; J. C. Hummelen; A. Dhanabalan; P. A. van Hal; R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12, 709-712.
19. B. C. Thompson; J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 58-77.

4. Elaboration de cellules solaires organiques à base de nouveaux donneurs dérivés du BODIPY

4.1 Introduction

Les molécules dérivées du BODIPY, forment une importante classe de chromophores qui associent coefficients moléculaires d'absorption élevés, forts rendements de photoluminescence et stabilité photochimique.^{1,2} L'acronyme BODIPY, « Boron dipyrromethene », est une marque déposée par la firme Molecular Probes. La structure générale présente un cœur diazaindacène avec un bore accepteur et offre de multiples possibilités d'ingénierie moléculaire comme illustré sur la figure 4.1. Ainsi, il est possible de moduler finement les niveaux électroniques des orbitales frontières par des substitutions effectuées sur les positions R₁-R₉.

En particulier, l'introduction de systèmes conjugués sur les positions R₁ et R₇ permet d'étendre la longueur effective de conjugaison du système et de moduler ainsi dans une large mesure le gap HOMO-LUMO. A l'inverse, la substitution de la position R₄ n'aura que très peu d'influence sur les niveaux électroniques en raison de la déconjugaison produite par l'encombrement stérique.

Par ailleurs, les dérivés de BODIPY synthétisés pour la plupart à partir du difluoroboradiazaindacène, dit *F-BODIPY*, présentent une bonne stabilité photochimique, des durées de vie d'état excité relativement longues (~5 ns) et une bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques.



Fig.4. 1. Structure générale d'un BODIPY (gauche), F-BODIPY (droite).

En outre, la présence du bore tétraédrique dans la structure générale constitue une plateforme intéressante pour la synthèse de donneurs d'architectures 3D dotées de propriétés électroniques isotropes.

Les applications des BODIPYs sont nombreuses, principalement dans les domaines de la biologie moléculaire et de la biochimie. Ils sont utilisés comme sondes fluorescentes pour le marquage de protéines, de membranes³ ou de cellules.⁴ Ils permettent de détecter également des ions, des métaux lourds,^{5,6} métaux de transition⁷ ou des gaz⁸ par modification de la fluorescence.

Alors que des cellules hybrides sensibilisées par des colorants (DSSC) à base de BODIPYs ont été décrites,^{9,10} les potentialités de cette classe de molécules en tant que matériaux donneurs dans des cellules solaires tout organiques n'ont jamais été étudiées.

Nous présentons ici des résultats relatifs à l'élaboration et à la caractérisation de cellules solaires organiques de type hétérojonction volumique utilisant le PC₆₁BM comme accepteur et différents dérivés du BODIPY comme matériau donneur. Les relations entre la structure moléculaire du donneur et les performances des cellules seront discutées ainsi que la possibilité de réaliser des cellules à donneurs multiples.

4.2 Evaluation de nouveaux donneurs dérivés du BODIPY

La synthèse des composés **1** à **9** (Fig. 4.2.) a été réalisée en partenariat avec le groupe de Raymond Ziessel (Strasbourg) dans le cadre d'un projet soutenu par le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS et ne sera pas évoquée dans ce manuscrit.

L'introduction d'un à deux groupes styryls, en positions R₁ et R₇, dans la structure de base du composé **1** permet d'étendre la délocalisation des électrons π et par conséquent de réduire le gap HOMO-LUMO (**2**, **3**). Tandis que les chaînes oligo-oxyéthylène procurent une stabilité chimique, une bonne solubilité et des propriétés filmogènes aux molécules.

Le remplacement des groupes phénylènevinylène par des groupes thiénylènevinylènes (**4**, **5**) devrait favoriser une meilleure délocalisation des électrons π en raison de la plus faible énergie de résonance du cycle thiophène (1.26 eV vs 1.56 eV).¹¹ De plus, le caractère accepteur des fluors électronégatifs (**6**, **7**), pourrait accentuer un certain transfert de charge interne, propice à un élargissement du spectre d'absorption. Cette approche déjà validée sur d'autres systèmes comme les triphénylaminés est bien connue pour optimiser à la fois l'absorption, le voltage et la stabilité des BHJ.^{12,13}

Enfin, une dernière série de molécules comporte des unités diazaindacènes conduisant à une structure rigidifiée pour laquelle un effet bathochrome important peut être espéré (**8**, **9**).

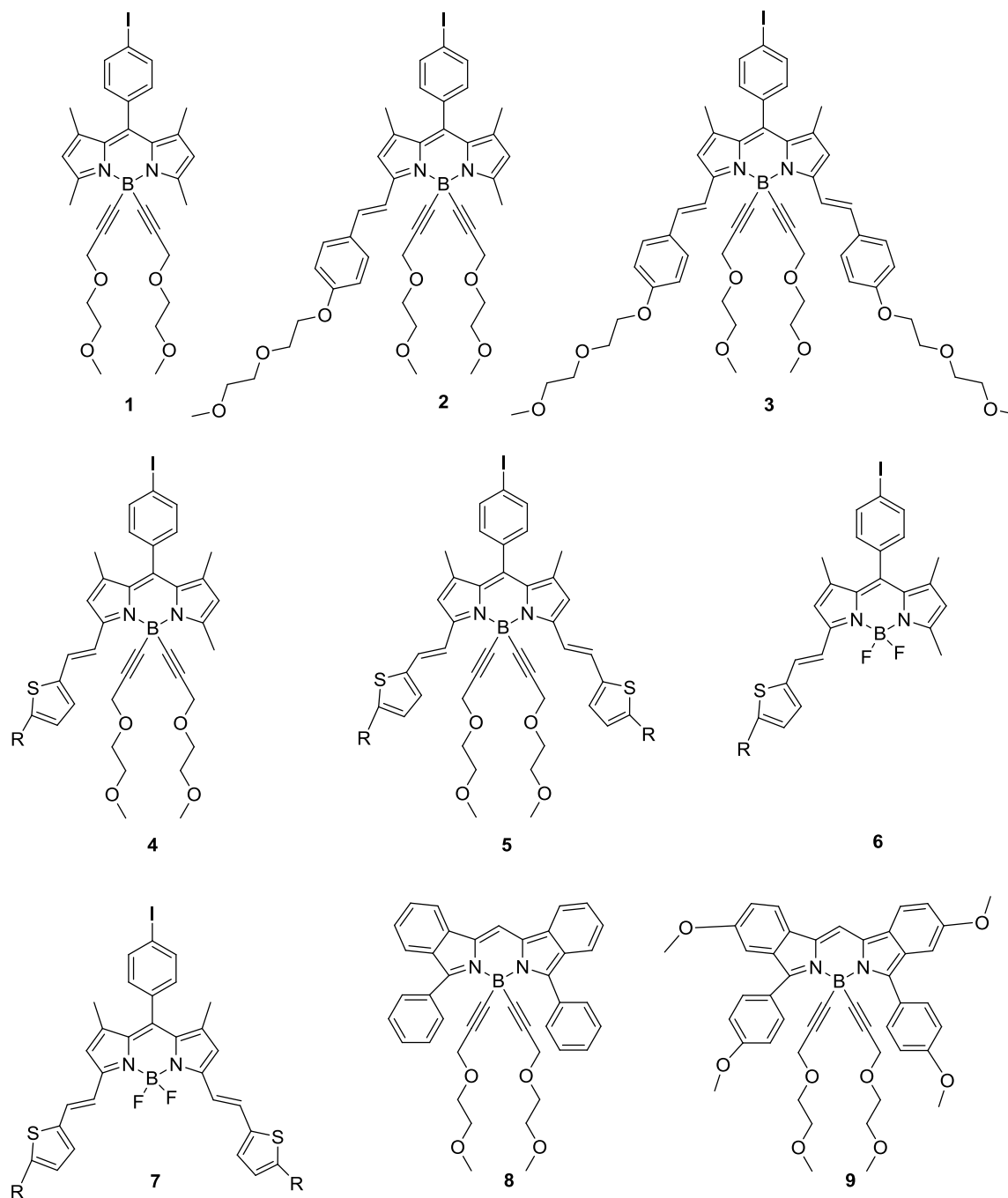


Fig.4. 2 : Structure chimique des BODIPYs étudiés

4.2.1 Propriétés optoélectroniques

Le tableau 4.1 résume les principales caractéristiques optiques et électrochimiques des composés **1** à **9** en solution. Ils possèdent tous de forts coefficients d'absorption ($\epsilon_{max} > 80\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), des rendements de photoluminescence élevés ($25\% < \phi_{em} < 95\%$) avec des durées de vie d'état excité (τ) comprises entre 3.5 et 6.5 ns.

Les spectres d'absorption UV-Vis en solution présentent deux bandes avec des maxima à 270 et 501 nm pour le composé **1**, 340 et 572 pour le composé **2** et 370 et 646 nm pour le composé **3**. La

voltampérométrie cyclique effectuée dans le dichlorométhane en utilisant le tétra-n-butylammonium hexafluorophosphate comme électrolyte révèle des potentiels d'oxydation et de réduction réversibles avec notamment une diminution du potentiel d'oxydation de 1.00 à 0.60 V et une augmentation du potentiel de réduction de -1.40 à -1.20 V après introduction des groupes styryls. Les spectres d'absorption des films déposés à la tournette sur des substrats ITO pré-traités avec du PEDOT-PSS révèlent un décalage bathochrome des maxima d'absorption. La largeur du gap optique estimé à partir du seuil d'absorption diminue de 2.20 eV pour **1**, à 1.70 eV pour **3**.

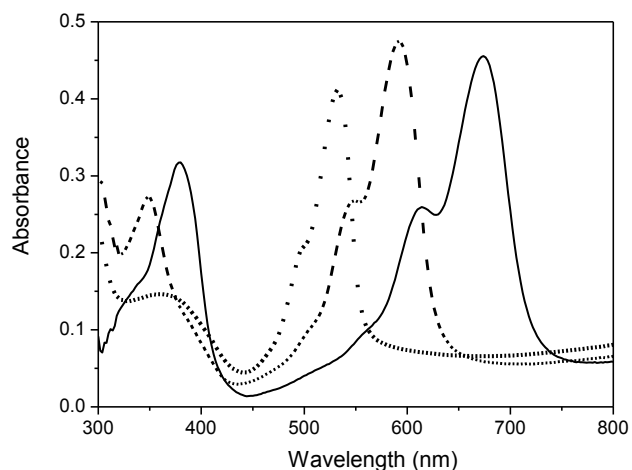


Fig.4. 3. Spectres d'absorption UV-Vis des films de composés **1** (pointillés), **2** (tirets), **3** (trait plein) sur ITO/PEDOT-PSS

Les composés comportant des blocs thiénylènevinylènes **4** et **5** présentent un décalage bathochrome du λ_{max} à 579 et 658 nm respectivement (contre 572 et 646 nm pour **2** et **3** respectivement). Cet effet est renforcé pour les composés **6** et **7** comportant un cœur BF_2 . Les résultats de voltampérométrie cyclique ont permis de déduire les niveaux HOMO et LUMO de chaque composé. Étonnamment, la substitution du groupe styryl par le groupe thiénylène vinylène au sein de la structure BODIPY affecte plus les niveaux LUMO des composés **4** et **5** que les niveaux HOMO. En effet, **4** et **5** présentent des potentiels d'oxydation de 0.84 et 0.70 V contre 0.74 et 0.61 V pour **2** et **3**, et des pics de réduction à -1.15 et -1.02 V contre -1.29 et -1.20 V ce qui conduit à une réduction du gap électrochimique à 1.99 et 1.72 eV contre 2.03 et 1.81 pour **2** et **3**. Pour les composés **6** et **7** la présence des deux fluors renforce le caractère accepteur du cœur bore et affecte ainsi le niveau LUMO. Enfin, l'estimation du gap au niveau du seuil d'absorption des films de chaque composé de cette série montre une diminution du gap E_g de 1.90 eV pour le composé **4** à 1.62 eV pour le composé **7**.

Les spectres d'absorption UV-Vis des composés **8** et **9** dans le dichlorométhane présentent une bande peu intense vers 330 nm suivie d'une bande d'absorption principale à 631 nm pour le composé **8**. Un déplacement des maxima d'absorption à 350 nm et 665 nm est observé pour le composé **9** dû à l'effet donneur des groupes méthoxy.

La voltampérométrie cyclique révèle des potentiels d'oxydation nettement plus faibles que ceux des composés précédents tandis que les potentiels de réduction sont peu modifiés. Cette diminution du potentiel d'oxydation est en accord avec le déplacement bathochrome des maxima d'absorption. Les spectres d'absorption des films sur ITO pré-traité avec du PEDOT-PSS révèlent un décalage des maxima d'absorption vers 657 et 688 nm et des valeurs de E_g de 1.73 et 1.66 eV respectivement.

Tableau 4. 1. Caractéristiques optiques et électrochimiques des composés 1-9

Composé	λ_{max} nm	ϵ_{max} M ⁻¹ cm ⁻¹	λ_{em} nm	ϕ_{em}^a %	τ ns	E_{ox}^{0b} V	E_{red}^{0b} V	E_{HOMO}^c eV	E_{LUMO}^c eV	ΔE eV	E_g eV
1	501	82 000	511	90	6.2	1.00	-1.39	-5.94	-3.55	2.39	2.20
2	572	93 500	584	75	4.6	0.74	-1.29	-5.69	-3.66	2.03	1.95
3	646	126 000	660	46	3.8	0.61	-1.20	-5.56	-3.75	1.81	1.70
4	579	100 300	587	82	4.70	0.84	-1.15	-5.78	-3.79	1.99	1.90
5	658	83 400	670	37	3.60	0.70	-1.02	-5.64	-3.92	1.72	1.63
6	580	98 400	593	82	6.23	0.91	-1.02	-5.85	-3.92	1.93	1.84
7	668	122 000	685	34	3.41	0.75	-0.93	-5.69	-4.01	1.68	1.62
8	631	90 000	658	86	7.15	0.72	-1.20	-5.66	-3.74	1.92	1.73
9	665	88 000	698	28	6.45	0.51	-1.23	-5.45	-3.71	1.74	1.66

^aDéterminé dans CH₂Cl₂, à T_{amb} contre le Crésyl violet dans l'éthanol ($\phi = 51\%$). ^bPotentiels déterminés par voltammétrie cyclique, 1.5 mM substrate in 0.10 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂. V vs ECS. ^cConsidérant E° NHE = -4.70 eV vs niveau du vide¹⁴⁻¹⁶

4.2.2 Elaboration de cellules solaires à hétérojonction D/A

Au cours d'une première série d'expériences, des cellules bicouches ont été fabriquées en utilisant les composés **1**, **2**, **3** comme donneur et C₆₀ comme accepteur selon la structure ITO/PEDOT-PSS/donneur/C₆₀/Al. Les films de donneur sont déposés goutte à goutte (5 gouttes au total) à la

tournette à partir de solutions de chloroforme de 4.5 mg mL^{-1} de concentration tandis que les couches de C_{60} (25 nm) et d'aluminium (100 nm) sont déposées par évaporation thermique sous vide.

La comparaison des niveaux LUMOs de **1**, **2**, **3** avec celui du C_{60} ¹⁷ laisse présager un transfert de charge efficace. Toutefois la proximité des orbitales HOMOs de **1** et C_{60} peut aussi favoriser un transfert de trous sur la HOMO de l'accepteur (transfert d'énergie) au détriment de la génération et de la collecte de charges libres (Fig. 4.4).

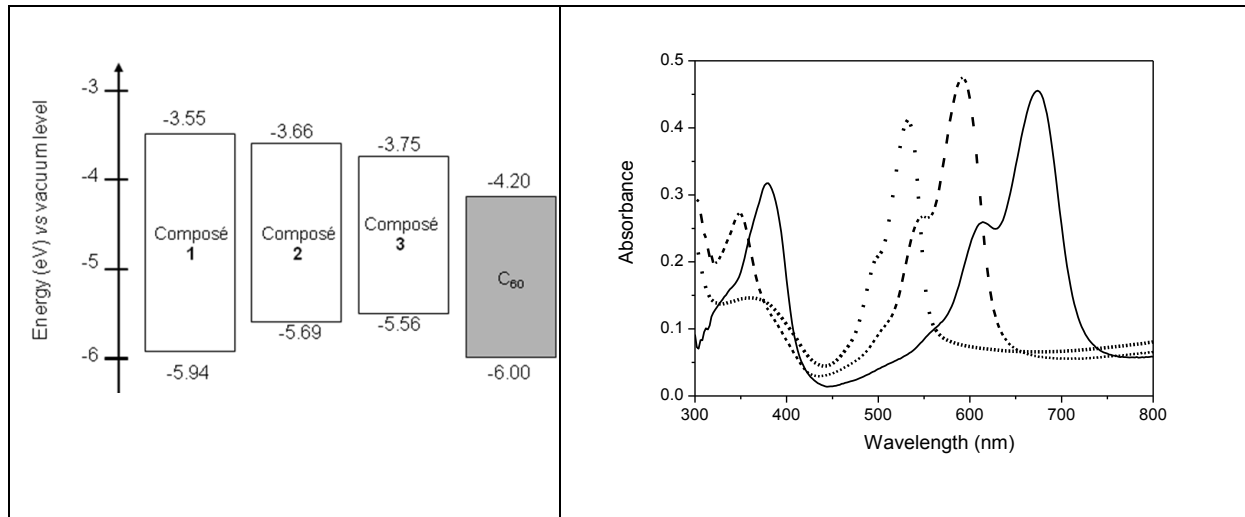


Fig.4. 4. (Gauche) Niveaux d'énergie des composés **1**, **2** et **3** par rapport au C_{60} . (Droite) Spectres d'absorption UV-Vis des films de composés **1** (pointillés), **2** (tirets), **3** (trait plein) sur ITO/PEDOT-PSS

La figure 4.5 rassemble les spectres d'absorption et d'EQE de chaque dispositif. La comparaison de ces spectres indique des pics d'EQE dix fois plus élevés pour les cellules à base des composés **2** et **3** que pour celles à base du composé **1**.

Les courbes J - V des meilleurs dispositifs réalisés avec chaque composé sont présentées sur la Fig. 4.6. La caractéristique de la cellule à base du composé **1** sous illumination AM 1.5 révèle une très faible activité photovoltaïque avec un rendement de conversion de 0.003%, en accord avec la faible réponse spectrale observée sur le spectre EQE. La caractéristique de la cellule à base du composé **2** présente sous obscurité une faible rectification (65 à $\pm 1.5\text{V}$) et permet de mesurer sous illumination une V_{oc} de 0.73 V et une J_{sc} de 2.53 mA cm^{-2} . Combiné avec une faible valeur de FF (25%), ces valeurs conduisent à un rendement de conversion de 0.48%. Généralement, de faibles valeurs de FF peuvent être attribuées à une résistance série trop élevée. ($R_s > 50 \Omega \text{ cm}^2$) ou à une résistance parallèle trop faible ($R_p < 500 \Omega \text{ cm}^2$).¹⁸⁻²¹ Dans le cas présent, les R_s de $104 \Omega \text{ cm}^2$ et R_p de 417Ω calculée respectivement autour de V_{oc} et J_{sc} de la caractéristique J - V sous éclaircissement AM1.5 sont en accord avec cette faible valeur de FF . Enfin, la caractéristique électrique de la cellule à base du composé **3** indique une R_s de $500 \Omega \text{ cm}^2$ sous obscurité et fait apparaître un point d'inflexion sous illumination qui limite la collecte et le transport des charges. Toutefois, un photocourant de 3.49 mA cm^{-2} et un rendement de conversion de 0.54 % ont été obtenus (Tableau 4.2).

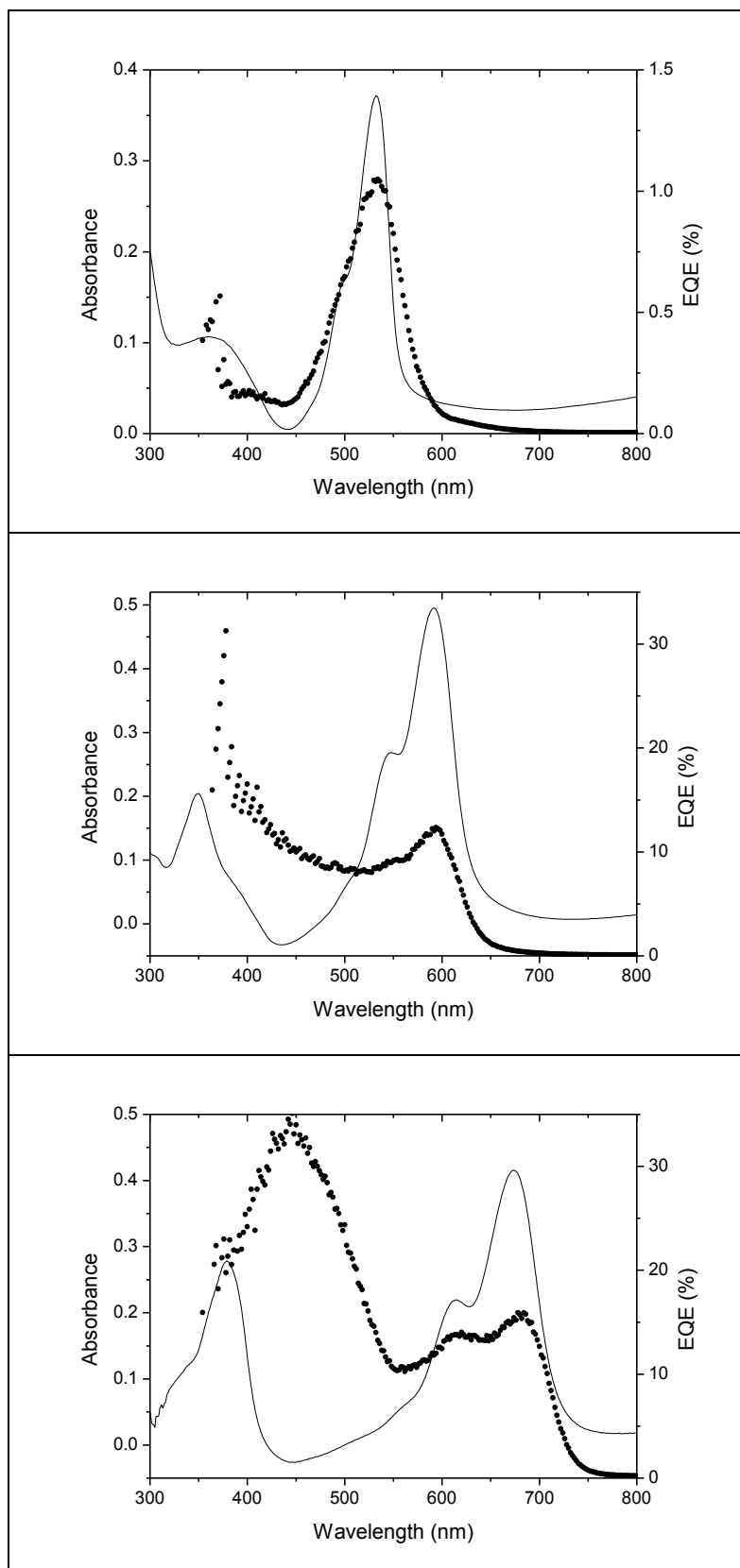


Fig.4. 5. De haut en bas : spectres d'absorption de films 1, 2, 3 (trait plein) et EQE (pointillés) des meilleurs dispositifs ITO/PEDOT/(1, 2, 3)/C₆₀/Al

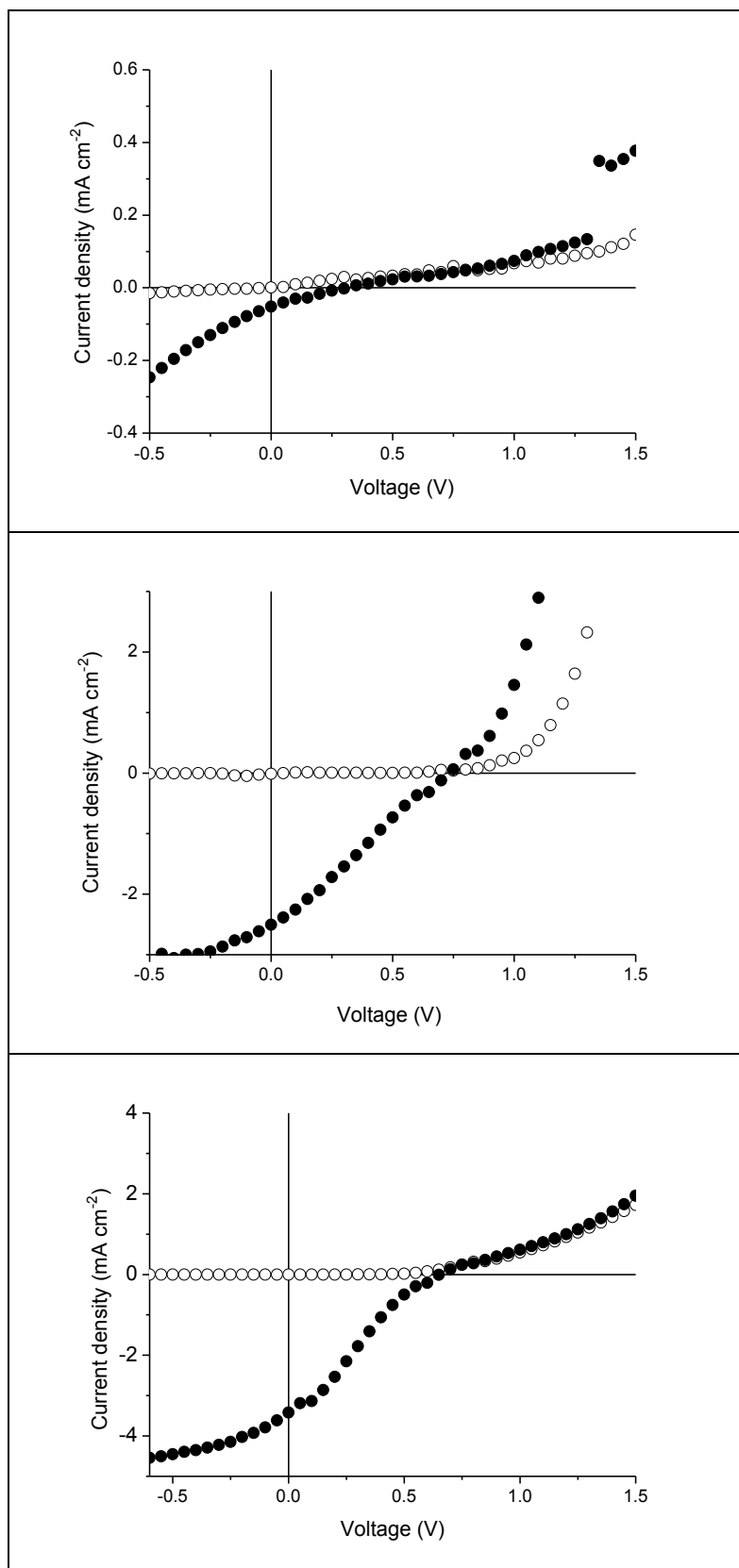


Fig.4. 6. Caractéristiques J - V sous condition AM1.5 à 100mw cm^{-2} des meilleures cellules ITO/PEDOT/(1, 2, 3)/C60/Al. De haut en bas : 1, 2, 3

Tableau 4. 2. Caractéristiques photovoltaïques des cellules bicouches à base des composés **1**, **2**, **3** et C₆₀ sous illumination standard AM1.5 (100 mW cm⁻²).

Compd	Conditions de dépôt rpm (s)	DO Donneur @ λ _{max}	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1	800 (60)	0.35	0.05	0.34	22	0.003
2	900 (60)	0.55	1.49	0.77	14	0.16
2	1000 (60)	0.50	2.53	0.73	25	0.48
2	1100 (60)	0.43	2.5	0.80	16	0.33
3	900 (60)	0.60	1.91	0.67	17	0.21
3	1000 (60)	0.50	3.49	0.64	24	0.54
3	1100 (60)	0.40	3.32	0.64	22	0.46

Ces résultats préliminaires suggèrent que les composés **2** et **3** ont un réel potentiel pour la conversion photovoltaïque en dépit de leur étroite fenêtre d'absorption.

Une seconde série de cellules de type BHJ a été réalisée à partir de solutions de chloroforme contenant les mélanges **2**/PC₆₁BM et **3**/PC₆₁BM avec un ratio massique donneur-accepteur 1 :2 (4 et 8 mg mL⁻¹). Ces solutions ont ensuite été déposées à la tournette (800rpm-60s) sur des substrats ITO (20 Ω /□) recouverts de 40 nm de PEDOT-PSS (Baytron PH 500). Le dépôt goutte à goutte (5 gouttes au total) pendant la phase d'accélération produit des films minces et homogènes.

La figure 4.7 présente les réponses spectrales des cellules à base de **2**/PC₆₁BM (haut) et **3**/PC₆₁BM (bas) sous irradiation monochromatique. Dans les deux cas, les spectres EQE sont superposables avec les spectres d'absorption correspondants. Le spectre d'action du système **2**/PC₆₁BM montre un premier pic de 27% vers 450 nm attribuable à la première bande d'absorption du composé **2** avec une contribution du PC₆₁BM, suivi d'une autre bande plus intense de 45% à 570 nm. Le spectre EQE mesuré sur les cellules à base du système **3**/PC₆₁BM révèle un intense premier pic de 40% à 400 nm et un second de 32% vers 680 nm correspondant à la bande d'absorption maximale. Pour les deux donneurs, la largeur spectrale de la bande EQE active est limitée à 145 nm, en accord avec leur étroite bande d'absorption.

La figure 4.8 compare les caractéristiques J/V des cellules. Dans l'obscurité la cellule à base du composé **2** présente un ratio de rectification de 70 à ± 1.5V avec des résistances série *R_s* (33 Ω cm²) et parallèle *R_p* (2500 Ω cm²) relativement correctes. Sous éclairage solaire simulé la cellule fournit une *J_{sc}* de 4.43 mA cm⁻² et une *V_{oc}* de 0.80 V conduisant à un rendement de 1.17%. La faible valeur du *FF* représente la principale limite au rendement de conversion et est attribuable à la faible résistance parallèle *R_p* (255 Ω cm²) sous éclairage qui traduit des problèmes de transport de charges au sein de la couche ce qui limite l'épaisseur maximum et donc la quantité de photons absorbés (DO~0.35). En effet, une faible augmentation de l'épaisseur (DO~0.45) fait chuter considérablement le *PCE* (Tableau 4.3). Des essais de traitements thermiques post-fabrication (70-100°C, 5-10 minutes) se sont traduits par une dégradation irréversible de l'activité photovoltaïque.

La courbe J - V de la cellule BHJ à base du composé **3** présente un ratio de rectification de 535 à $\pm 1.5V$ et permet de calculer les résistances R_s ($30 \Omega \text{ cm}^2$) et R_p ($8000 \Omega \text{ cm}^2$) sous obscurité. Sous éclaircissement la cellule fournit un J_{sc} de 4.14 mA cm^{-2} , un voltage de 0.75 V et un rendement de photoconversion de 1.34% .²² La plus faible V_{oc} mesurée comparativement à celle du composé **2** est en accord avec le niveau HOMO plus élevé du composé **3** ($-5.56 \text{ vs } -5.69 \text{ eV}$).^{23,24} Par ailleurs, la meilleure valeur du FF par rapport au composé **2** (44%) suggère une meilleure mobilité des trous. Cependant, à l'instar des cellules à base du composé **2**, la faible résistance parallèle R_p ($380 \Omega \text{ cm}^2$) sous éclaircissement demeure un problème majeur que les tentatives de traitement thermique n'ont pas pu améliorer.

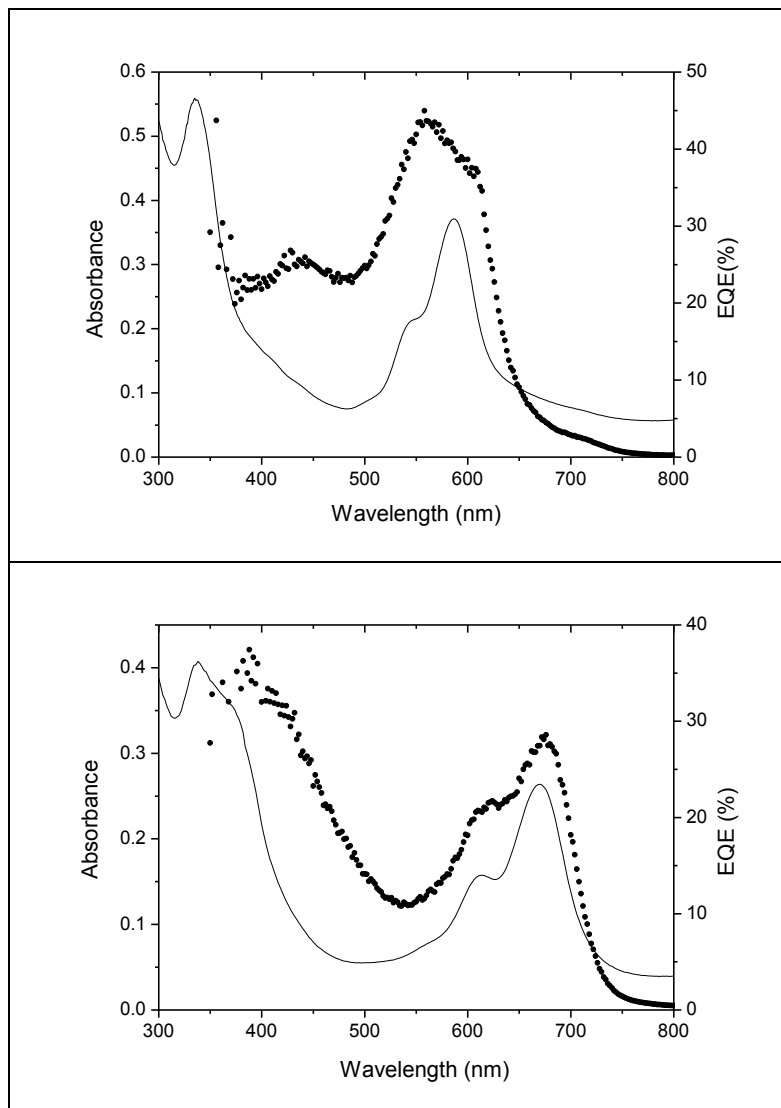


Fig.4. 7. De haut en bas : spectres d'absorption de films **2**/PCBM, **3**/PCBM (trait plein) et spectres EQE des meilleurs dispositifs ITO/PEDOT/(**2**, **3**)/PC₆₁BM /Al (pointillés)

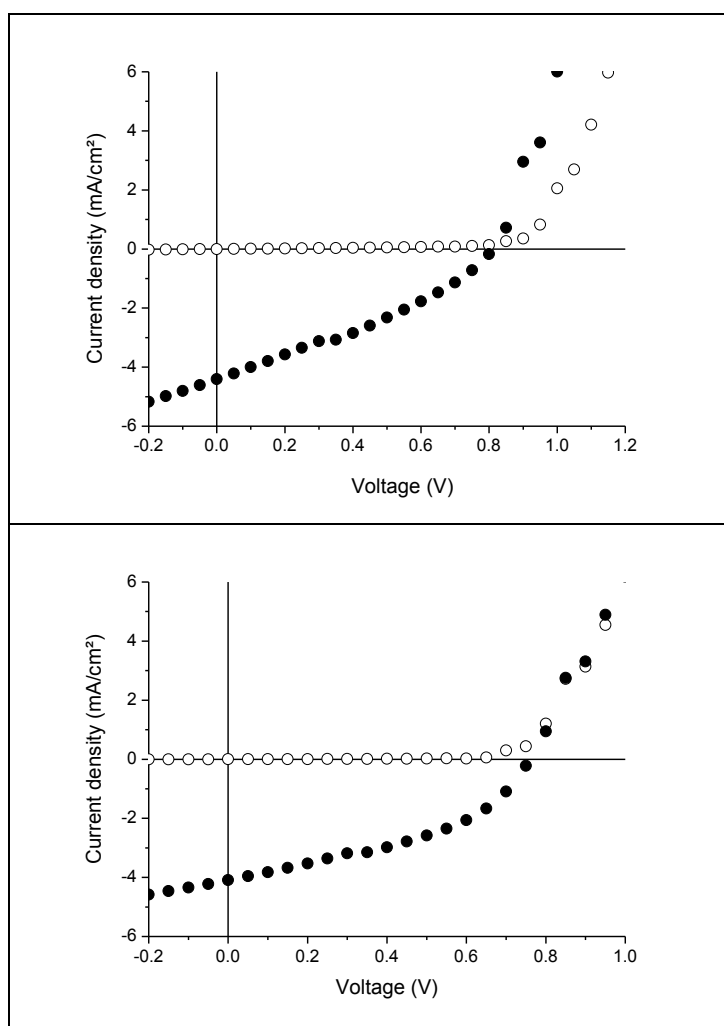


Fig.4. 8. Caractéristiques J vs V sous AM 1.5 100mW cm^{-2} . De haut en bas : 2/PCBM, 3/PCBM

Tableau 4. 3. Caractéristiques photovoltaïques des cellules BHJ à base des composés 2, 3 et PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 (100 mw cm^{-2}).

	DO Donneur @ λ_{max}	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
2/ PC ₆₁ BM	0.35	4.43	0.796	34	1.17
		4.45	0.794	32	1.14
		4.41	0.760	34	1.14
2/ PC ₆₁ BM	0.45	2.79	0.805	25	0.55
		2.38	0.776	24	0.44
		2.24	0.736	26	0.42
3/ PC ₆₁ BM	0.25	4.14	0.753	44	1.34
		4.14	0.778	41	1.32
		3.85	0.770	40	1.17
3/ PC ₆₁ BM	0.35	3.95	0.753	32	0.98
		3.02	0.778	37	0.86
		3.01	0.770	35	0.79

Les essais d'optimisation du ratio massique D/A dans le mélange n'ont pas permis d'améliorer les performances et suggèrent dans les deux cas un optimum de 1:2. Par ailleurs, afin de tenter de comprendre l'origine de la dégradation des performances sous traitement thermique, nous avons étudié les propriétés des films de composé **3** seul et en mélange avec le PCBM. La figure 4.9 montre l'évolution du spectre d'absorption après des recuits successifs de 10 minutes à différentes températures.

Les spectres des deux films montrent une diminution progressive de l'absorbance avec la température. Après 10 mn de recuit à 90°C le ratio absorbance finale sur absorbance initiale est de 0.30 dans le cas du composé **3** seul mais nettement plus élevé 0.65 dans le cas du mélange **3**/PCBM ce qui indique une stabilisation du donneur en présence de PCBM comme déjà observé dans le cas des BHJs à base de polymères conjugués.²⁵

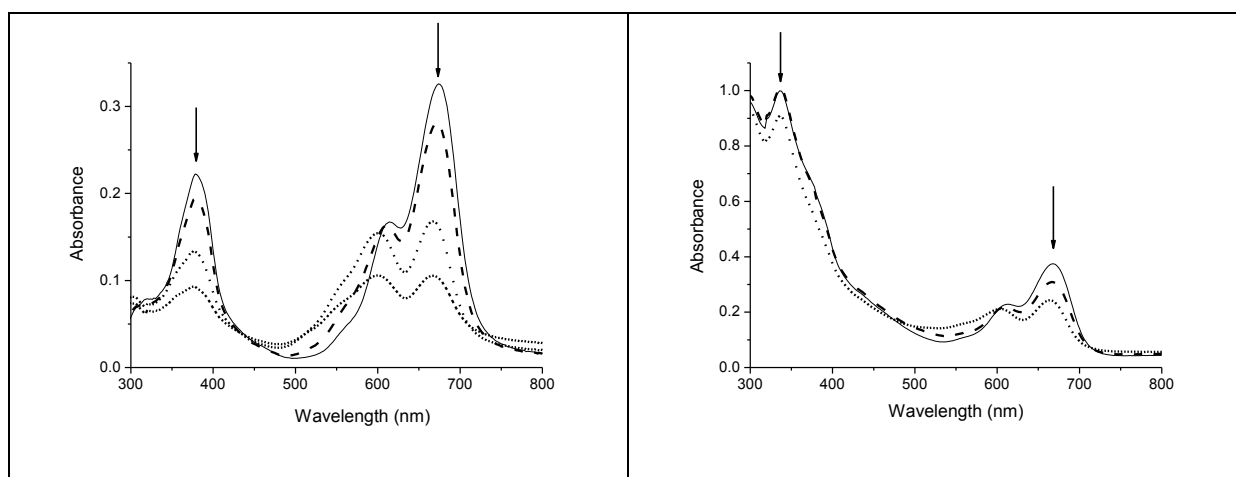


Fig. 4.9. Evolution du spectre d'absorption de films du composé **3** (gauche) et **3**/PCBM (ratio 1 :3) (droite) après 10 minutes de recuit. Spectre initial (trait plein), 50°C (tirets); 70°C (pointillés longs) ; 90°C (pointillés courts)

L'analyse des composés **4-7** en BHJ a été menée en utilisant les paramètres de fabrication qui ont donné les meilleurs résultats avec les prototypes **2** et **3**. Ainsi différentes cellules BHJ ont été réalisées à partir de solutions de chloroforme contenant les mélanges **4**:PC₆₁BM, **5**: PC₆₁BM, **6**: PC₆₁BM et **7**: PC₆₁BM avec le ratio 1 :2 (4 :8 mg mL⁻¹). Les films sont déposés goutte à goutte (5 gouttes au total) pendant la phase d'accélération de l'échantillon sur des substrats ITO (20 Ω/□) recouverts de 40 nm de PEDOT-PSS (Baytron PH 500) avec les paramètres de spin casting suivants : 800rpm-60s, 1050rpm-60s, 1300rpm-60s ou 1500rpm-60s.

Les spectres d'action (EQE) des meilleures cellules à base des systèmes **4**:PC₆₁BM et **5**: PC₆₁BM et (Fig. 4.10) montrent dans les deux cas, une bonne correspondance avec les spectres d'absorption correspondants. Le spectre du système **4**/PC₆₁BM présente un premier pic de ~35% autour de 375 nm attribuable à la première bande d'absorption du composé **4** ainsi qu'à la contribution du PC₆₁BM, suivi d'une autre bande de ~30% à 600 nm tandis que celui des cellules à base du système **5**/PC₆₁BM révèle un intense premier pic de 35% vers 400 nm et un second de 20% vers 700 nm correspondant à la bande d'absorption maximale. Pour les deux donneurs, la largeur spectrale de la bande EQE active demeure étroite en accord avec les spectres d'absorption.

Les courbes J - V sous obscurité des BHJ à base de **4** et **5** (Fig. 4.11) permettent de calculer des résistances série R_s (116 et 38 Ωcm^2) et parallèle R_p (2770 et 3500 Ωcm^2) relativement correctes.

Sous illumination solaire simulée, les cellules à base des systèmes **4**: PC₆₁BM et **5**: PC₆₁BM donnent respectivement des J_{sc} de 3.04 et 3.46 mA cm^{-2} , des V_{oc} de 0.645 et 0.634 V et des FF de 28 et 31%, conduisant à des rendements de conversion énergétique de 0.55 et 0.68%. Bien que les valeurs de V_{oc} soient en accord avec les niveaux HOMO, les rendements demeurent assez faibles à cause, encore une fois, de problèmes de transport de charge évidents sur les caractéristiques J - V sous éclairciment AM1.5 (pente prononcée de la caractéristique autour de J_{sc}). En particulier, les très faibles valeurs des résistances parallèles (R_p de 288 $\Omega\text{ cm}^2$ et 313 $\Omega\text{ cm}^2$ respectivement) sous illumination limitent grandement les FF et J_{sc} . Le tableau 4.4 récapitule l'ensemble des résultats obtenus avec les composés **4** et **5**.

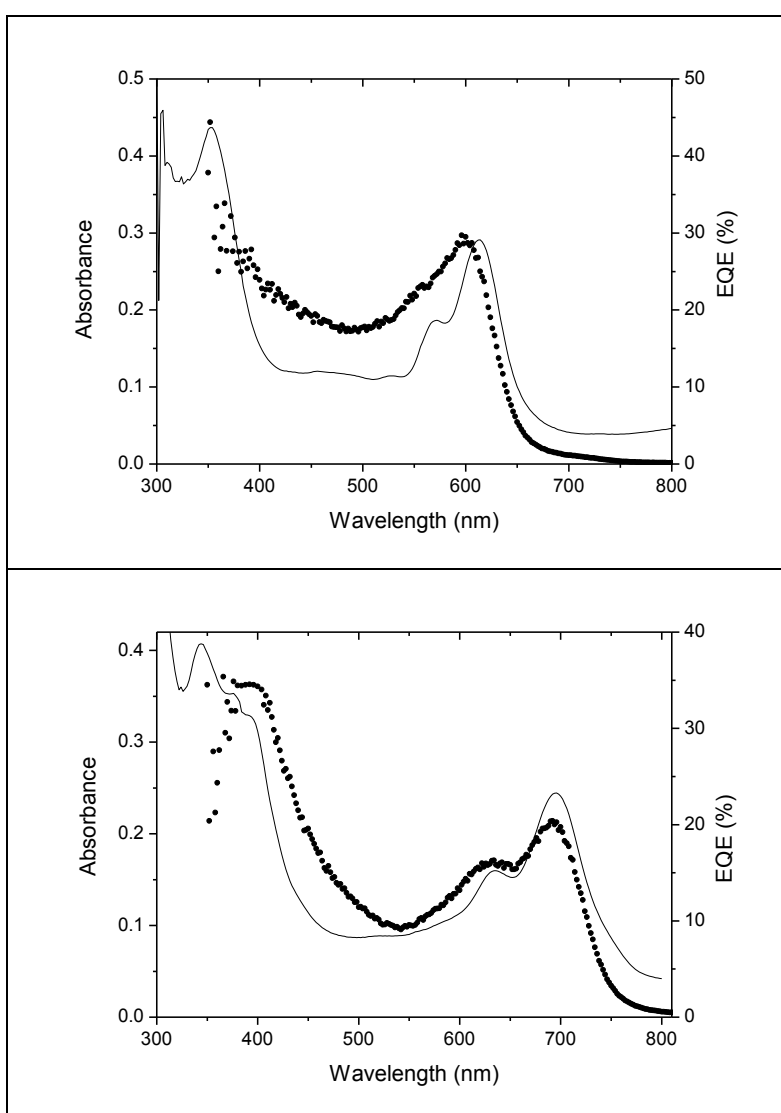


Fig.4. 10: Spectres d'absorption et EQE des meilleures cellules à base de **4**/PCBM (haut) et **5**/PCBM (bas)

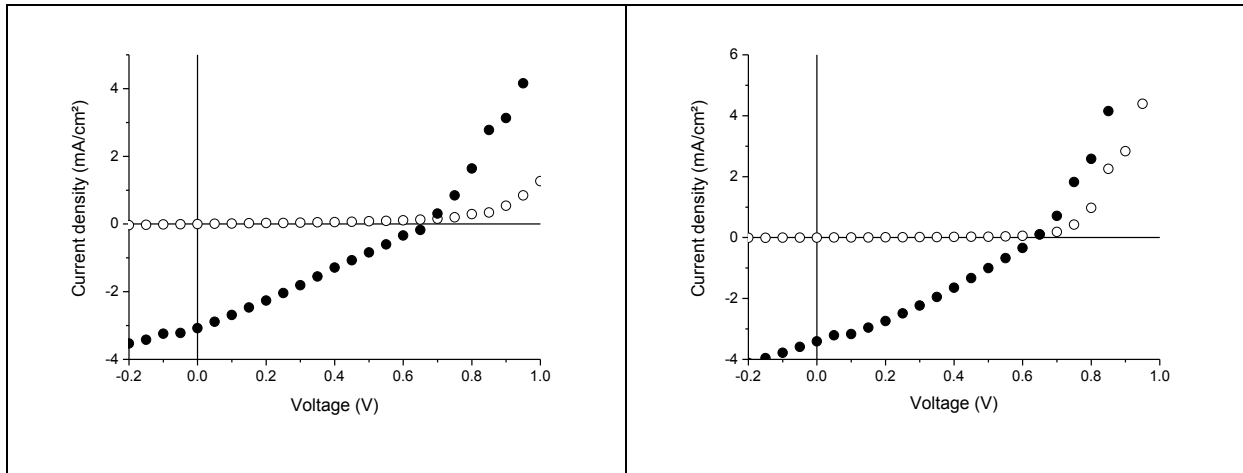


Fig.4. 11. Caractéristiques J - V dans le noir et sous lumière AM1.5 (100mW cm^{-2}) de cellules BHJ **4**/PCBM (gauche) et **5**/PCBM (droite)

Tableau 4. 4. Tableau récapitulatif des résultats photovoltaïques des BHJ **4**/PC₆₁BM et **5**/PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 100mW/cm^2

	Paramètres de dépôt rpm (s)	DO Donneur @ λ_{max}	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
4 /PC ₆₁ BM	800 (60)	0.30	3.04	0.645	28	0.55
4 /PC ₆₁ BM	1050 (60)	0.25	2.90	0.428	29	0.40
5 /PC ₆₁ BM	800 (60)	0.25	2.78	0.643	26	0.46
5 /PC ₆₁ BM	1050 (60)	0.20	3.46	0.634	31	0.68

La figure 4.12 présente les spectres d'absorption des films à base **6**/PCBM (gauche) et **7**/PCBM (droite) réalisés à la tournette selon les conditions utilisées pour les composés **2** et **3**. Ces cellules ont donné des valeurs de J_{sc} de 1.57 et 0.70 mA cm^{-2} respectivement. Les V_{oc} obtenues sont beaucoup plus faibles que pour les composés précédents et assez mal corrélées aux potentiels d'oxydation des donneurs. Ces faibles voltages combinés à des FF qui restent médiocres conduisent à des valeurs d'efficacité (PCE) de 0.12 et 0.07% .

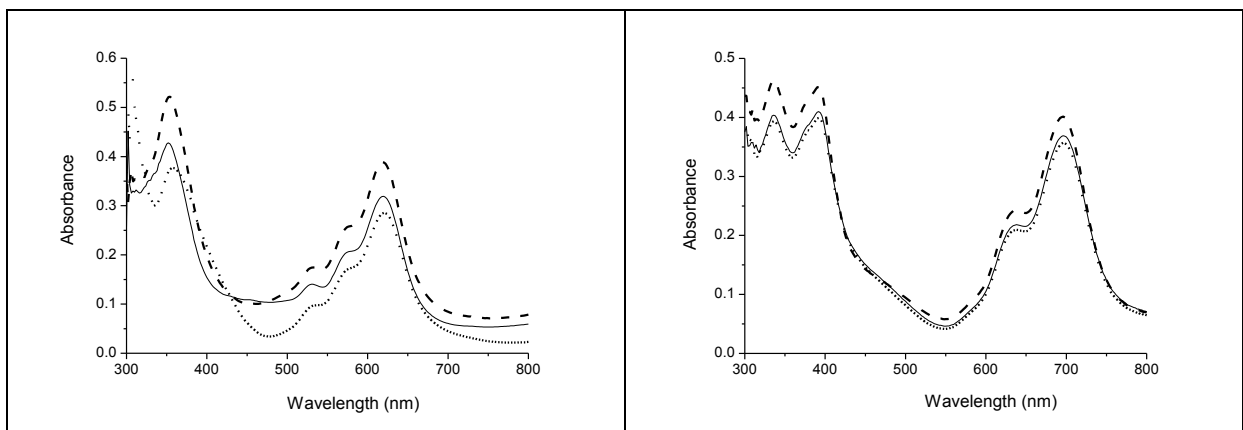


Fig.4. 12 : Spectres UV-Vis de films de **6**/PCBM (gauche) déposés à 800 RPM (tirets), 1300 RPM (trait plein), 1500 RPM (pointillés); et de **7**/PCBM (droite) déposés à 800 RPM (tirets), 1050 RPM (trait plein), et 1500 RPM (pointillés)

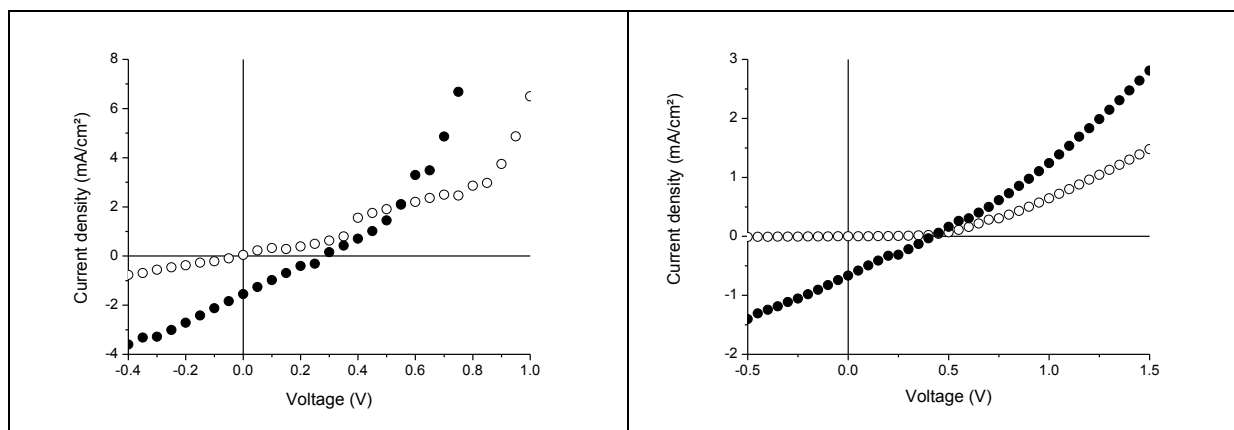

Fig.4. 13 . Caractéristiques J/V des cellules à base de **6**/PCBM (gauche) et **7**/PCBM (droite)

Tableau 4. 5. Tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques sans traitement thermique

	Paramètres de dépôt rpm (s)	DO @ λ_{\max} donneur	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
6 / PC ₆₁ BM	800 (60)	0.38	0.70	0.263	28	0.05
6 / PC ₆₁ BM	1300 (60)	0.32	1.42	0.300	27	0.11
6 / PC ₆₁ BM	1500 (60)	0.28	1.57	0.279	27	0.12
7 / PC ₆₁ BM	800 (60)	0.40	0.28	0.433	21	0.02
7 / PC ₆₁ BM	1300 (60)	0.37	0.40	0.385	19	0.03
7 / PC ₆₁ BM	1500 (60)	0.34	0.70	0.420	25	0.07

Cependant, la comparaison avec les résultats obtenus avec les composés **2 à 5** montre que le remplacement des substituants acétyléniques sur le bore par des atomes de fluor conduit à une forte diminution des performances photovoltaïques des cellules. On note en particulier la densité de courant deux fois plus faible obtenue avec la molécule **7** par rapport au composé **6** (0.70 vs 1.57 mA cm⁻²). Comme le montrent les données électrochimiques du Tableau 4.1 et le schéma 4.14 ci-dessous, le niveau LUMO des composés **6** et **7** est nettement plus bas que celui des molécules précédentes ce qui réduit fortement la différence d'énergie avec le niveau LUMO du PC₆₁BM (-4.20 eV).¹⁷ Cette différence passe ainsi à 0.28 et 0.19 eV pour les donneurs **6** et **7**. Cette valeur est nettement inférieure aux 0.30 eV généralement considérés comme un minimum pour obtenir une bonne efficacité de dissociation des excitons à l'interface donneur/PCBM.^{17,26,27}

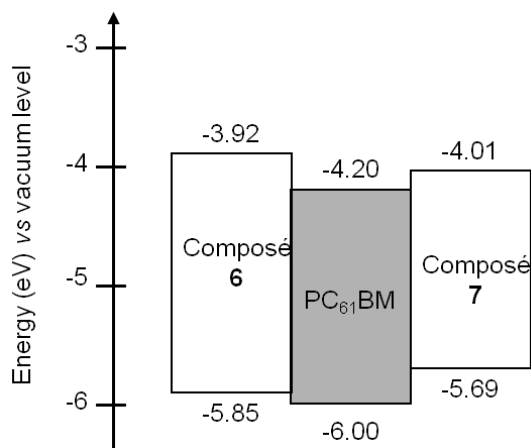


Fig.4. 14 . Comparaison des niveaux électroniques des composés **6** et **7** avec ceux du PC₆₁BM¹⁷

Les cellules BHJ à base des donneurs **8** et **9** ont été réalisées à partir de solutions de chloroforme contenant les mélanges **8**/PCBM et **9**/PCBM selon le ratio massique 1 :2 (4 et 8 mg mL⁻¹). Les films sont déposés à la tournette (5 gouttes pendant la phase d'accélération de l'échantillon) sous différentes conditions (800rpm-60s, 1300rpm-60s et 2000rpm-60s) sur des substrats ITO (20 Ω/□) préalablement traités avec 40 nm de PEDOT-PSS (Baytron PH 500).

La figure 4.15 montre les spectres d'absorption UV-Vis des films **8**:PC₆₁BM et **9**: PC₆₁BM déposés à 1300 rpm.

Les courbes *J-V* sous obscurité de la figure 4.16 permettent de calculer les ratios de rectification (313 et 222 à ± 1.5V) ainsi que les résistances série *R_s* (65 et 45 Ω cm²) et parallèle *R_p* (10.3 et 304 kΩcm²) pour les BHJ à base de **8** et **9** respectivement.

Après caractérisation sous illumination solaire simulée AM1.5 (100mW cm⁻²), les meilleures cellules donnent respectivement des *J_{sc}* de 2.22 et 2.19mA cm⁻², des *V_{oc}* de 0.58 et 0.52 V bien corrélées avec les potentiels d'oxydation des molécules (Tableau 4.1) et des *FF* de 25 et 41% correspondant à des rendements de conversion énergétique (*PCE*) de 0.32 et 0.45%. Le *FF* nettement plus grand observé pour le donneur **9** pourrait être lié à une plus grande mobilité des trous due à l'effet donneur des groupes methoxy. Toutefois des mesures de mobilité sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Dans les deux cas, les résistances séries *R_s* évaluées sous illumination et obscurité sont relativement proches (70 et 48 Ω cm² sous illumination vs 65 et 45 Ω cm² sous obscurité) tandis que les *R_p* se dégradent fortement sous lumière blanche par rapport à leurs valeurs dans l'obscurité (304 et 417 Ω cm² sous illumination vs 10.3 et 304 kΩ cm² sous obscurité).

Le tableau 4.6 reprend l'ensemble des résultats photovoltaïques des cellules réalisées sous différentes conditions de dépôt.

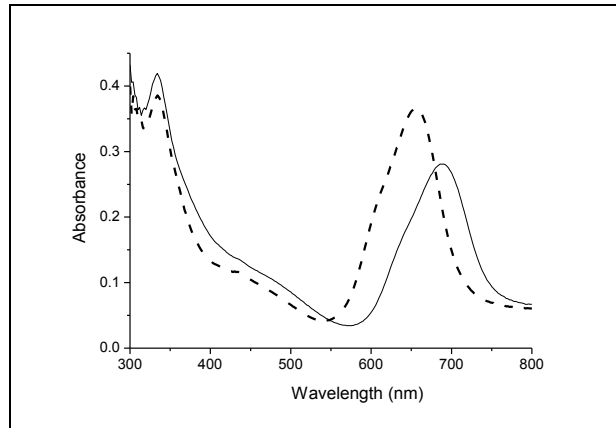


Fig.4. 15 : Spectres d'absorption UV Vis de films déposés à 1300rpm-60s. Pointillés : 8/PCBM; trait plein : 9/PCBM

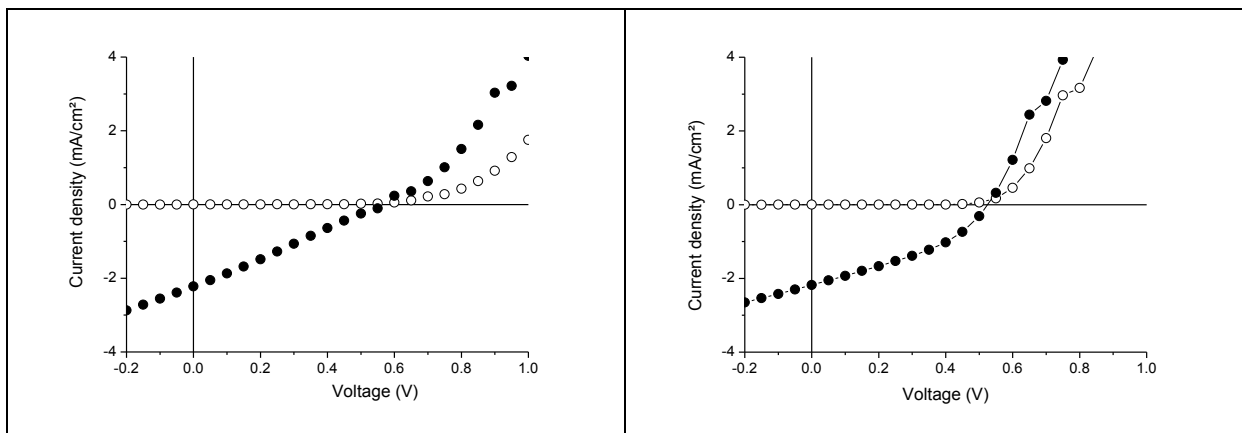


Fig.4. 16 : Caractéristiques J-V des cellules BHJ à base de 8/PCBM (gauche) et 9/PCBM (droite)

Tableau 4. 6. Résultats photovoltaïques des cellules BHJ à base de 8/ PC₆₁BM et 9/ PC₆₁BM sous illumination standard AM1.5 100mW/cm²

	Paramètres de dépôt rpm (s)	DO @ λ_{max} donneur	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
8/PC ₆₁ BM	800rpm (60)	0.45	2.21	0.580	23	0.29
			2.17	0.483	27	0.28
8/PC ₆₁ BM	1300 (60)	0.35	2.22	0.579	25	0.32
			2.26	0.571	24	0.31
8/PC ₆₁ BM	2000rpm (60)	0.30	1.29	0.530	20	0.13
			0.64	0.495	18	0.06
9/ PC ₆₁ BM	1300rpm (60)	0.30	2.19	0.515	41	0.45
			2.15	0.516	40	0.44
9/ PC ₆₁ BM	2000rpm (60)	0.25	1.98	0.527	40	0.41
			2.17	0.519	38	0.43

En résumé, les donneurs BODIPYs comportant des groupements condensés n'ont pas conduit à de meilleures performances malgré une réduction conséquente du gap optique. Dans les deux cas, les cellules délivrent très peu de courant et les résistances parallèles R_p se dégradent sous illumination révélant ainsi des propriétés de transport insuffisantes pour évacuer les charges vers leurs électrodes respectives.

4.3 Cellules solaires organiques à base de donneurs multiples

La fonctionnalisation des BODIPYs par des groupes donneurs étendus comme les thiénylène vinylènes, le renforcement du caractère accepteur du bore central par des fluors électronégatifs ou encore la fusion de groupes phényles avec les hétérocycles centraux permettent de déplacer le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et de réduire le gap optique sans toutefois permettre d'améliorer les performances photovoltaïques des dispositifs.

A l'évidence, seuls les composés **2** et **3** qui ont permis de dépasser les 1% de rendement semblent les plus prometteurs dans la série étudiée. L'examen des spectres optiques de ces composés et de leur niveau d'énergie montre que d'une part chacun d'entre eux est capable de donner lieu à un transfert d'électron photoinduit vers le PCBM mais que d'autre part leurs spectres absorption sont complémentaires et permettent de couvrir efficacement la région 500-700 nm (Fig. 4.17).

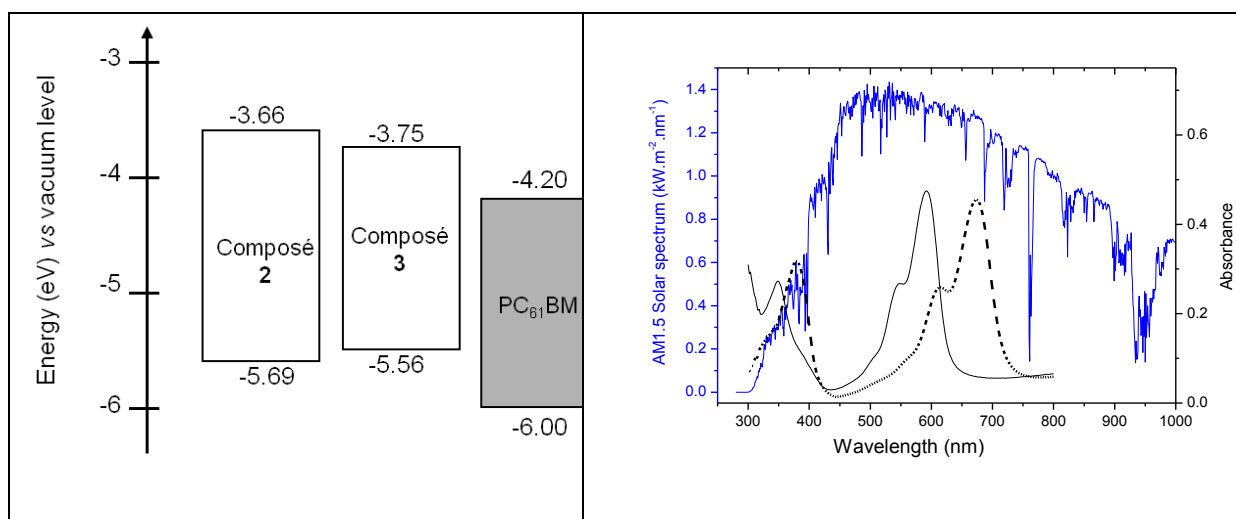


Fig.4. 17. (Gauche) niveaux d'énergie des composés **2** et **3** et du PCBM. (Droite) Spectre solaire AM1.5 (bleu) ; spectres d'absorption de films des composés **2** (trait plein) et **3** (tirets) sur du verre

Ces caractéristiques permettent d'envisager d'utiliser ensemble ces deux molécules dans la perspective de réaliser des cellules BHJ à donneurs multiples en vue d'améliorer l'absorption du rayonnement solaire et donc les performances PV. Toutefois, avant de tester cette approche, nous avons étudié la possibilité d'une dissociation des excitons à l'interface des deux donneurs.

A cet effet, les propriétés optiques des composés **2** et **3** seuls puis en mélange ont été analysées par spectroscopie d'absorption UV visible et d'émission de fluorescence. La figure 4.18 montre les spectres d'absorption et d'émission des composés **2** et **3** dans le dichlorométhane. Chaque spectre d'émission est obtenu en excitant au maximum d'absorption c'est à dire à 570 nm pour le composé **2** et 645 nm pour composé **3**. Dans les deux cas, des intensités d'émission élevées sont obtenues en accord avec les caractéristiques optiques du tableau 4.1.

Le spectre d'absorption du mélange des donneurs **2** et **3** en solution correspond à la superposition des pics de chaque composé. Les spectres d'émission, du mélange obtenus après excitation successivement à 570nm (**2**, Fig 4.19, gauche) et 645nm (**3**, Fig 4.19 droite), montrent que dans les deux cas les pics d'émission de chaque molécule sont toujours observés. Cette absence d'extinction

de la fluorescence d'un donneur par l'autre suggère que dans le solide, la dissociation des excitons à l'interface entre les deux donneurs ne devrait pas se produire.

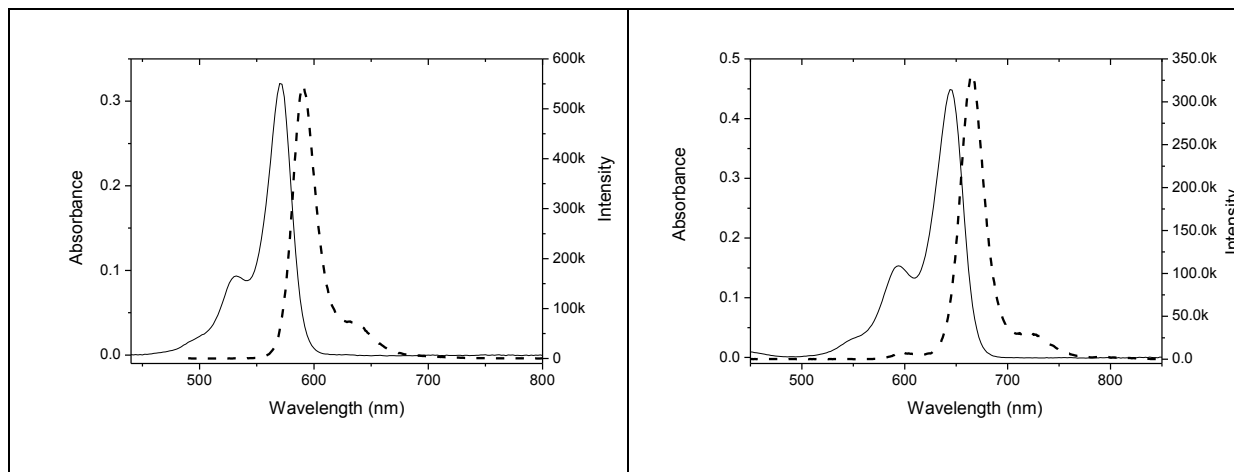


Fig.4. 18. Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) en solution dans CH_2Cl_2 des composés **2** (gauche) et **3** (droite). Excitation à 570 nm (gauche) et 645nm (droite)

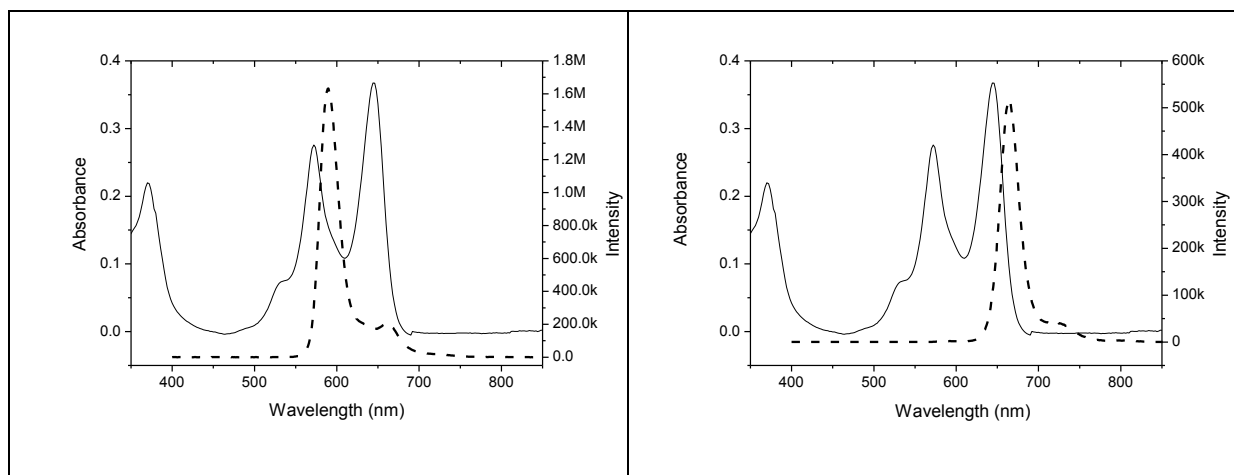


Fig. 4. 19 Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) en solution dans CH_2Cl_2 du mélange de composés **2** et **3**. Excitation à 570 nm (gauche) et 645nm (droite)

Afin de confirmer ces résultats, nous avons poursuivi l'analyse du mélange de ces deux donneurs dans des cellules de type bicouche en utilisant le C_{60} comme accepteur. Les cellules sont fabriquées selon la structure ITO/PEDOT-PSS/(**2** : **3**)/ C_{60} /Al, et le mélange **2** : **3** (ratio 1:1) est déposé à la tournette à partir d'une solution de chloroforme contenant 4mg mL^{-1} de donneurs ($2+2\text{mg mL}^{-1}$). La concentration relative a été abaissée afin de travailler avec une concentration comparable à celle utilisée pour les bicouches à un composant donneur. Une couche de 25nm de C_{60} a été déposée par évaporation thermique sous vide suivie de 100nm d'aluminium.

La figure 4.20 regroupe les réponses spectrales et électriques de la meilleure cellule réalisée à 1200 rpm pendant 60s. Le spectre d'absorption montre un élargissement de la fenêtre spectrale tandis que le spectre EQE confirme la contribution coopérative de chacun des donneurs dans la génération du photocourant. Ainsi, un premier pic de 20% dans la région 350-475nm est attribuable au C_{60} et aux premières bandes d'absorption des chromophores, un deuxième pic de 15% à 600nm

correspond principalement à la contribution du composé **2** et enfin un troisième pic de 10% à 675 nm à celle du composé **3**.

La figure 4.20 (droite) montre les caractéristiques électriques (J - V) de la meilleure cellule. Sous éclairement AM1.5, la cellule délivre un photocourant de 2.84 mA cm^{-2} et un photovoltage de 0.83 V. Combiné avec un facteur de forme de 27%, ces paramètres conduisent à un rendement de conversion de 0.50%. L'apparition d'un point d'inflexion dans la courbe sous illumination traduit des problèmes à l'interface métal/couche active organique engendrant ainsi de faibles valeurs de FF .

Les cellules ont aussi été étudiées avec différentes épaisseurs en jouant sur les vitesses de dépôt des donneurs à la tournette (Tableau 4.7). La diminution de J_{sc} et de PCE observée est en accord avec la diminution de l'épaisseur de la couche active à forte vitesse de rotation.

Ces résultats confirment la possibilité de réaliser des cellules associant les deux donneurs, mais les rendements obtenus restent comparables à ceux obtenus avec les cellules à un seul donneur et ne permettent donc pas de démontrer un avantage à concevoir des cellules multi-donneurs en bicouche.

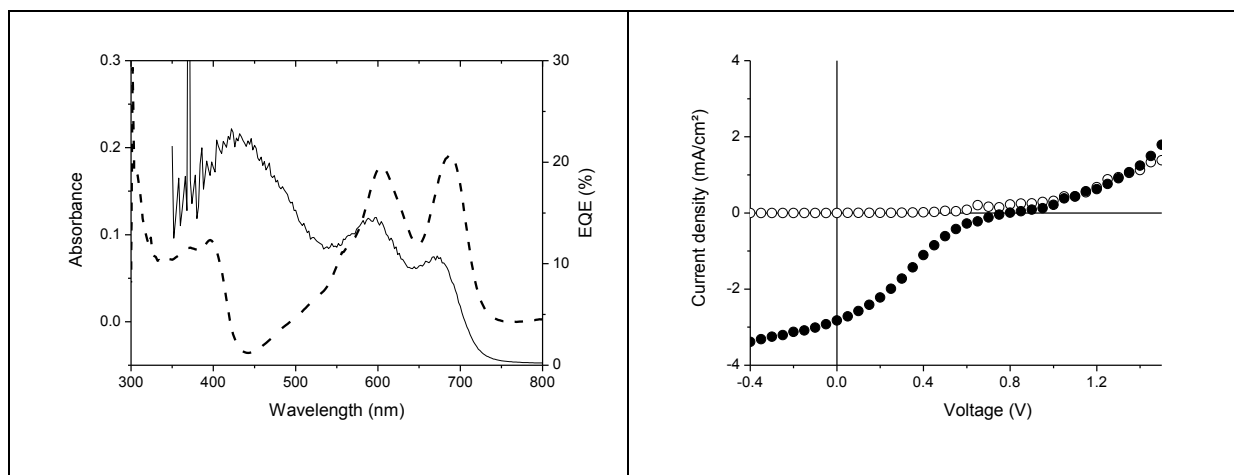


Fig.4. 20. (Gauche) Spectres Absorption de film **2 :3** (tirets) et EQE (trait plein) de la meilleure cellule. Droite : Caractéristiques courant vs tension de la meilleure cellule bicouche à donneurs multiples sous AM1.5 (100 mW/cm^2)

Tableau 4. 7. Effet des conditions de dépôt sur les performances PV des cellules bicouches à base de deux donneurs **2** et **3**, et C_{60} comme accepteur sous éclairement AM1.5 à 100 mW cm^{-2}

Compd	Conditions de dépôt rpm (s)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
2:3	1050rpm-60s	2.83	0.671	27	0.51
		2.89	0.721	22	0.45
2:3	1200rpm-60s	2.84	0.826	21	0.50
		2.75	0.811	21	0.46
2:3	1300rpm-60s	1.90	0.773	15	0.22
		1.91	0.543	19	0.19

Nous avons poursuivi l'analyse du mélange des deux donneurs dans des cellules BHJ en utilisant le PC₆₁BM comme accepteur. Malgré les avantages apparents de cette architecture, l'augmentation du nombre de matériaux composant la couche active complique les paramètres à étudier. Ainsi, la concentration relative des matériaux donneurs entre eux et avec le PCBM ainsi que l'épaisseur totale du film actif exigent une attention particulière.

Les cellules BHJ ont été réalisées en déposant à la tournette une solution de chloroforme contenant les composés **2**, **3** et le PCBM. Afin de simplifier les choses, nous avons fixé les concentrations du mélange de donneur (1 :1 ratio) et varié exclusivement celle du PCBM. De plus, tenant compte des résultats obtenus sur les BHJ individuelles et des problèmes de transport inhérents à ces matériaux donneurs, nous avons abaissé leur concentration ($2\text{mg mL}^{-1}+2\text{mg mL}^{-1}$) pour ne pas augmenter considérablement la résistance série.

Cette optimisation a conduit aux meilleurs paramètres suivants : ratio 1:1:4 soit $(2 + 2) + 8\text{ mg mL}^{-1}$ (correspondant à 67% de PCBM) et une épaisseur de 96 nm (déterminée au profilomètre) correspondant à une densité optique de 0.30 au maximum d'absorption.

La figure 4.21 rassemble les réponses spectrales et électriques de la meilleure cellule réalisée à 800 rpm pendant 60s. Le spectre *EQE* se superpose bien au spectre d'absorption et présente les bandes relatives à chacun des donneurs. Un premier pic de 25% à 450 nm est observé et peut être attribué au C₆₀ et aux premières bandes d'absorption des donneurs. Un maximum de 37% à 580 nm correspondant au donneur **2** est observé suivi d'un troisième pic de 32% à 675 nm correspondant au donneur **3**.

La figure 4.21 (droite) montre les caractéristiques électriques (*J-V*) de la meilleure cellule à base de **2**, **3** et PCBM. Un ratio de rectification d'environ 200 à $\pm 1.5\text{V}$ est obtenu dans le noir. Sous éclairage AM1.5 d'intensité 100mW cm^{-2} , cette cellule délivre une *Jsc* de 4.70 mA cm^{-2} (en moyenne $4.45 \pm 0.24\text{ mA cm}^{-2}$) et une *Voc* de 0.87 V (en moyenne $0.86 \pm 0.01\text{ V}$). Combiné à un *FF* de 42% (en moyenne $40.5 \pm 1.50\%$), ces résultats conduisent à un rendement de conversion de 1.70% (en moyenne $1.54 \pm 0.15\%$), pour une épaisseur de couche active de $96 \pm 2\text{ nm}$.²⁸

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur les BHJ à base d'un seul donneur **2** ou **3** montre qu'en plus des augmentations de *Jsc* et *PCE* attendues au vu des spectres *EQE*, la meilleure cellule multi-donneur présente une *Voc* supérieure de 70 mV à la plus élevée obtenue avec un seul donneur.

Le tableau 4.8 résume les effets de la variation de l'épaisseur et donc de la densité optique (obtenues en variant la vitesse de rotation de la tournette) et de la concentration massique de PCBM sur les paramètres photovoltaïques des cellules multi-donneurs.

On observe une augmentation de *Jsc* et de *FF* avec la concentration de PCBM alors que la *Voc* reste invariante. Le *PCE* qui dépend par conséquent de la variation de *Jsc* et *FF*, atteint un maximum pour 75% de PCBM et diminue ensuite.

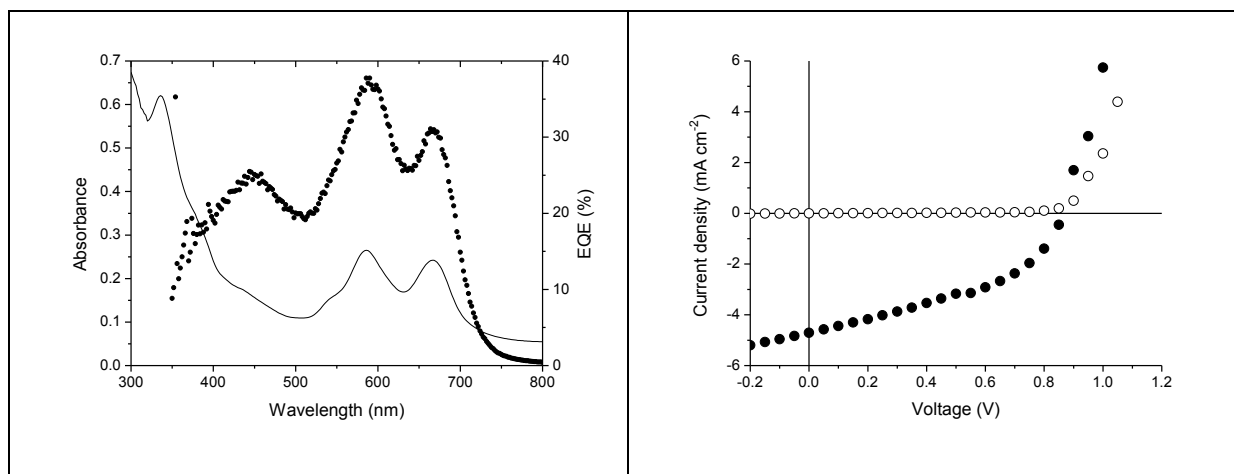


Fig.4. 21. Caractérisations spectrales (gauche) et électriques (droite) sous éclaircment AM1.5 100mW cm⁻² de la meilleure cellule BHJ ITO/(2 :3) :PC₆₁BM/Al réalisée dans le chloroforme ; ratio 1 :1 :4 , dépôt à 800rpm-60s

Tableau 4. 8. Influence des conditions de dépôt et de la concentration massique de PCBM sur les paramètres PV (Valeurs moyennes) des BHJ à base du mélange des donneurs 2 :3 réalisées dans du chloroforme (Conditions d'illumination AM1.5 100mW cm⁻²).

PCBM (wt %)	Conditions de dépôt rpm (s)	<i>J</i> _{sc} (mA.cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} (V)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)
50	800rpm-60s	1.80	0.79	23.50	0.33
50	1050rpm-60s	1.58	0.79	23.00	0.29
67	800rpm-60s	4.45	0.86	40.5 0	1.54
67	1050rpm-60s	3.54	0.80	43.00	1.2
75	900rpm-60s	4.61	0.75	41.00	1.40
75	1000rpm-60s	4.66	0.75	40.17	1.40
75	1100rpm-60s	4.39	0.75	41.00	1.35

Beaucoup d'études ont mis en évidence l'influence de la nature du solvant sur la morphologie de la couche active de cellules BHJ.^{26,29} En particulier, les solvants polaires à haut point d'ébullition peuvent mieux dissoudre le PCBM et engendrer une meilleure organisation microscopique des constituants du mélange en raison de leur vitesse d'évaporation lente.

Compte-tenu de la solubilité de nos donneurs BODIPY dans de nombreux solvants organiques, nous avons réalisé des cellules BHJ en utilisant le chlorobenzène comme solvant.

A l'instar des cellules BHJ réalisées dans le chloroforme, les mêmes paramètres ont été optimisés : concentration de PCBM et densité optique de la couche active.

La figure 4.22 rassemble les réponses spectrales et électriques de la meilleure cellule réalisée à 800 rpm pendant 60s avec 67% de PCBM. Le spectre EQE présente une première bande de 60% à 367 nm suivie d'un pic de 42% à 572 nm correspondant au composé **2** et d'un troisième pic de 33% à 667 nm pour le composé **3**. La comparaison avec la meilleure BHJ à base de **2** et **3** réalisée dans le chloroforme révèle une intensification du spectre EQE traduisant ainsi une meilleure photoactivité.

Sous irradiation en lumière blanche de 100mW cm^{-2} , la cellule délivre une J_{sc} de 5.43 mA cm^{-2} une V_{oc} de 0.73 V , un FF de 32% et un rendement de conversion de 1.27%. Comme le montrent les résultats du tableau 4.9 le chlorobenzène permet d'obtenir un meilleur photocourant mais conduit à une dégradation du facteur de forme.

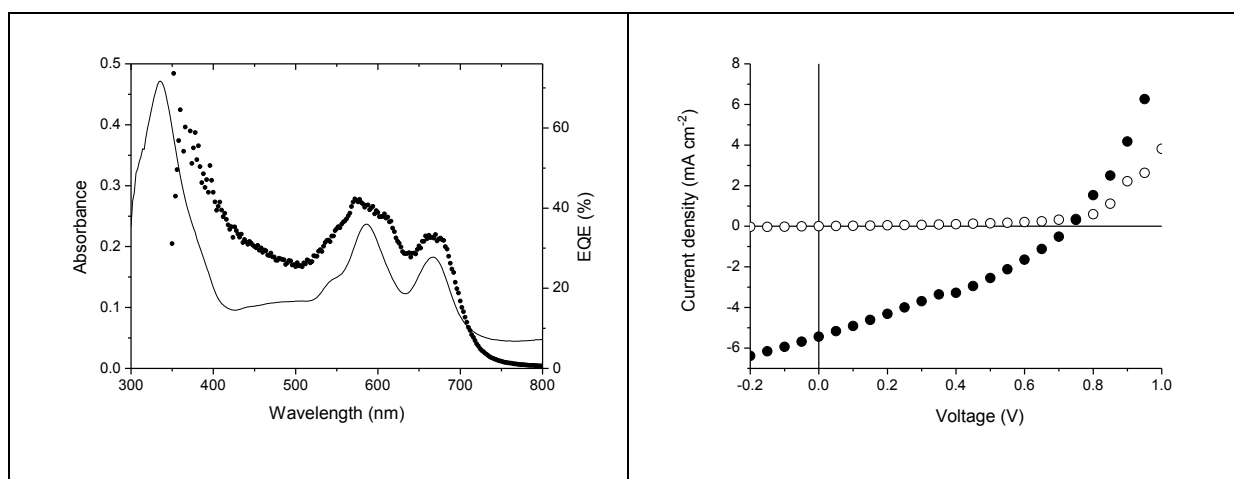


Fig.4. 22 De gauche à droite : caractéristiques spectrales (trait plein : spectre d'absorption ; pointillés : spectre EQE) et électriques (pointillés blancs : obscurité ; pointillés noirs : sous AM1.5 100 mW cm^{-2}) de la meilleure cellule BHJ **2** :**3** :PC₆₁BM (1 :1 :4 ratio) réalisée dans le chlorobenzène à 800rpm-60s

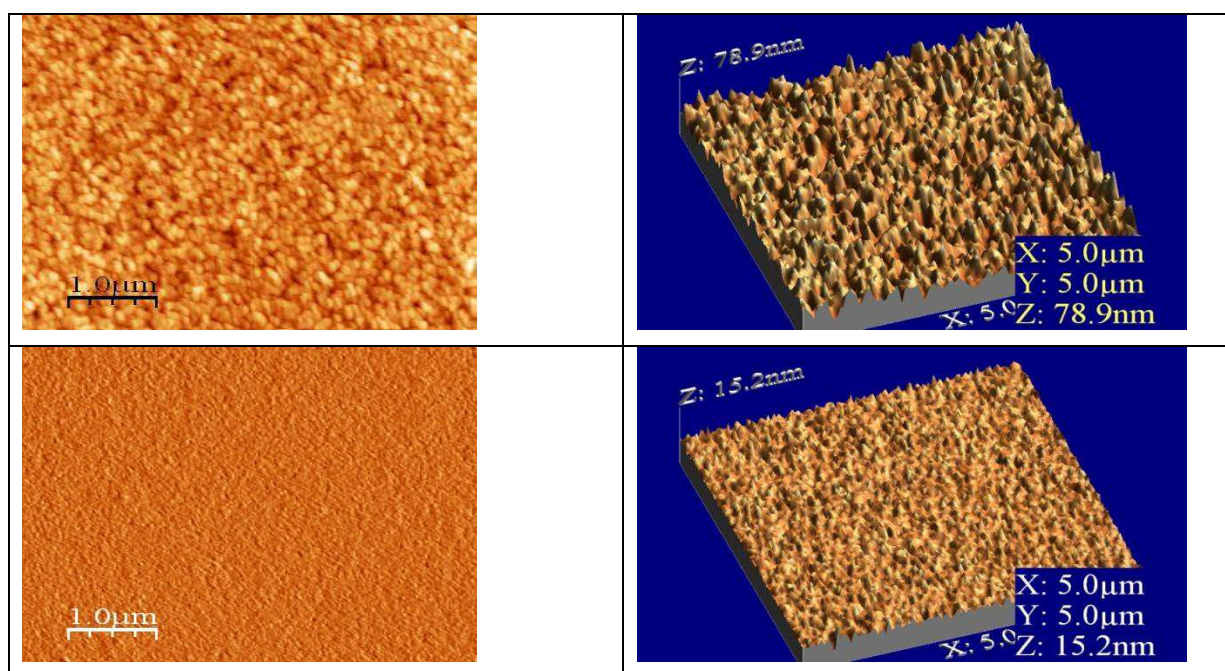
Tableau 4.9. Influence des conditions de dépôt et de la concentration de PCBM sur les paramètres PV (Valeurs moyennes) des cellules BHJ à base des donneurs **2** :**3** réalisées dans du chlorobenzène (Conditions d'illumination AM1.5 100mW cm^{-2}).

PCBM (wt %)	Conditions de dépôt rpm(s)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
50	600rpm-60s	4.11	0.74	32.50	0.99
50	800rpm-60s	3.65	0.66	28.25	0.66
50	1000rpm-60	3.53	0.78	33.50	0.80
67	300rpm-60s	3.38	0.74	31	0.77
67	400rpm-60s	4.23	0.73	32	0.97
67	800rpm-60s	5.33	0.72	31.75	1.21
75	800rpm-60s	3.33	0.61	29	0.59
75	1000rpm-60s	4.07	0.67	31.67	0.85
75	1150rpm-60s	4.44	0.65	31.67	0.90

Tableau 4. 10. Comparaison des meilleurs résultats des cellules BHJ à base des donneurs **2:3** : PC₆₁BM réalisées dans deux solvants différents (chloroforme et chlorobenzène).

PCBM (wt %)	Solvant	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
50	Chloroforme	1.94	0.808	24	0.4
67	"	4.69	0.866	42	1.69
75	"	4.86	0.773	41	1.53
50	Chlorobenzène	4.39	0.781	33	1.10
67	"	5.43	0.733	32	1.26
75	"	4.5	0.677	32	0.95

Afin de compléter ces résultats, les films préparés à partir des deux solvants ont été étudiés par AFM. Pour chaque échantillon, les images ont été collectées sur des sites différents afin d'examiner l'uniformité du film. Les films préparés dans le chlorobenzène présentent une rugosité moyenne RMS de 1.4 nm et apparaissent plus lisses et plus uniformes que ceux préparés dans le chloroforme (RMS de 8.8 nm). Cette différence est probablement due au fait que le PCBM présente une meilleure solubilité dans le chlorobenzène et forme de ce fait des domaines plus petits.


Fig.4. 23 .Images AFM (5μm x 5μm) en mode Tapping des films **2:3**: PCBM (1:1:4 wt ratio) réalisés à partir du chloroforme (haut) et chlorobenzène (bas). Les images ont été collectées à l'air en utilisant une pointe en silicium dotée d'une constante de raideur de 40N m⁻¹ et d'une fréquence de résonance de 300 kHz.

En résumé, ces résultats ont permis de démontrer pour la première fois la possibilité de réaliser des BHJ à partir de solutions contenant plusieurs donneurs. A condition de respecter certaines conditions en ce qui concerne les niveaux d'énergie des donneurs (faible écart entre les LUMOs et HOMOs de **2** et **3** : 0.09 et 0.13eV), cette approche permet d'améliorer le rendement de conversion des BHJ moléculaires grâce en particulier à une meilleure absorption du spectre solaire.

4.4 Optimisation du transport de charges positives

L'un des points faibles des BODIPYs étudiés jusqu'à présent concerne leurs mauvaises propriétés de transport, mises en évidence par une résistance série élevée ($> 50 \Omega \text{ cm}^2$) et une résistance parallèle insuffisante ($< 500 \Omega \text{ cm}^2$) limitant ainsi les FF et J_{sc} . Afin de tenter de résoudre ce problème la structure du composé **3** a été modifiée par greffage d'un bloc bithiophène conjugué comportant une chaîne hexyle terminale.

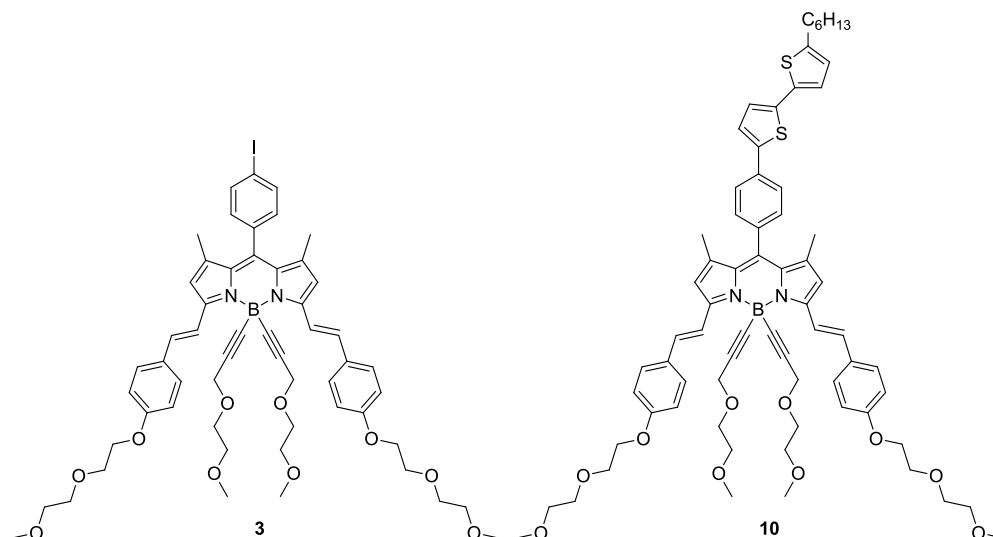


Fig.4. 24. Structure chimique du composé **10** issu du composé **3**

Les données d'absorption UV-Vis des deux composés **3** et **10** indiquent de forts coefficients d'extinction molaire ($\epsilon_{max} > 120\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et les spectres présentent des maxima d'absorption vers 370 et 650 nm, avec un léger décalage bathochrome pour le composé **10**. Le composé **10** est très fluorescent avec un rendement quantique légèrement supérieur à celui du composé **3** ($\phi_{em} = 0.63$ vs 0.46). Les spectres de films déposés à la tournette montrent un léger élargissement des bandes d'absorption et un décalage du maximum d'absorption de 649 à 672 nm pour le composé **10** (Fig.4.25). Les deux composés montrent des spectres quasi-identiques avec, cependant, une légère intensification de la bande à 370 nm pour le composé **10** probablement due à la présence du bithiophène. Dans les deux cas, l'évaluation du gap (E_g) au seuil d'absorption conduit à la valeur identique de 1.70 eV.

La voltampérométrie cyclique montre que les deux composés s'oxydent et se réduisent réversiblement par un processus à un seul électron. Un léger décalage positif (50 mV) des potentiels d'oxydation et réduction (E_{ox}^0 et E_{red}^0) est observé pour le composé **10**, confirmant le faible impact de la chaîne bithiophène sur les niveaux HOMO et LUMO du système conjugué.

Tableau 4. 11. Caractéristiques optiques et électrochimiques des composés **3** et **10**

Compd	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{em} (nm)	ϕ_{em}^a (%)	τ (ns)	E_{ox}^{0b} (V)	E_{red}^{0b} (V)	E_{HOMO}^c (eV)	E_{LUMO}^c (eV)	ΔE (eV)	E_g (eV)
3	646	126 000	660	46	3.80	0.61	-1.20	-5.56	-3.75	1.81	1.70
10	649	120 000	661	63	5.44	0.66	-1.15	-5.61	-3.80	1.81	1.70

^aDéterminé dans CH_2Cl_2 , à 25°C, standard crésyl violet dans l'éthanol ($\phi = 51\%$). ^b 1.5 mM de substrat dans 0.10 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 . ref. ECS. ^cConsidérant $E^\circ NHE = -4.70$ eV vs niveau du vide

La figure 4.25 réunit les spectres d'absorption UV-Vis de films des composés **3** et **10** soumis à différents traitements thermiques. Le spectre initial du composé **3** qui présente un λ_{max} à ~675 nm avec une densité optique de ~0.30 subit, dès les premières minutes de recuit à 50°C, une diminution d'absorbance qui se poursuit lorsqu'on augmente la température.

A l'inverse, le spectre du film du composé **10** présente tout d'abord un accroissement de la densité optique après quelques minutes de recuit à 50°C suivi d'une diminution de l'absorbance et d'une dégradation au delà de 130°C.

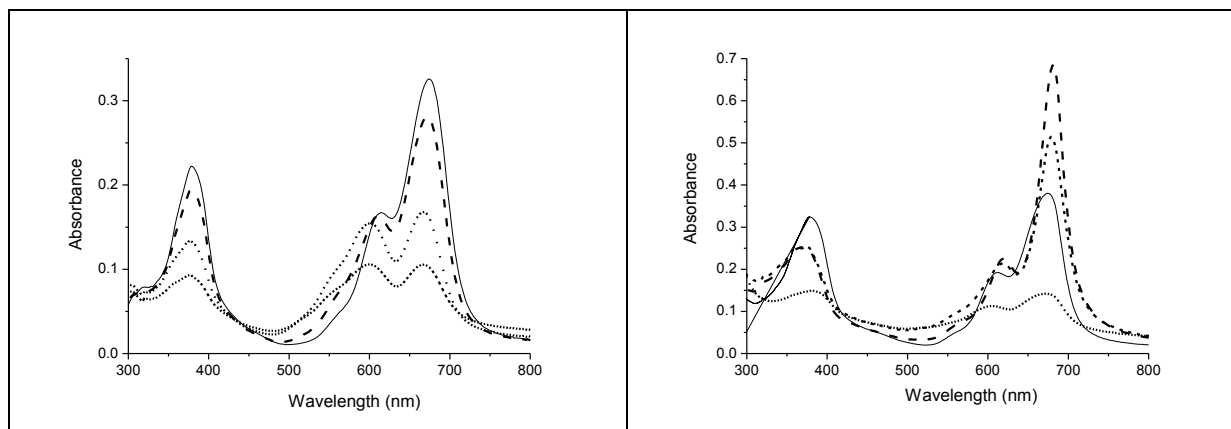


Fig.4. 25 Evolution des spectres d'absorption des films de composé **3** (gauche) et **10** (droite) après 10 minutes de recuit. Sans recuit (trait plein), 50°C (tirets); 70°C (pointillés longs) ; 90°C (pointillés courts)

Les diffractogrammes du composé **3** ne montrent aucune diffraction des rayons X indiquant ainsi un caractère amorphe. En revanche pour le composé **10**, on observe l'existence de pics à bas angles ce qui traduit un certain degré de cristallinité sans doute favorisée par les interactions entre les chaînes bithiophène qui, à l'évidence, ont une propension à s'aggréger.

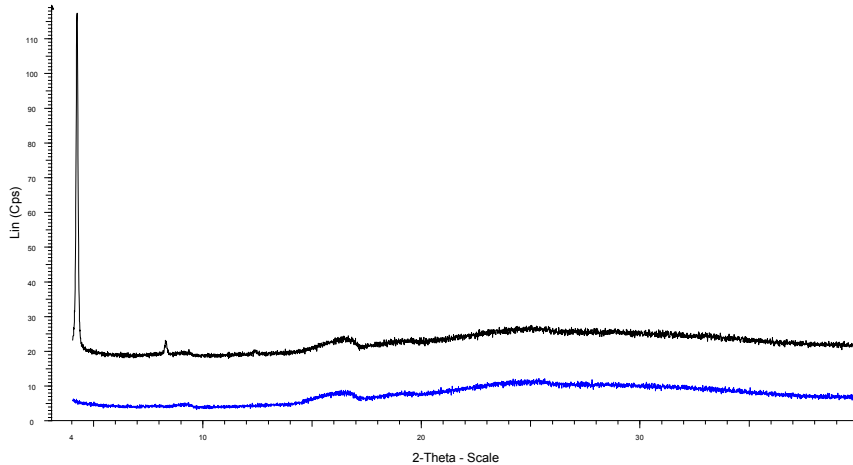


Fig.4. 26. Diagrammes RX des films de **3** (bleu) et **10** (noir) sur verre.

La figure 4.27 regroupe les spectres d'absorption de films **10**/PCBM préparés avec deux concentrations d'accepteur et soumis au traitement thermique. Dans le cas des films contenant 67% de PCBM, le recuit dans la gamme 50-100°C provoque une intensification de la bande à grande longueur d'onde cependant moindre que celle observée sur le film de **10** seul. En revanche, l'augmentation de la concentration de PCBM à 75%, provoque la disparition de la sensibilité aux effets thermiques ce qui suggère que l'augmentation de la quantité de PCBM limite les interactions entre les chaînes oligothiophènes ce qui est en accord avec la perte de cristallinité indiquée par les diagrammes RX (Fig. 4.28.)

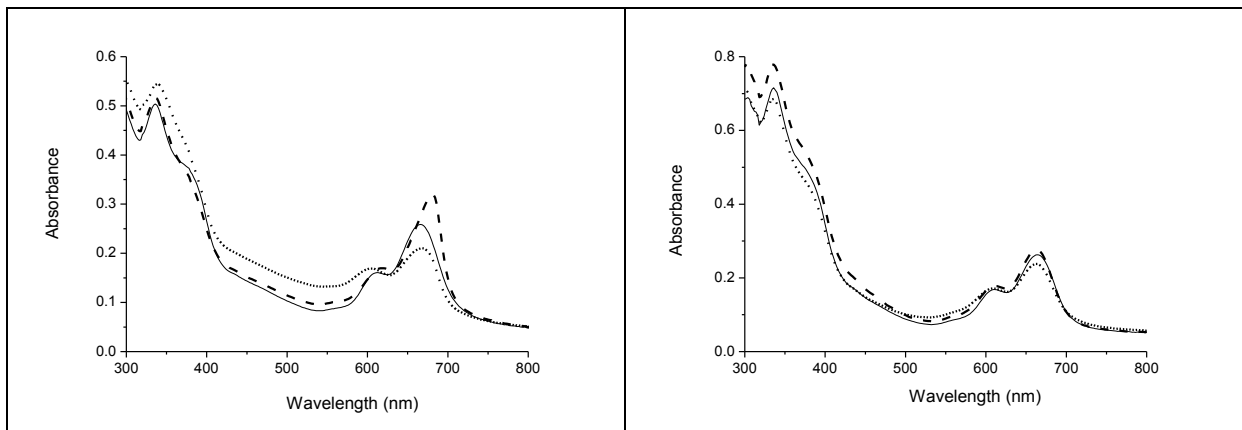


Fig.4. 27: Spectres d'absorption de films **10**/PCBM contenant 67% PCBM (haut) et 75% de PCBM (bas). Trait plein: spectre initial ; tirets : 100°C-10mn ; pointillés : 130°C-10mn

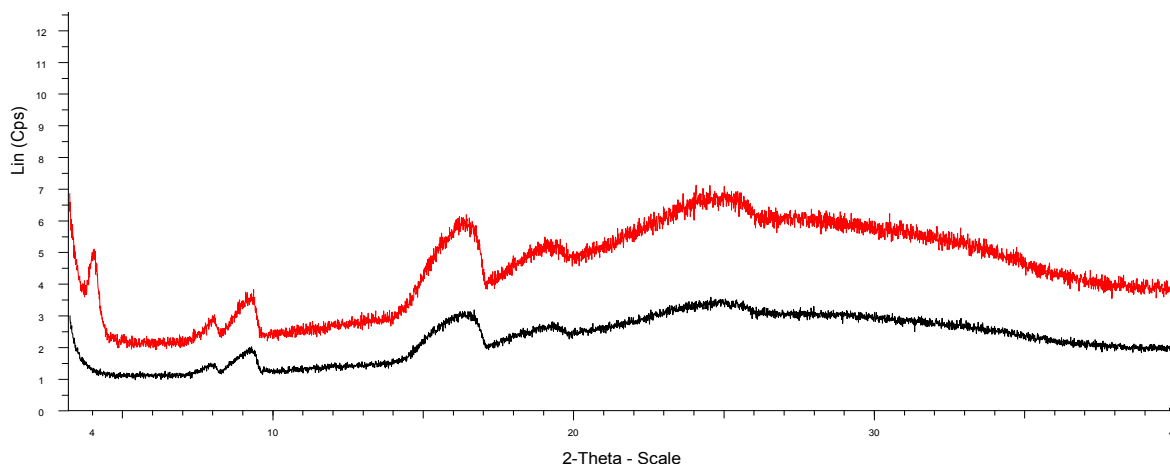


Fig.4. 28. Diagrammes RX des films de **10**/PCBM contenant 75% de PCBM (noir) et après un recuit de 100°C pendant 10mn (rouge).

Les propriétés photovoltaïques des BHJ à base de **3** et **10** ont été comparées. Les dispositifs ont été obtenus à partir de solutions de chloroforme contenant le mélange **10**/PC₆₁BM déposé à la tournette sur des substrats ITO (20 Ω /□) recouverts de 40 nm de PEDOT-PSS. L'optimisation du ratio donneur/accepteur et de l'épaisseur de la couche active a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec un ratio massique D/A 1 :2 (4mg et 8 mg/ml) et une épaisseur de la couche active d'environ 100 nm correspondant à une densité optique de 0.30 à 670 nm.

La figure 4.29 montre le spectre d'absorption de la meilleure cellule **10**/PC₆₁BM et le spectre EQE correspondant. Ce dernier révèle un premier pic à ~35% dans la région 350-500 nm et une seconde bande avec un maximum de ~45% dans la région 550-730 nm. La comparaison avec la cellule **3**/PC₆₁BM révèle une intensification du spectre EQE pour le composé **10** avec une distribution spectrale similaire.

Les courbes *J-V* sous obscurité conduisent à des valeurs de R_s (30 et 25 Ω cm²) et R_p (8000 et 6750 Ωcm²) similaires pour les cellules à base de **3** et **10** respectivement. Sous illumination solaire simulée AM1.5 (100 et 90 mW cm⁻² respectivement), les V_{oc} des deux cellules sont identiques (0.75 V) tandis que la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) présente une forte augmentation de 4.40 à 7.00 mA cm⁻². Avec un facteur de forme (FF) de 0.44 et 0.38, nous obtenons une augmentation du rendement de conversion (PCE) de 1.34 à 2.17%.³⁰

Dans les deux cas, l'évaluation des résistances sous illumination indique que R_s est relativement constante (30 et 25 Ω cm²) tandis que R_p se dégrade fortement (380 et 309 Ω cm²). Le tableau 4.12 résume l'ensemble des caractéristiques photovoltaïques des cellules réalisées dans différentes conditions de dépôt.

En dépit de la sensibilité des films de composé **10** aux traitements thermiques l'application d'un recuit de 100°C pendant 10 minutes sur les meilleures cellules produit une diminution des performances.

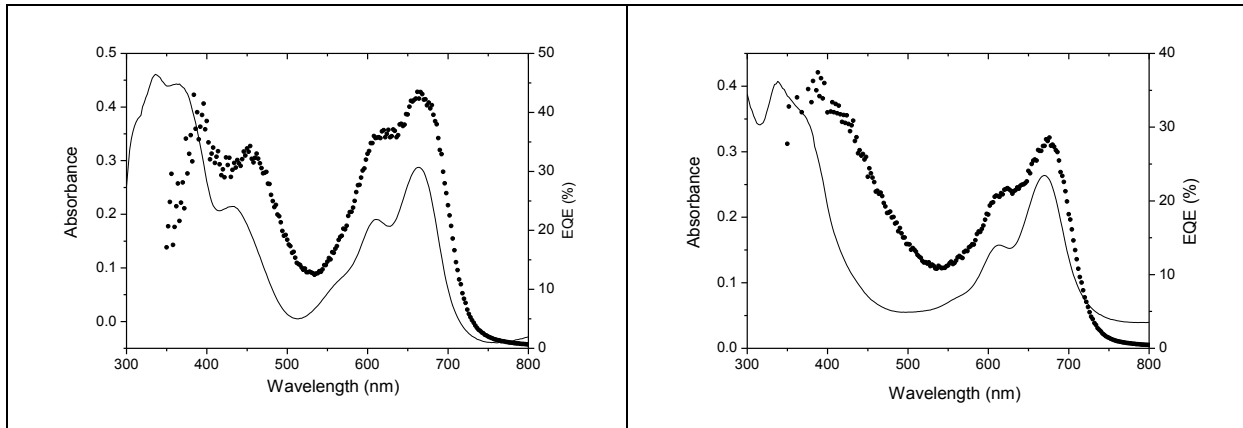


Fig.4. 29. Spectres d'absorption (trait plein) et EQE (pointillés) des meilleures BHJ à base de **10**/PCBM (gauche) et **3**/PCBM (droite).

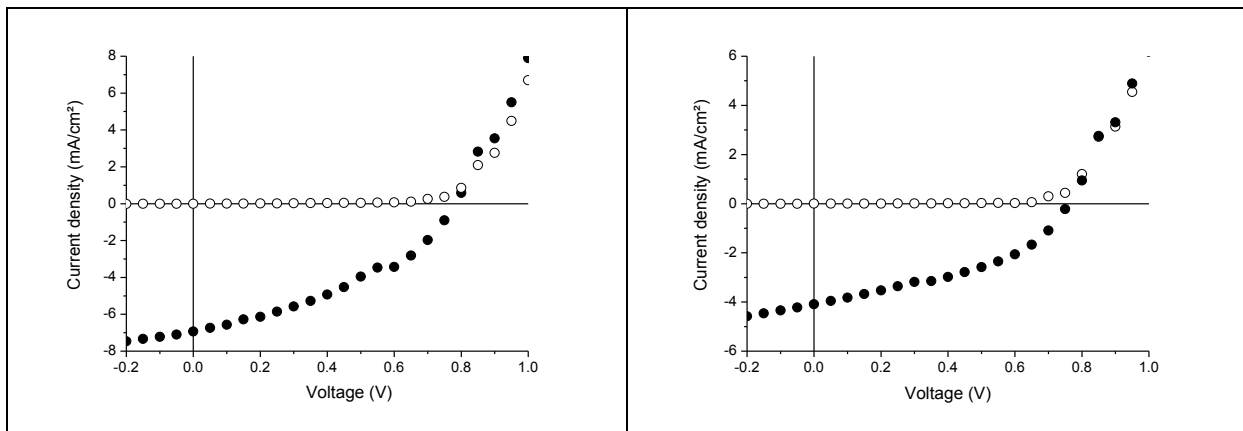


Fig.4. 30. Caractéristiques J-V des BHJ à base de **10**/PCBM (gauche) et **3**/PCBM (droite) réalisées selon ratio 1 :2 dans chloroforme et sans recuit

Tableau 4. 12: Caractéristiques électriques des cellules BHJ à base de **10**/PCBM sous illumination AM1.5 à 90mW/cm²

D/A Ratio	DO @ (λ_{\max} PCBM)	DO @ (λ_{\max} D)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1:1	0.32	0.24	3.24	0.75	32	0.86
1:1	0.36	0.28	4.40	0.74	36	1.28
1:1	0.41	0.33	3.93	0.69	34	1.02
1:2	0.33	0.18	4.16	0.75	39	1.35
1:2	0.47	0.28	6.93	0.74	38	2.17
1:2	0.50	0.32	7.09	0.76	34	2.06
1:3	0.42	0.18	2.51	0.80	35	0.80
1:3	0.45	0.22	6.51	0.79	35	1.98
1:3	0.96	0.38	5.75	0.80	35	1.80

Compte tenu des caractéristiques optiques et électrochimiques similaires des composés **3** et **10** et le fait que l'amélioration du rendement de conversion ne provient pas d'une augmentation du

V_{oc} ni des propriétés d'absorption, la forte augmentation de J_{sc} suggère que l'introduction de la chaîne de bithiophène contribue à améliorer le transport de trous au sein du matériau donneur.

Afin de confirmer ce point, nous avons évalué la mobilité des composés **3** et **10** par la méthode SCLC en fabriquant des composants unipolaires de trous selon la structure suivante ITO/PEDOT-PSS/(**3** ou **10**)/Au. Les résultats obtenus (voir annexe expérimentale) confirment une augmentation de la mobilité des trous d'un facteur deux (de $5.1 \cdot 10^{-5}$ à $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) pour respectivement pour **3** et **10**.

Enfin, le dépôt du composé **10** en BHJ déposé dans les meilleures conditions (cf conditions des BHJ de PCE 2.2%) sur de l'ITO ($10 \Omega / \square$) pré-traité d'une couche de PEDOT (Clevios AI 4083) a permis d'obtenir une amélioration supplémentaire.

Les caractéristiques J - V permettent de calculer une résistance série ($R_s = 22 \Omega \text{ cm}^2$ sous obscurité et $R_s = 17 \Omega \text{ cm}^2$ sous éclaircissement AM1.5) en accord avec la réduction de la résistance superficielle de l'ITO ($10 \Omega / \square$ au lieu de $20 \Omega / \square$). Sous illumination AM1.5 d'intensité 90 mW cm^{-2} , une augmentation considérable de la densité de courant est observée et J_{sc} atteint $\sim 12 \text{ mA cm}^{-2}$ ce qui, avec une V_{oc} de 0.73 V et un FF de 0.31 conduit à un rendement de conversion supérieurs à 3% .

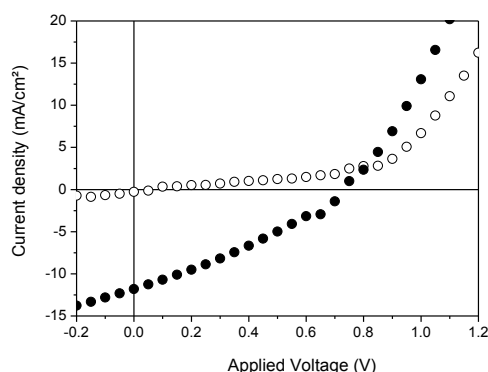


Fig.4. 31. Caractéristiques J - V de la meilleure cellule BHJ **10**/PCBM réalisés avec 67% de PCBM et déposés sur de l'ITO ($10 \Omega / \square$) de qualité

Tableau 4. 13 : Paramètres PV des meilleures cellules BHJ **10**/PCBM réalisés avec 67% de PCBM et de l'ITO de qualité ($10 \Omega / \square$)

	Traitement thermique	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
10 / PC ₆₁ BM	Non	11.52	0.714	30	2.76
		11.81	0.734	31	3.01
10 / PC ₆₁ BM	80°C-10mn	6.57	0.117	25	0.22
		6.73	0.157	26	0.31

En définitive, la fixation de manière covalente d'une courte chaîne d'oligothiophène permet d'améliorer de manière indépendante le transport de charge sans modifier les propriétés électroniques et d'absorption. L'optimisation des cellules combinée à l'utilisation de matériau de meilleure qualité conduit à une réduction importante de la résistance série et à l'obtention de photocourant et de rendement de conversion élevés.

4.5 Conclusion

L'analyse d'une première série de BODIPYs porteurs de groupements styryls a permis d'évaluer leurs potentialités dans des cellules bicouches puis BHJ afin de retenir les plus prometteurs pour optimisation. Malgré leur bande spectrale étroite et leur mobilité de trous limitée, deux composés ont permis d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 1%.

La complémentarité des spectres d'absorption de ces composés ainsi que les faibles différences entre leurs niveaux ont permis de réaliser des cellules multi-donneur efficaces présentant une meilleure couverture du spectre solaire.

Enfin, l'introduction d'une chaîne de bithiophène dans la structure électronique permet d'augmenter la mobilité des trous sans modifier les propriétés d'absorption. Ces efforts d'optimisation combinés à la qualité des électrodes utilisées ont permis des améliorations importantes du photocourant et du rendement de conversion qui se classent parmi les meilleures valeurs reportées jusqu'à présent pour des BHJ à base de molécules.

4.6 Références

1. A. Loudet; K. Burgess, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4891-4932.
2. R. Ziessel; G. Ulrich; A. Harriman, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 496-501.
3. K. Yamada; T. Toyota; K. Takakura; M. Ishimaru; T. Sugawara, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 667-669.
4. R. Reents; M. Wagner; J. Kuhlmann; H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2711-2714.
5. K. Rurack; M. Kollmannsberger; U. Resch-Genger; J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 968-969.
6. L. Zeng; E. W. Miller; A. Pralle; E. Y. Isacoff; C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *128*, 10-11.
7. B. Turfan; E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2857-2859.
8. Y. Gabe; Y. Urano; K. Kikuchi; H. Kojima; T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3357-3367.
9. S. Hattori; K. Ohkubo; Y. Urano; H. Sunahara; T. Nagano; Y. Wada; N. V. Tkachenko; H. Lemmetyinen; S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 15368-15375.
10. Y. Cakmak; E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, **2008**, *11*, 85-88.
11. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206.
12. S. Roquet; A. Cravino; P. Leriche; O. Alévêque; P. Frère; J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3459-3466.
13. E. Ripaud; T. Rousseau; P. Leriche; J. Roncali, *Adv. En. Mater.*, **2011**, *1*, 540-545.
14. W. N. Hansen; D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *100*, 493-500.
15. D. Baran; A. Balan; S. Celebi; B. Meana Esteban; H. Neugebauer; N. S. Sariciftci; L. Toppare, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 2978-2987.
16. C. M. Cardona; W. Li; A. E. Kaifer; D. Stockdale; G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 2367-2371.
17. B. C. Thompson; J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 58-77.
18. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, New York: 1981.
19. M. A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ, USA, 1982.
20. A. L. Fahrenbruch; R. H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells*. Academic: New York, USA 1983.
21. J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press: London, England 2003.
22. T. Rousseau; A. Cravino; T. Bura; G. Ulrich; R. Ziessel; J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2009**, 1673-1675.
23. C. J. Brabec; A. Cravino; D. Meissner; N. S. Sariciftci; T. Fromherz; M. T. Rispens; L. Sanchez; J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 374-380.
24. M. S. Abay Gadisa, Mats R. Andersson, and Olle Inganäs *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 1609.
25. H. Hoppe; M. Niggemann; C. Winder; J. Kraut; R. Hiesgen; A. Hinsch; D. Meissner; N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 1005-1011.

26. L. J. A. Koster; V. D. Mihailetchi; P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *8*, 093511.
27. C. J. Brabec; C. Winder; N. S. Sariciftci; J. C. Hummelen; A. Dhanabalan; P. A. van Hal; R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 709-712.
28. T. Rousseau; A. Cravino; T. Bura; G. Ulrich; R. Ziessel; J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2298-2300.
29. S. E. Shaheen; C. J. Brabec; N. S. Sariciftci; F. Padinger; T. Fromherz; J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841-843.
30. T. Rousseau; A. Cravino; E. Ripaud; P. Leriche; S. Rihn; A. De Nicola; R. Ziessel; J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5082-5084.

5. Conclusion générale et perspectives

La première partie de ce travail a été consacrée à la mise en place d'un procédé de fabrication et de caractérisation des cellules solaires à hétérojonction volumique à base de poly(3-hexylthiophène) d'origine commerciale. A partir de substrats d'ITO de qualité supérieure et de trois échantillons de polymères de caractéristiques structurales et physiques différentes, l'optimisation des conditions de dépôt et de recuit thermique a permis d'atteindre des efficacités de conversion de plus de 7.00% en raison essentiellement d'une forte augmentation du potentiel de circuit ouvert des cellules. Bien que les résultats d'électrochimie à l'état solide montrent que les films de polymère déposés et recuits en conditions optimisées présentent un potentiel d'oxydation plus élevé, nous ne sommes pas parvenus jusqu'à présent à aboutir à des conclusions définitives quant à l'origine physique de ce phénomène. Il est clair que des études plus poussées en particulier par UPS ou microscopie à sonde Kelvin devront être effectuées.

Bien que nos résultats aient permis de confirmer d'un point de vue qualitatif l'impact de différents paramètres tels que les conditions de spin-coating ou de traitement thermique sur les performances des cellules, la seule conclusion évidente qui ressort de cet ensemble de résultats est que chaque association d'un substrat ITO particulier à un lot de P3HT doté de caractéristiques propres (masse moléculaire, polydispersité, régiorégularité, mobilité des trous) constitue un ensemble unique nécessitant à chaque fois une optimisation spécifique.

Les travaux sur les différents types de donneurs moléculaires dérivés du dicétopyrrolopyrrole (DPP) ont donné lieu à la réalisation de plusieurs séries de cellules solaires à hétérojonction planaire et volumique. Les résultats des études optiques et électrochimiques ont montré que la modification de la composition des chaînes latérales a peu d'influence sur les niveaux énergétiques des molécules, mais affecte fortement l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. Cet effet semble être fortement corrélé avec la propension du matériau à subir une réorganisation après traitement thermique. Ce résultat suggère que parallèlement à des propriétés d'absorption et des niveaux d'énergie appropriés, la capacité de matériaux donneurs dérivés du DPP à se réorganiser à l'état solide est cruciale pour la fabrication de cellules solaires efficaces. Le remplacement des groupes cétones du DPP par des motifs thiocétone entraîne une réduction importante de la bande interdite du matériau due essentiellement à une large diminution de la LUMO. Cependant, ces modifications sont accompagnées d'une extinction totale de la fluorescence ainsi qu'une perte complète d'efficacité de conversion photovoltaïque. Bien que les nouveaux donneurs analysés au cours de ce travail n'aient pas permis de dépasser les performances déjà publiées sur l'un de ces composés, cette contribution à l'analyse des relations de structure-propriétés dans cette famille de donneurs moléculaires a néanmoins fourni des informations utiles pour la conception future de nouveaux donneurs moléculaires.

Enfin, la dernière partie de ce travail a concerné la réalisation et l'étude de cellules solaires à partir d'une classe originale de donneurs moléculaires dérivés du BODIPY. L'analyse d'une première série de molécules porteuses de groupements styryls a permis d'évaluer leurs potentialités dans des cellules bicouches puis BHJ afin de retenir les plus prometteurs pour des optimisations. Malgré leur bande spectrale étroite et leur mobilité de trous limitée, deux de ces composés ont permis d'atteindre des rendements de conversion intéressants. En tirant parti de la complémentarité des spectres

d'absorption de ces composés ainsi que des faibles différences entre leurs niveaux HOMO nous avons pu réaliser de premiers exemples de cellules multi-donneur présentant une couverture accrue du spectre solaire et une efficacité supérieure à celle des cellules à bases de donneurs individuels.

Enfin, l'introduction d'une chaîne de bithiophène dans la structure électronique a permis de montrer que l'optimisation de la mobilité des trous indépendamment des propriétés d'absorption permet d'améliorer considérablement le photocourant et d'atteindre des performances qui se figurent parmi les meilleures reportées jusqu'à présent pour des BHJ moléculaires à base d'accepteur dérivés du C₆₀.

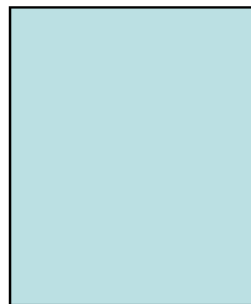
6. Annexe expérimentale

6.1 Description des étapes technologiques de fabrication des CSO

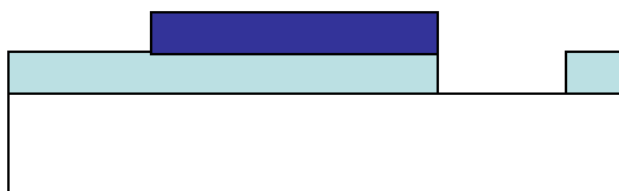
Les cellules solaires organiques de type bicouche ou hétérojonction volumique réalisées au cours de cette thèse utilisent toutes un substrat en verre de dimensions 24mm x 25mm x 1.1mm sur lequel est déposé de l'ITO (Indium Tin Oxyde), un mélange d'oxyde d'indium et d'étain dans une proportion massique d'environ 0.9/0.1. Les autres éléments constituant la cellule sont réalisés selon le procédé de fabrication suivant :



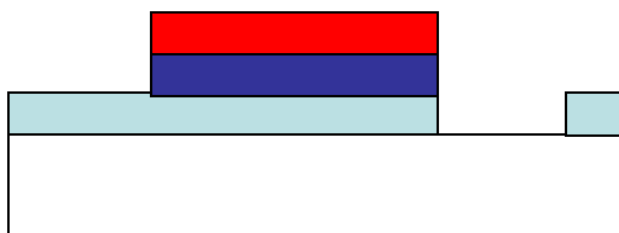
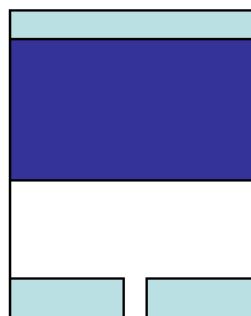
1. Substrat Verre/ITO



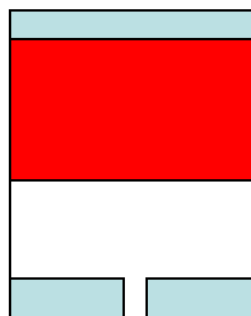
2. Gravure humide avec HCl 37% et nettoyage ITO

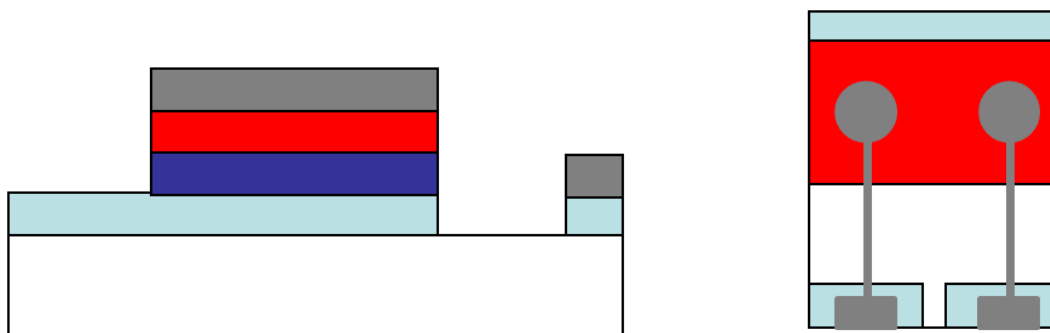


3. Dépôt par spin coating, gravure et recuit thermique sous vide du PEDOT : PSS



4. Dépôt par spin coating ou évaporation sous vide et gravure de la couche active (D/A pour bicouche ou D : A pour hétérojonction volumique BHJ)





5. Dépôt des contacts arrière (cathode) par évaporation sous vide

Ce procédé de fabrication fait intervenir différents niveaux de masquage notamment :

- ✓ Un ruban adhésif transparent commercial servant pour la gravure humide HCl de l'ITO
- ✓ Un masque d'évaporation permettant le dépôt de la couche active organique (donneur et/ou accepteur) dans la réalisation des bicouches
- ✓ Un masque d'évaporation spécialement dessiné pour le dépôt de la cathode en aluminium dont la géométrie détermine la surface active de la cellule.

Les informations relatives aux dimensions et dessins des masques utilisés seront détaillées ultérieurement dans les paragraphes appropriés.

6.1.1 Traitement de surface de l'ITO

L'ITO est un semiconducteur composé d'un mélange de In_2O_3 (90%) et de SnO_2 (10%) dont le gap optique est de l'ordre de 3.70 eV. Il est, par conséquent, transparent sur l'ensemble du spectre visible (absorption en dessous de 350 nm) ce qui le rend apte à jouer le rôle d'anode dans les cellules solaires organiques.

Les différents ITO utilisés proviennent de deux fournisseurs différents : Diamond Coating Limited (ITO Diamox) et Kintec Company (ITO Al10P). Ils sont caractérisés par leur épaisseur, leur transmission optique, leur travail d'extraction, leur résistance superficielle (résistance carrée ou sheet resistance) et leur rugosité de surface. L'ensemble de ces propriétés est résumé dans le tableau suivant.

Tableau 6. 1 : Propriétés des différents ITO utilisés

ITO	Epaisseur (nm)	Transmission optique (%)	Rugosité RMS (nm)	Résistance carrée (Ω/\square)	Travail de sortie (eV)
Diamox	100	> 84 @ [525-600] nm	1.4	20	
Al10P	200	> 83 @ 555nm	1-2	10	[4.8-4.9]

Afin de comparer les données des fournisseurs, certaines propriétés ont été revérifiées. Ainsi, les spectres de transmission de la figure 6.1 attestent de la transparence sur l'ensemble du spectre visible. Les mesures de rugosité ont été effectuées par AFM en mode contact. Les images ainsi que les valeurs de rugosité trouvées sont en parfait accord avec les données provenant des fournisseurs.

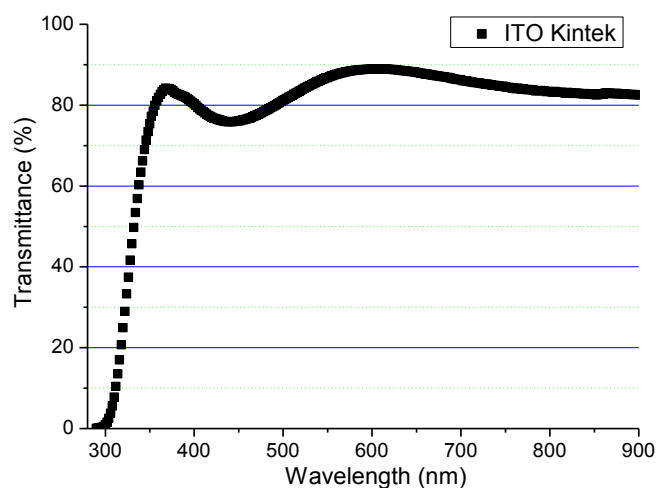


Fig. 6. 1 : Spectre de transmission de l'ITO Kintec utilisé

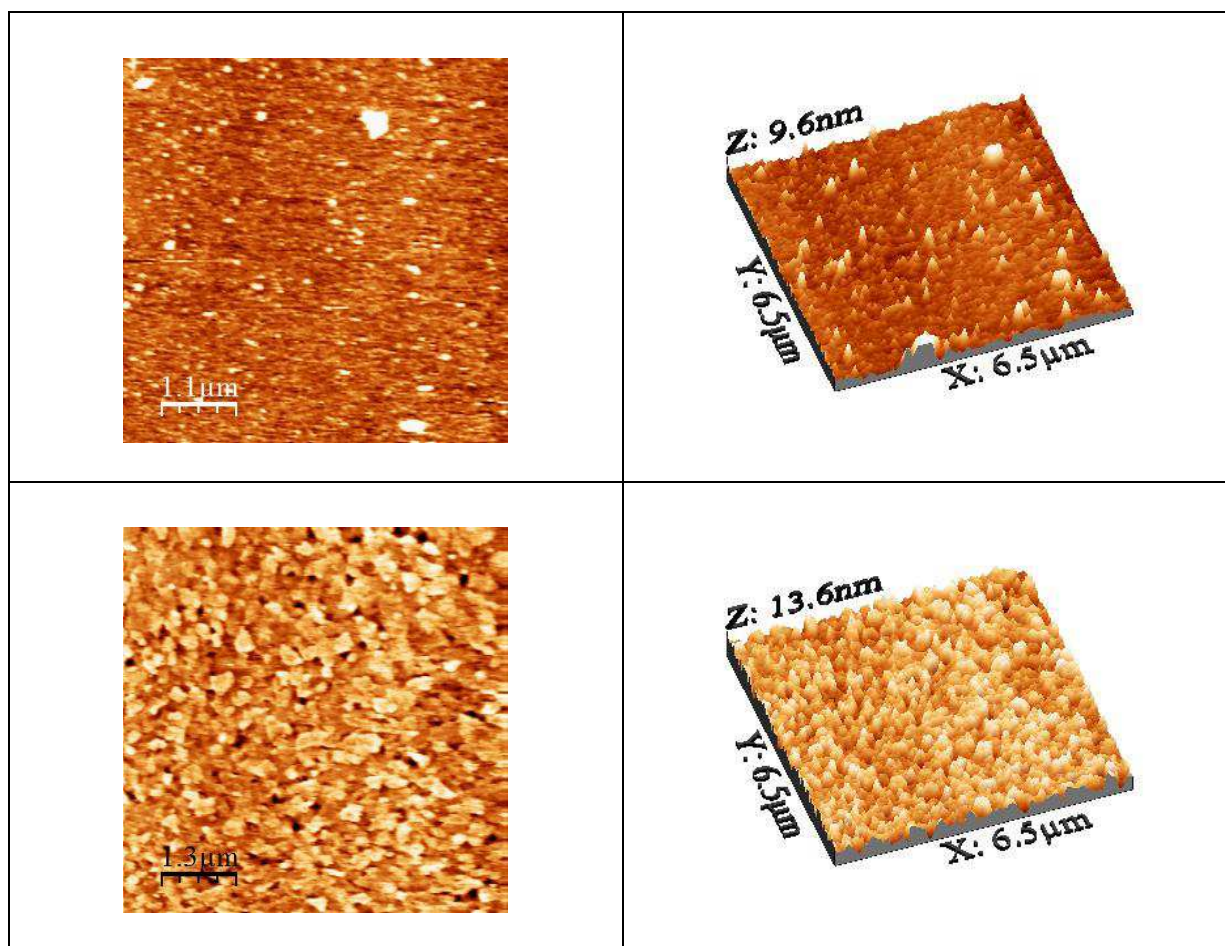


Fig. 6. 2 Images AFM (6.5 μ m x 6.5 μ m) des électrodes d'ITO. Haut : ITO Diamox de Rugosité de surface RMS = 1 nm. Bas : ITO Kintec de Rugosité de surface RMS = 2.3 nm

Ces caractérisations ont été effectuées sur des électrodes d'ITO recouvrant toute la surface des substrats en verre (24 x 25 mm²). Toutefois, leur utilisation dans des cellules solaires organiques nécessite au préalable des traitements de surface en termes de gravure humide et nettoyage afin de dessiner les plots de contact pour déporter la cathode.

Gravure et Nettoyage de l'ITO

L'ITO, initialement présent sur toute la surface du substrat est masqué sélectivement avec du ruban adhésif puis trempé dans un bain d'acide chlorhydrique concentré 37 % pendant 10 minutes afin de graver la partie non protégée en forme de « T » (Fig. 6.3). La gravure permet ainsi de séparer une large bande d'ITO servant d'anode et deux plots d'ITO servant à la prise de contact de la cathode déportée. Après une vérification de l'absence d'ITO à l'aide d'un ohmmètre sur la partie gravée, le ruban adhésif est enlevé, et les substrats sont rincés abondamment avec de l'eau distillée. Les électrodes d'ITO sont ensuite nettoyées toutes les 10 minutes dans un bac à ultra-sons selon la séquence de bains suivante :

- ✓ Eau distillée (15.3 MΩ.cm) plus quelques gouttes de Deconex dilué (3 à 5ml dans un 1L d'eau) ou de RBS dilué (3 à 5ml dans un 1L d'eau)
- ✓ Eau distillée (15.3 MΩ.cm)
- ✓ Acétone
- ✓ Ethanol
- ✓ Eau distillée (15.3 MΩ.cm)

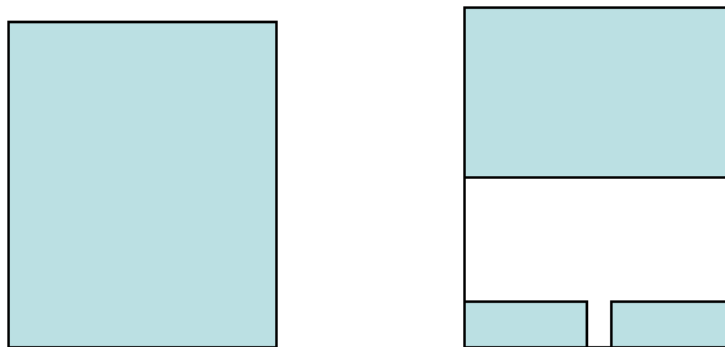


Fig. 6. 3 Electrodes d'ITO avant (gauche) et après (droite) gravure humide à HCl 37%

Ces étapes de nettoyage sont cruciales : elles permettent d'enlever la graisse de la colle du ruban adhésif ainsi que d'autres impuretés, et favorisent le maintien des multicouches organiques déposées sur la surface de l'ITO. De plus, les performances des dispositifs dépendent fortement de la qualité des interfaces Métal/SCO. C'est la raison pour laquelle quelques gouttes de produits à actions désinfectantes comme le Deconex et le RBS (agent concentré liquide alcalin non moussant), utilisés couramment comme nettoyants pour dispositifs médicaux, sont ajoutés dans les bains d'eau à ultrasons. Les électrodes d'ITO sont ensuite séchées à 100°C dans une étuve puis sous flux d'azote sous pression d'air comprimé. Les substrats sont enfin stockés en boîte à gants sous argon ou directement utilisés pour la fabrication des cellules.

Dans le cas d'un stockage prolongé dans la boîte à gants, les substrats d'ITO sont remis dans le bac à ultrasons pour un bain d'éthanol pendant 10 minutes et séchés avant leur utilisation immédiate dans des cellules solaires organiques. Ce traitement à l'éthanol favorise l'accroche du PEDOT : PSS quand ce dernier est tout de suite déposé sur l'ITO (augmentation du caractère hydrophile de la surface d'ITO).

6.1.2 Dépôt et caractérisations de la couche PEDOT : PSS

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) ou PEDOT : PSS est un mélange de deux ionomères solubles dans l'eau et est transparent dans le visible. Le PEDOT est un polymère π -conjugué fortement dopé par transfert de charge avec le PSS. Le mélange se comporte comme un conducteur électrique. Il est fréquemment déposé sur l'ITO pour atténuer la rugosité de surface et éviter des courts-circuits à travers les films minces organiques. Il joue ainsi le rôle de couche tampon entre l'anode d'ITO et la couche active tout en favorisant la collecte des charges positives photogénérées (transporteur de trous)¹⁻³ et en empêchant la diffusion de l'oxygène⁴ et d'indium⁵ provenant de l'ITO vers la couche organique. La résistivité du PEDOT : PSS est plus élevée que celle de l'ITO et son épaisseur doit rester inférieure à une cinquantaine de nanomètres pour ne pas augmenter excessivement la résistance série de l'électrode. Il est commercialisé en Europe notamment par H.C Stark sous le nom de Baytron P changé récemment en Clevios P.

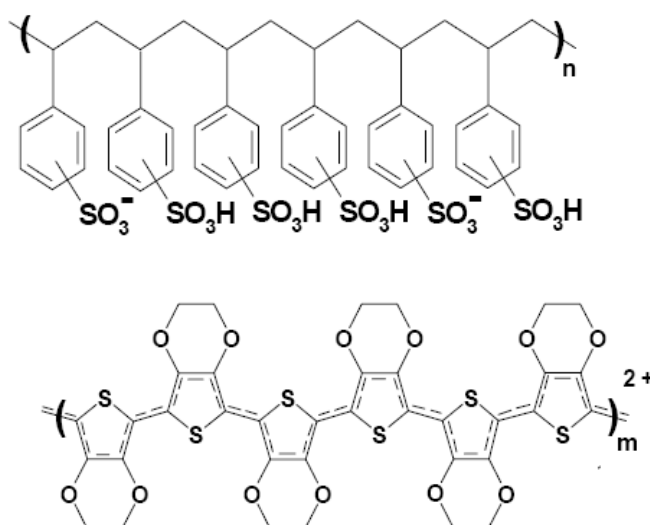


Fig. 6. 4 : Structure chimique du PEDOT:PSS

Le PEDOT : PSS utilisé au cours de cette thèse a été fourni gracieusement par Dr Lowenich de la compagnie H.C Stark et possède les propriétés résumées dans le tableau suivant :

Tableau 6. 2 : Propriétés du PEDOT:PSS fournies par H.C Stark

Nom commercial	Composition Ratio	Viscosité (mPa)	Résistivité couche mince ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductivité couche mince ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Travail d'extraction (eV)
CLEVIOS P AI4083	PEDOT : PSS 1 : 6	5-12	500-5000	$2 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$	5-5.2

Dépôt par spin coating

Le dépôt du PEDOT : PSS s'effectue par voie humide sous condition atmosphérique en utilisant la technique de dépôt à la tournette dite de « spin coating ».



Fig. 6. 5 : Photos du Modèle de l'appareil G3P-8 Spincoat (gauche); Parois intérieures de l'enceinte après dépôt

Cette technique « empirique », très utilisée en laboratoire, consiste à déposer quelques gouttes de la solution du polymère sur le substrat et de les étaler par centrifugation. La mise en rotation du substrat s'accompagne d'une phase d'accélération (temps de montée t_m au premier palier) jusqu'à la vitesse de rotation désirée et d'une phase d'évaporation (temps d'évaporation t_e) du solvant à vitesse constante avant de redescendre au palier initial (temps de descente t_d est égal au temps de montée t_m). Pendant la phase d'accélération, la solution, initialement déposée sur le substrat statique ou tournant à faible vitesse angulaire à l'aide d'une pipette pasteur ou d'une seringue, est éjectée sur les parois intérieures du spin coater et étalée partout sur le substrat. Tandis que l'étape de séchage permet la formation du film. Les paramètres tels que la nature du solvant, la viscosité et la concentration de la solution, le temps de séchage et la vitesse d'évaporation ainsi que les conditions atmosphériques au dessus du substrat (air sec, humide, vapeur de solvant ... etc) influencent l'épaisseur du film formé. Celle-ci dépend plus fortement de la concentration et de la vitesse de rotation et est généralement donnée par la loi suivante :

$$L \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}}$$

où Ω est la vitesse de rotation, c la concentration de la solution et L l'épaisseur.

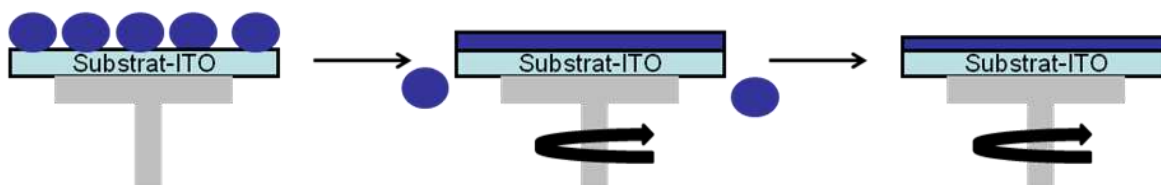


Fig. 6. 6 De gauche à droite : Dépôt de la solution organique; Accélération jusqu'à la vitesse désirée ; Séchage du solvant et formation du film

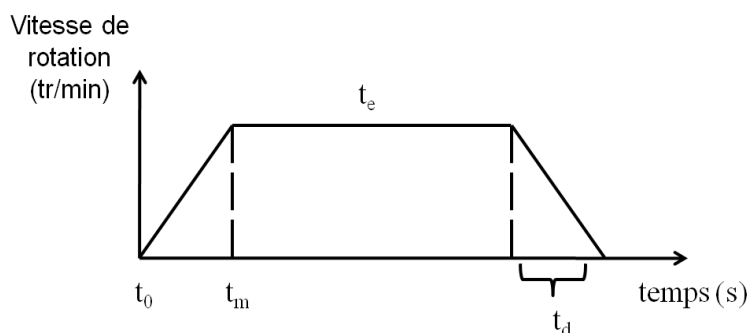


Fig. 6. 7 : Schéma de principe de dépôt de couche mince par spin coating

Dans le cas du dépôt du PEDOT : PSS, la solution a été filtrée au préalable avec un filtre MINISART RC15 de $0.45\mu\text{m}$ permettant de supprimer les particules de gros diamètres, puis déposée sur tout le substrat maintenu aspiré sur le support rotatif de la tournette (« Chuck »). Les paramètres de dépôt utilisés ont permis d'obtenir des couches autour de 40 nm d'épaisseur mesurées au profilomètre.

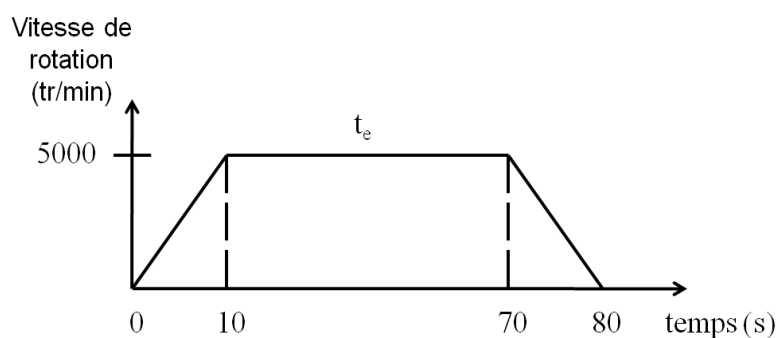


Fig. 6. 8 : Paramètres de dépôt de la couche PEDOT : PSS

Temps de montée (Rampe)	:10s
Vitesse de rotation-évaporation	:5000 tr/mn
Temps d'évaporation	:60s
Temps de descente (Rampe)	: 10s

Après dépôt, l'excédent de polymère présent sur les parties supérieure et inférieure de la plaque est enlevé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau distillée. Ce nettoyage est indispensable et permet la prise de contact sur l'anode d'ITO (en haut) et sur la cathode en aluminium déportée sur les plots d'ITO (en bas) lors des mesures courant-tension sur les dispositifs réalisés. Les plaques sont ensuite placées dans l'étuve sous vide à 130°C pendant 15 minutes pour une élimination complète des traces d'eau résiduelles et une meilleure densification de la couche.

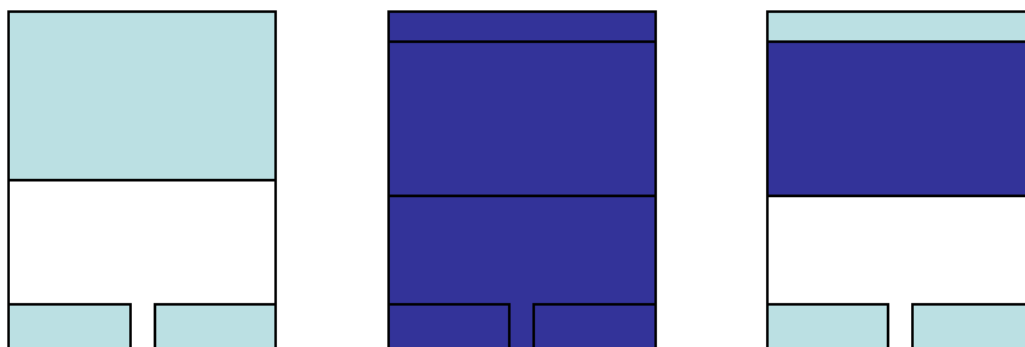


Fig. 6. 9 De gauche à droite : Electrode d'ITO propre et gravée; Film de PEDOT : PSS après dépôt ; Film de PEDOT : PSS après nettoyage au coton-tige.

Notons au passage la non-utilisation systématique de l'enrichissement à l'UV ozone de l'ITO avant le dépôt du PEDOT-PSS. En effet, ce traitement de surface des électrodes d'ITO, souvent décrit dans la littérature avant le dépôt du PEDOT : PSS, a été très peu utilisé au cours de cette thèse en raison de pannes fréquentes de l'appareil (UVO-Cleaner, modèle 42-220 de Jelight Company, Inc). De plus, aucune différence n'a été constatée sur les performances des cellules réalisées avec ou sans traitement à l'ozone.

6.1.3 Dépôt de la couche active

La couche active est généralement formée d'un matériau donneur d'électrons mis en contact avec un matériau accepteur d'électrons. Selon les propriétés physico-chimiques (masse molaire, solubilité, point de fusion,...etc) du composé donneur et la structure du dispositif voulue (hétérojonction planaire type bicouche ou hétérojonction volumique type BHJ), deux types de dépôt peuvent être envisagés correspondant aux 3 cas suivants :

- Bicouche : Donneur évaporé/Accepteur évaporé
- Bicouche : Donneur spin coaté/Accepteur évaporé
- BHJ : Mélange Donneur/Accepteur spin coaté

Bicouche Donneur évaporé/Accepteur évaporé

Pour les matériaux donneurs insolubles et sublimables, une évaporation successive des couches donneuse et acceptrice d'électrons sur le PEDOT : PSS s'impose. Dans ce cas, les substrats couverts du film de PEDOT : PSS sont placés sur un masque et transférés vers un bâti d'évaporation Plassys ME300 ou Edwards dans la boîte à gants pour le dépôt. Le schéma de principe du bâti d'évaporation Plassys ME300 est illustré sur la figure 6 12. La pression initiale dans l'enceinte d'évaporation est autour de 10^{-6} mbar. Le pompage est assuré par une pompe primaire à palette mise en série avec une pompe turbomoléculaire à refroidissement à l'air ou à l'eau. Le matériau à déposer, est placé dans un creuset en tungstène (compatible avec une large gamme de matériaux), en molybdène, ou en tantale et chauffé par effet Joule jusqu'à son point d'évaporation. Un cache permet de protéger l'ensemble des échantillons au début du chauffage.

Ces derniers se trouvent très éloignés du creuset afin d'éviter tout échauffement incontrôlé par rayonnement. Le matériau se dépose ensuite sur toutes la surface du bâti, sur le substrat et sur une balance à quartz qui mesure l'épaisseur de la couche déposée. Les vitesses d'évaporation sont

autour de 0.1-0.2 nm/s tandis que les épaisseurs de donneur et d'accepteur sont de l'ordre de 10-40nm et 20-25 nm respectivement.

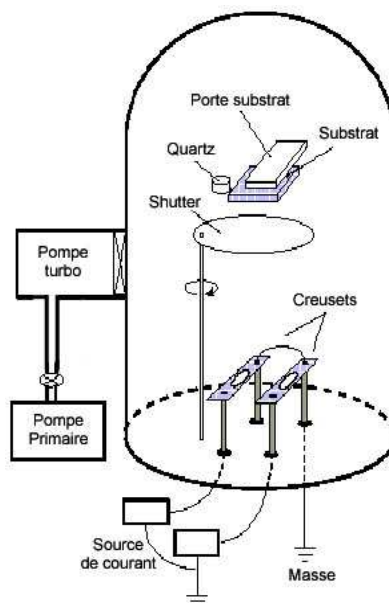


Fig. 6. 10 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide

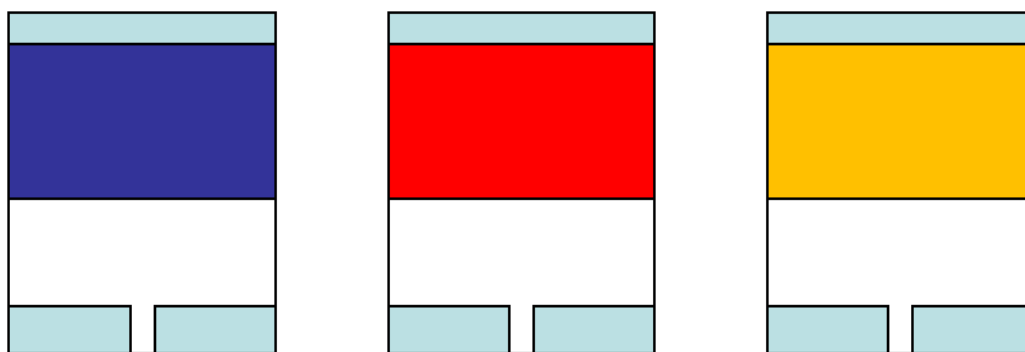


Fig. 6. 11 : De gauche à droite : Film de PEDOT : PSS ; Dépôt du donneur puis du fullerène C₆₀ par évaporation thermique à travers un masque

Les paramètres d'évaporation des matériaux actifs D/A sont les suivants :

Tableau 6. 3 : Paramètres de dépôt du donneur et de l'accepteur C₆₀ par évaporation thermique

Matériaux	Creuset (Umicore)	Masse (mg)	Densité (g/cm ³)	Z-value	Tooling	Intensité source (A)	Pression initiale (mbar)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Epaisseur (nm)
Donneur	Tantale (Ta) Molybdène (Mo)	~ 20	~1.5	8.8	0.78	Variable	2.10 ⁻⁶	0.1-0.2	10-25-40
Accepteur C ₆₀	Tantale (Ta) Molybdène (Mo)	~ 20	1.78	8.8	0.78	Variable	2.10 ⁻⁶	0.1-0.2	20-25

Avec

- Z-value ⇔ impédance acoustique des matériaux

- Tooling ⇔ Correction angulaire de la tête à quartz par rapport à la verticalité, ce qui engendre une dispersion de 5% sur les épaisseurs des films (obtenue après calibration)

Pendant chaque évaporation sous vide d'un matériau organique, des plaques de verre de référence sont placées sur le masque pour permettre des caractérisations spectroscopique (UV-visible) et structurale (diffraction RX sur couche mince) des films obtenus. Après le dépôt de l'accepteur C₆₀, un changement de masque est nécessaire pour l'évaporation de la cathode en aluminium dont la forme détermine la surface active du dispositif (ce qui nécessite de casser le vide pour remettre à pression atmosphérique).

Bicouche Donneur spin-coaté/Accepteur évaporé

Les dépôts à la tournette du matériau donneur seul nécessitent des matériaux très solubles et qui, pour la plupart, ne se prêtent pas à une évaporation sous vide en raison de leur trop importante masse molaire (cf les polymères ou oligomères de masse relativement élevée comme les Bodipys). Il s'ensuit un dépôt par voie humide sur la couche de PEDOT : PSS. Le produit organique est pesé puis dissout à l'air ambiant dans un solvant usuel (chloroforme, chlorobenzène). Les concentrations (5-10 mg/mL) et paramètres de spin coating choisis déterminent l'épaisseur du film final. Le spectre d'absorption de chaque film formé est mesuré immédiatement après dépôt. En général, pour un matériau donneur ayant un coefficient d'absorption moyen de $50\ 000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, une densité optique de 0.2-0.3 donne les meilleures performances en cellule bicouche. Un nettoyage est effectué à l'aide d'un coton-tige imprégné du solvant utilisé à l'endroit où l'ITO et le PEDOT:PSS ont été précédemment gravés ainsi que sur la face avant du verre où arrive la lumière solaire. Les échantillons sont ensuite transférés vers un bâti d'évaporation Plassys ME300 ou Edwards dans la boîte à gants pour le dépôt de l'accepteur organique, généralement le fullerène C₆₀ selon les paramètres de dépôt du tableau 6.3.

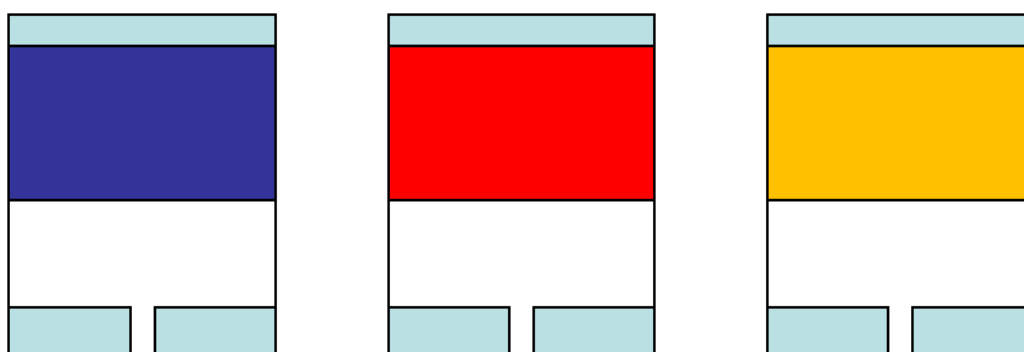


Fig. 6. 12 De gauche à droite : Film de PEDOT :PSS (spin coating); Dépôt du donneur par spin coating ; Dépôt du fullerène C₆₀ par évaporation thermique à travers un masque.

Après le dépôt de l'accepteur C₆₀, un changement de masque est nécessaire pour l'évaporation de la cathode en aluminium.

Mélange Donneur : Accepteur spin-coaté

Les cellules de type hétérojonction volumique sont réalisées par voie humide. Le dépôt de la couche active formée du mélange donneur : accepteur se fait par spin coating. Les produits sont pesés à l'air libre et les solutions sont préparées en atmosphère ambiante selon le ratio massique

voulu. En général, trois types de ratio massique entre le donneur et l'accepteur (30/70, 50/50, 70/30) sont au moins testés dans l'étude des cellules à hétérojonction en volume. La solution est systématiquement agitée par un agitateur magnétique pendant 15 minutes afin de faciliter la complète dissolution des produits organiques à déposer. Les caractéristiques des solvants ainsi que les paramètres de dépôt par spin coating utilisés au cours de la thèse sont résumés dans les tableaux qui suivent.

Tableau 6. 4 : Caractéristiques des solvants utilisés

Solvant	Provenance	Caractéristiques	
		[H ₂ O]	Point d'ébullition (°C)
Chloroforme HPLC	Sigma-Aldrich	< 0.004 % (anhydre)	62
Chlorobenzène HPLC	Sigma-Aldrich	< 0.01% (anhydre)	132

Tableau 6. 5 : Description des paramètres de spin coating avec un seul palier

Paramètres de spin coating ^c		
Rampe (s)	Vitesse (tr/min)	Temps (s)
10	50	60
10	300	60
10	500	60
10	800	60
10	1000	60
10	2000	60
10	3500	60
10	5000	60
10	7000	60
10	9999	60
10	50	120
10	200	120
10	800	120
10	2000	120
10	5000	120
10	9999	120
10	5000	180
10	9999	180
10	200	180
10	800	180
10	2000	180
10	5000	180
10	9999	180

Tableau 6. 6 : Description des paramètres de spin coating utilisés avec 2 paliers

Paramètres de spin coating			
Paliers	Rampe (s)	Vitesse (tr/min)	Temps (s)
1	0	200	3
2	0	520	9
1	0	300	3
2	0	600	9
1	0	300	3
2	0	780	9
1	0	500	3
2	0	1300	9
1	0	900	3
2	0	2600	9
1	0	2000	3
2	0	5200	9
1	0	3000	3
2	0	7800	9
1	0	3846	3
2	0	9999	9
1	0	6000	3
2	0	9999	9

Les programmes avec un seul palier ont été les plus utilisés. Ils permettent de fixer la durée d'évaporation (60s, 120s, 180s) tout en variant les vitesses de dépôt afin de jouer sur la densité optique et donc sur l'épaisseur des films formés. Le temps d'évaporation est ainsi allongé ou écourté en fonction de la nature dense, visqueuse ou volatile du solvant utilisé afin de favoriser le séchage complet du film.

Par ailleurs, les programmes à paliers multiples ont été inspirés des travaux du groupe chinois de Chen dans la fabrication des cellules à base d'oligothiophenes (DCN7T). Ils sont caractérisés par une très forte accélération vers les paliers 1 et 2, d'un rapport de 2.6 entre les deux vitesses de rotation et d'une durée de rotation très faible de quelques secondes à une dizaine de secondes entre chaque palier.

Ces changements abruptes de palier et donc de vitesse de spin coating ne sont pas sans conséquence sur la morphologie de la couche formée.

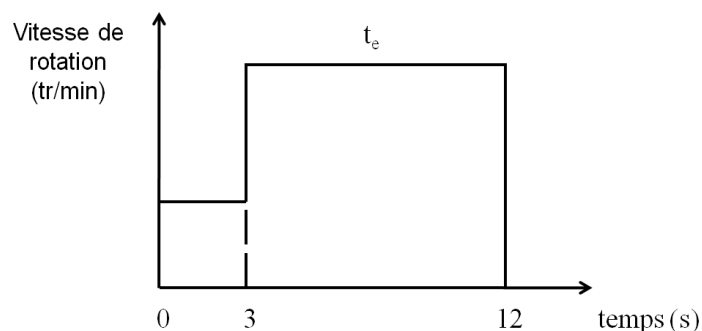


Fig. 6. 13 : Programme à paliers multiples

Durant tout le dépôt de la couche active, une cloche en pyrex recouvre le dispositif pour éviter toute éventuelle chute de poussière sur le film. Un ratio massique entre les matériaux donneur et accepteur est fixé et une densité optique généralement de 0.2-0.5 est obtenue en variant exclusivement la vitesse de spin coating. Huit dépôts sont ainsi réalisés avec trois vitesses de spin coating différentes (3-3-2) nous permettant d'obtenir 16 cellules par série après métallisation de la cathode en aluminium. Le spectre d'absorption de chaque film formé est mesuré immédiatement après dépôt. Un nettoyage est effectué à l'aide d'un coton-tige imprégné du solvant utilisé à l'endroit où l'ITO et le PEDOT:PSS ont été précédemment gravés ainsi que sur la face avant du verre où arrive la lumière solaire.

Pour les besoins de l'étude, les films peuvent être occasionnellement chauffés avant le dépôt de la cathode en aluminium. Toutefois, dans la plupart des cas, ils sont transférés sans pré-traitement thermique vers un bâti d'évaporation Plassys ME300 ou Edwards dans la boîte à gants. Le pompage sous vide permet également d'éliminer les traces de solvant résiduel au sein du film organique.

6.1.4 Dépôt de la cathode par évaporation thermique sous vide

La cathode est chargée de collecter les électrons. Elle est généralement formée de métaux à faible travail d'extraction tels que le calcium Ca (2,87eV), le magnésium Mg (3.66eV) ou l'aluminium Al (4.30eV). Cependant, cette même propriété rend ces éléments facilement oxydables et sujets à une dégradation accélérée dans l'atmosphère ambiante. L'oxyde d'aluminium, par exemple, est un isolant et sa présence incontrôlée peut introduire une résistance de contact non-négligeable. En outre, la dissymétrie des travaux de sortie avec l'ITO engendre, à l'équilibre thermodynamique, une accumulation de charges positives à la cathode et négatives à l'anode, donnant, de ce fait, lieu à un champ électrique interne quasi-uniforme au sein de la couche active. Son intensité vaut en première approximation :

$$E_{\text{int}} = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\frac{\Delta W_e}{q}}{L} = \frac{\Delta W_e}{L \cdot q}$$

Avec ΔW_e la différence des travaux d'extraction entre l'ITO et l'aluminium, Q la charge accumulée par les électrodes, L l'épaisseur de la couche, q la charge électrique élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau.

Le champ électrique peut toutefois être atténué par la présence aux interfaces de charges ou de dipôles électriques. Le champ électrique interne estimé pour le couple Al/ITO et pour une épaisseur de la couche organique de 100 nm est environ 10^4 V.cm^{-1} .

L'aluminium en provenance de Goodfellow Cambridge Limited a été utilisé comme cathode afin de compléter la majorité des cellules solaires organiques réalisées. Il se présente sous forme de filaments avec une pureté de 99,95 %. Pendant l'opération de dépôt sous vide, l'aluminium est chauffé dans un creuset de type bateau en tantale ou tungstène (Umicore) par effet joule jusqu'à son évaporation. L'épaisseur des couches déposées est mesurée in situ par une balance à quartz avec une précision de 0.1 nm. Elle est en général de l'ordre de 100 nm. Les paramètres de dépôt par évaporation sous vide sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6. 7 : Paramètres de dépôt de la cathode en aluminium par évaporation thermique

Creuset (Umicore)	Densité (g/cm ³)	Z-value	Tooling	Intensité source (A)	Pression initiale (mbar)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Epaisseur (nm)
Tantale Ta Tungstene W	2.70	1.08	0.78	Variable	$2 \cdot 10^{-6}$	0.1-0.2	100

La cathode d'aluminium est déportée vers les plots d'ITO préalablement gravés et nettoyés pour cet effet à l'aide d'un masque d'évaporation. Trois types de masques ont ainsi été dessinés :

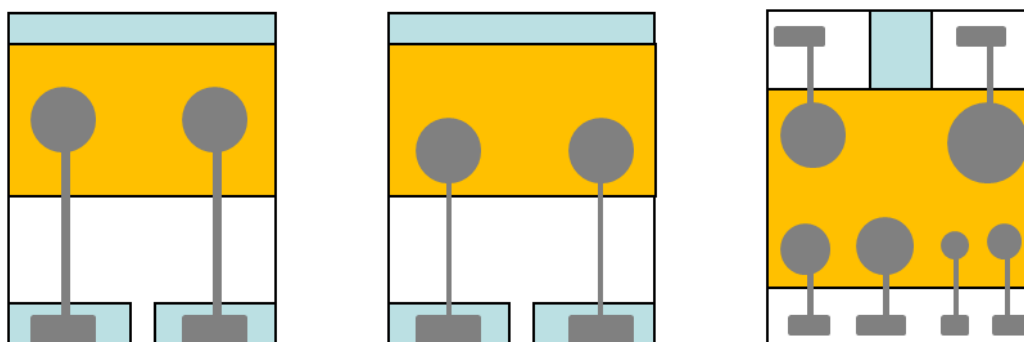


Fig. 6. 14 : Dessins des masques utilisés pour le dépôt de la cathode. De gauche à droite : Masque A, B, C

Le masque A permet d'évaporer une surface circulaire de 28 mm² (soit 6 mm de diamètre) en addition à 1 mm² définie par les pistes métalliques de la cathode déportée vers les plots d'ITO pour la prise de contact à l'aide de pinces crocodiles. Ce masque a essentiellement été utilisé au début de la thèse avec quelques P3HT (RIEKE-TS13-78, Plextronics) commerciaux ainsi que les premiers matériaux dérivés du BODIPY. Il peut contenir 8 échantillons à raison de deux cellules par substrat. Le masque B a été redessiné sous le logiciel Pro/ENGINEER afin de minimiser la contribution des pistes métalliques. Ainsi, la surface active de la cellule se résume exclusivement à la surface circulaire de 28 mm². Enfin le masque C représente un découpage de l'échantillon en plusieurs mini-CSO de surface active différente allant de 0.78mm² à 78mm². Néanmoins aucune cellule réalisée avec ce type de masque n'a véritablement fonctionné sous illumination. Par ailleurs, le masque C a été maintes fois

sollicité dans la mise au point de la méthode SCLC (cf Elaboration des dispositifs unipolaires de trous à très faibles surfaces) en raison de ses faibles surfaces actives. Il peut contenir jusqu'à 8 échantillons à raison de 6 cellules par substrat. Les diamètres et surfaces actives du masque C sont résumés ci-dessous.

Tableau 6. 8 : Dimension de la surface active des cellules fabriquées avec le masque C

Diamètre (mm)	1	2	4	6	7	10
Surface active (mm ²)	0.78	3.10	12.60	28.30	38.50	78.50

En définitive, les surfaces des CSO réalisées au cours de cette thèse restent relativement élevées (28 mm²) par rapport à celles reportées dans la littérature.

6.2 Caractérisations des couches minces

Les différentes caractérisations des couches minces déposées ont été effectuées en condition atmosphérique. Les propriétés optiques et électroniques de nouveaux composés ont été sondées seules et en composite avec le PC₆₁BM selon les différents ratios massiques. L'influence du traitement thermique sur les couches minces a été étudiée et corrélée avec d'autres techniques d'analyses comme la spectroscopie d'absorption UV-Visible, la voltammétrie cyclique, la diffraction des rayons X ainsi que les caractérisations optiques de surface comme l'AFM ou la microscopie optique.

6.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible sont réalisés au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible-Infrarouge (Perkin Elmer Lambda 950) à double faisceau. Ils sont effectués sur les substrats en verre de dimension 20 x 25 mm² sur lesquels ont été déposés des films minces de matériaux organiques. Ils sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par ces couches, ou pour déterminer la transmission de différentes électrodes. Les spectres de chaque couche active déposée sur le PEDOT :PSS/ITO lors de l'élaboration des cellules ont été mesurés immédiatement après le dépôt du film. Cette mesure immédiate permet une vérification directe de l'impact des paramètres de spin coating sur la densité optique et sur le spectre du film.

L'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont reliées par la formule suivante:

$$A + T + R = 1$$

La densité optique (DO) ou absorbance, mesurée par l'appareil, est définie par :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \qquad I = I_0 \cdot e^{-\alpha L}$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité transmise par l'échantillon, α le coefficient d'absorption [cm^{-1}] du composé organique et L l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux.

Dans l'hypothèse $R = 0$, on peut exprimer A par rapport à la DO du film ou le coefficient d'absorption du matériau par :

$$A = 1 - 10^{-DO} = 1 - e^{-\alpha L}$$

En combinant les équations précédentes et en connaissant L , on peut déterminer le coefficient d'absorption du matériau α :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha \cdot d}{2.3} \qquad \text{avec} \qquad \alpha = \frac{2.3DO}{d}$$

6.2.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique largement utilisée pour estimer la position des niveaux électroniques HOMO et LUMO de molécules organiques en solution dans la majorité des cas ou en film mince. Un courant est mesuré en appliquant une tension cyclique entre une électrode de référence et une électrode de travail plongées dans une solution électrochimique contenant les molécules à étudier. Le courant circule entre l'électrode de travail et une troisième

électrode auxiliaire (contre-électrode). Un potentiel en forme de dents de scie est appliqué. Le courant varie rapidement à chaque fois que la valeur du potentiel passe par une valeur critique pour laquelle la molécule peut être réduite ou oxydée par un transfert de charge au niveau de l'électrode. La position énergétique des niveaux HOMO et LUMO de la molécule est déduite de ces valeurs de potentiel.

En pratique, les caractérisations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat de marque BioLogic (modèle SP 150) piloté par le logiciel EC-Lab®. Les mesures sont réalisées dans une cellule électrochimique comportant les trois électrodes précédemment citées. L'électrode de travail et la contre-électrode utilisées sont en platine tandis que l'électrode de référence est au calomel saturé en KCl. Cette dernière est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée. Une solution de tétra-n-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6 98% Alfa Aesar) de 0.1 M est obtenue dans l'acétonitrile anhydre et sert d'électrolyte support. Le produit organique à analyser est déposé dans le sel de fond ou spin coaté sur un substrat d'ITO conducteur avant d'être plongé dans l'électrolyte.

6.2.3 Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des films organiques a été systématiquement effectuée en utilisant la diffraction des rayons X et corrélée aux paramètres de traitement thermique. En effet, les températures de recuit thermique qui font apparaître des changements sur le spectre d'absorption UV-Vis sont appliquées sur les couches avant la caractérisation RX.

Les diagrammes RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER D8 ADVANCE, équipé d'un détecteur rapide VANTEC et d'une anode en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), en mode réflexion $\theta/2\theta$ sur la gamme angulaire 2θ comprise entre 3 et 45° .

La source de rayon X est maintenue fixe tandis que l'échantillon tourne sur lui-même à une vitesse angulaire donnée et le détecteur tourne autour du même axe à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Le schéma de principe est illustré sur la figure suivante.

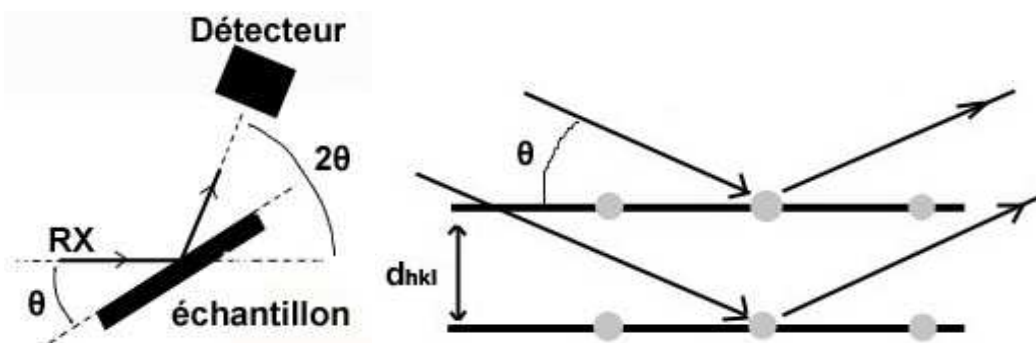


Fig. 6. 15 : Schéma de principe de la diffraction par les rayons X (gauches) ; Plans réticulaires et notations (droite).

La loi de Bragg donne la condition de diffraction pour une série de plans parallèles (plans réticulaires), et s'exprime par :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance (en \AA) entre deux plans réticulaires (pas forcément deux plans d'atomes), θ l'angle d'incidence des rayons X de longueur d'onde λ (1.5406 \AA pour le Cu) et n l'ordre de diffraction.

La distance d_{hkl} est définie à partir des paramètres de maille et du type de plan choisi (défini par les indices de Miller hkl), on peut ainsi relier la position des raies de diffraction (θ) à la géométrie du réseau diffractant (paramètres de maille a, b, c).

6.2.4 Microscopies optique et à force atomique

La morphologie des films organiques a été étudiée en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique. Les températures de recuit thermique qui font apparaître des changements sur le spectre d'absorption UV-Vis sont appliquées sur les couches et visualisées d'abord au microscope optique (afin de voir l'état de la surface) puis à l'AFM.

La plupart des images AFM ont été obtenues en mode contact à l'aide d'un Picoscan Molecular Imaging tandis que d'autres ont été obtenues avec un microscope Digital Instruments Veeco en «mode tapping » au service commun d'imageries et d'analyses microscopiques d'Angers (SCIAM). Le logiciel gratuit, WSXM, de chez Nanotec a été utilisé pour les traitements d'images. Il permet de corriger les différents artefacts, de mettre en évidence la topologie de la surface, la taille des domaines formés et de déduire la valeur de la rugosité de surface RMS.

6.2.5 Mesure des épaisseurs

Les mesures d'épaisseur des couches déposées par évaporation sont données directement par la balance à quartz. Celle-ci a été calibré/étalonné au préalable pour l'aluminium, l'or, le LiF et la CuPc. et les autres produits organiques. Une dispersion de 10% sur les épaisseurs a été mesurée sur une même évaporation dépendant de la position des échantillons par rapport au creuset.

Les mesures des couches minces déposées à la tournette sont obtenues après rayure à l'aide d'un profilomètre Dektak 6M stylus de chez Veeco. Ce dernier est constitué d'une pointe diamant en déplacement horizontal sur la surface de l'échantillon à analyser. On mesure le déplacement vertical de la pointe (jusqu'à 1 nm) en fonction de la position de la pointe sur la surface. Un schéma général est reporté sur la figure 6.16.

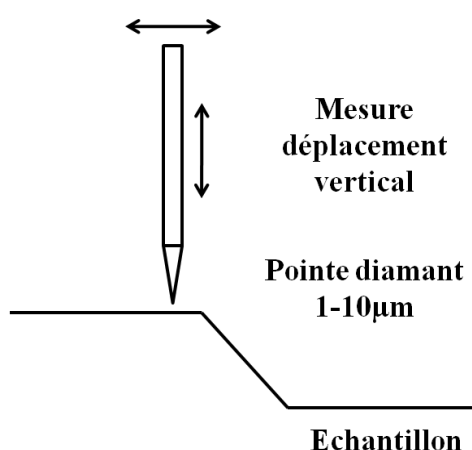


Fig. 6. 16 : Schéma de principe d'un profilomètre

6.3 Caractérisations des cellules solaires organiques

6.3.1 Caractérisation électrique J-V

La plate-forme de caractérisations des cellules solaires organiques de notre groupe à Angers permet de déterminer les performances photovoltaïques des dispositifs réalisés ainsi que leur rendement quantique externe (External Quantum Efficiency EQE). Elle comprend les éléments suivants pour la caractérisation électrique :

- Boite à gants MBraun
- Ordinateur de prise de mesure et d'acquisition de données à l'aide d'un programme sous labview
- Keithley 236 Source Measure Unit (SMU)
- Simulateur solaire Solar Konstant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS)
- Lampe aux halogénures métalliques HMI 575 W (OSRAM GmbH)

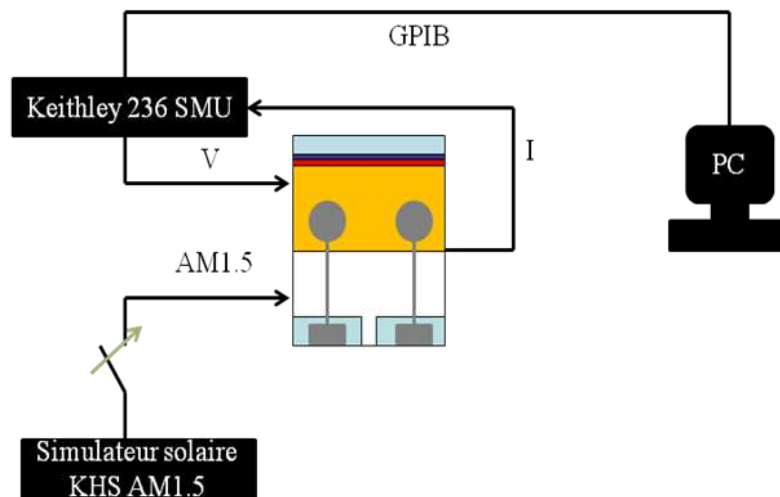


Fig. 6. 17 : Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension

La figure ci-dessus représente le schéma de l'installation expérimentale pour la mesure des caractéristiques courant-tension. Les mesures sont obtenues à l'aide d'une unité de source et de mesure Keithley 236 (utilisé en modes source-de-tension/mesure-de-courant), pilotée de l'extérieur de la boîte à gants MBraun par un ordinateur de prise de mesure et d'acquisition de données via LabView. Ce programme permet de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension à appliquer aux bornes de la cellule, la surface active ainsi que la puissance lumineuse incidente avant la prise de la mesure. Cette dernière est obtenue à partir d'une puissance lue sur le wattmètre Melles Griot 13PEM001 de la manière suivante :

$$P_{AM1.5}(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}) = P_1(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{H_{\text{lue}}}{0.78}$$

Les puissances incidentes de $90 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ et de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ont été fréquemment utilisées dans la caractérisation des cellules solaires organiques.

Le programme élaboré sous LabView permet aussi de corriger les courants obtenus à la surface de la diode et de tracer la densité de courant J (A/cm^2) en fonction de la tension appliquée. Enfin, il donne accès aux paramètres photovoltaïques principaux (J_{sc} , V_{oc} , FF , η) par une régression polynomiale de la courbe obtenue. En revanche, les résistances série R_s et parallèle R_p sont extraites manuellement respectivement autour de V_{oc} et de J_{sc} de la courbe J - V sous illumination, et autour de la tension seuil et l'origine sous obscurité pour les meilleures CSO obtenues.

Défilement	Montant	Surface active (cm^2)	0.280
V maxi (V)	1.50	Illumination	ITO
V mini (V)	-1.50	Masse	Al
Pas (V)	0.05	Filtres UV	0
Pts par lecture	2	Combinaison de filtres	0
Delai (ms)	500	P incidente lue (mW)	78.13
		Pi (mW/cm^2)	100.01

Fig. 6. 18 : Paramètres d'entrée pour la mesure J - V

Calcul de $R_{série}$ à (V)	1.00	Pi (mW/cm^2)	100.01
R série	0 6.36E+1	V_{oc} (V)	0.595
R shunt	0 6.87E+2	J_{sc} (A/cm^2)	-1.40E-2
Calcul du ratio de rectification à +/- (V)	1.00	$P_{max\ th}$ (W/cm^2)	-8.30E-3
Ratio	1.29	V_{max} (V)	0.35
J à - V (A/cm^2)	-1.60E-2	J_{max} (A/cm^2)	-9.27E-3
J à + V (A/cm^2)	2.06E-2	P_{max} (W/cm^2)	-3.20E-3
		FF	0.385
		Rendement %	3.199

Fig. 6. 19 : Paramètres photovoltaïques calculées sous illumination AM1.5

Les courbes sont enregistrées dans le noir et sous lumière blanche polychromatique à l'aide d'un simulateur solaire *KHS Solar Konstant 575 (Steuernagel Lichttechnik GmbH)*, équipé d'une lampe à arc (rempli de Krypton-85) d'OSRAM de type HMI 575 W. Ce simulateur solaire permet d'obtenir une source lumineuse dont la courbe de distribution spectrale est très proche du spectre solaire AM1.5 (norme ASTM E927) comme présenté sur la Fig. 6.20. Il est placé sous la boîte à gants et illumine les échantillons du côté ITO à travers une fenêtre en quartz. Un jeu de grilles métalliques servant de filtres neutres permet de varier l'éclairement de deux ordres de grandeurs (de 1 mW/cm² à 100 mW/cm²). La puissance incidente est mesurée à l'emplacement de l'échantillon à l'aide d'un wattmètre Melles Griot 13PEM001.

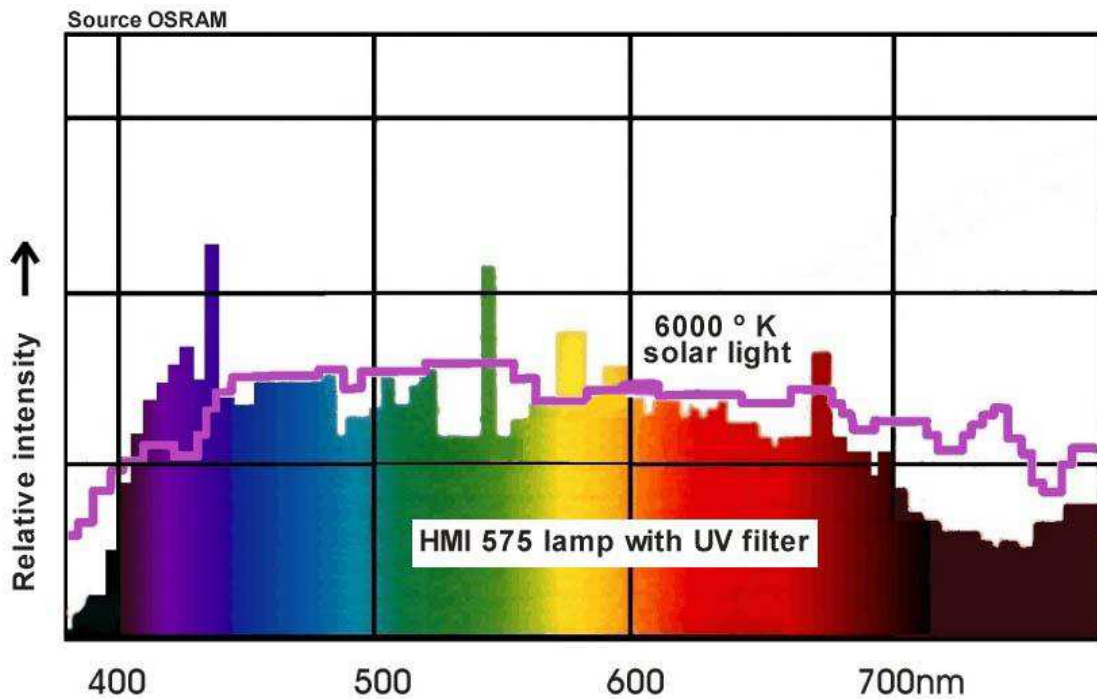
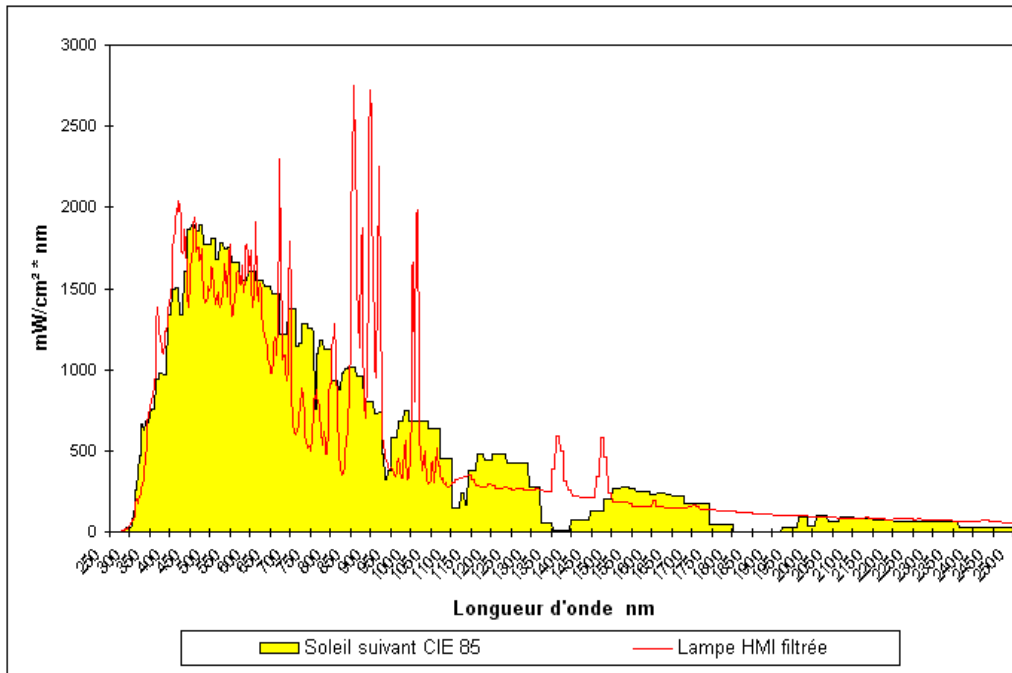


Fig. 6. 20 : Spectres de la lampe HMI-575 du simulateur solaire

6.3.2 Caractérisation spectrale

L'expression du rendement quantique externe EQE (External Quantum Efficiency) défini comme le rapport entre le nombre d'électrons collectés par les électrodes sur le nombre de photons incidents est obtenue de la manière suivante :

$$EQE = \frac{\text{Nbre d'électrons collectés}}{\text{Nbre de photons incidents}}$$

$$EQE = \frac{J_{sc}/q}{P_{AM1.5}/hc/\lambda} = \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{AM1.5}(\lambda)} \times \frac{hc/\lambda}{q}$$

$$EQE (\%) = \frac{J_{sc}(A/cm^2)}{P_{AM1.5}(W/cm^2)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100$$

où :

J_{sc} est la densité de courant de court-circuit, $P_{AM1.5}$ la puissance lumineuse incidente, λ la longueur d'onde, q la charge de l'électron, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide

Le rapport $J_{sc}(\lambda)/P_{AM1.5}(\lambda)$ est appelée la « réponse spectrale » de la cellule et est noté $SR(\lambda)$. Elle donne les mêmes informations que l'EQE à la différence près qu'elle est directement mesurée de la cellule (par le biais du courant mesuré et de la puissance incidente mesurée) tandis que l'EQE découle d'un calcul. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde et s'exprime en A/W. Le rendement quantique externe peut être réécrit comme suit :

$$EQE (\%) = SR(\lambda) \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100$$

Le banc de caractérisation EQE permet de mesurer la réponse spectrale du dispositif en fonction de la longueur d'onde. Il comprend les éléments d'optique et d'électronique listés ci-dessous :

- Lampe halogène OSRAM de 250W de puissance (Halogen Display/Optic lamp, HLX 64655-250W.24 V;G6.35; XENOPHOT;NAED54254 OSRAM)
- Monochromateur SpectraPro-150 (ACTON Research Corporation)
- Fibre optique multimode
- Chopper optique ou modulateur de lumière (SIGNAL RECOVERY Model 197)
- Photodiode S2281/-04 (Hamamatsu) de calibration à base de silicium
- Pré-Amplificateur courant-tension modèle 5182 (SIGNAL RECOVERY)
- Amplificateur lock-in à détection synchrone (Perkin Elmer 7225)
- Lentilles de collimation

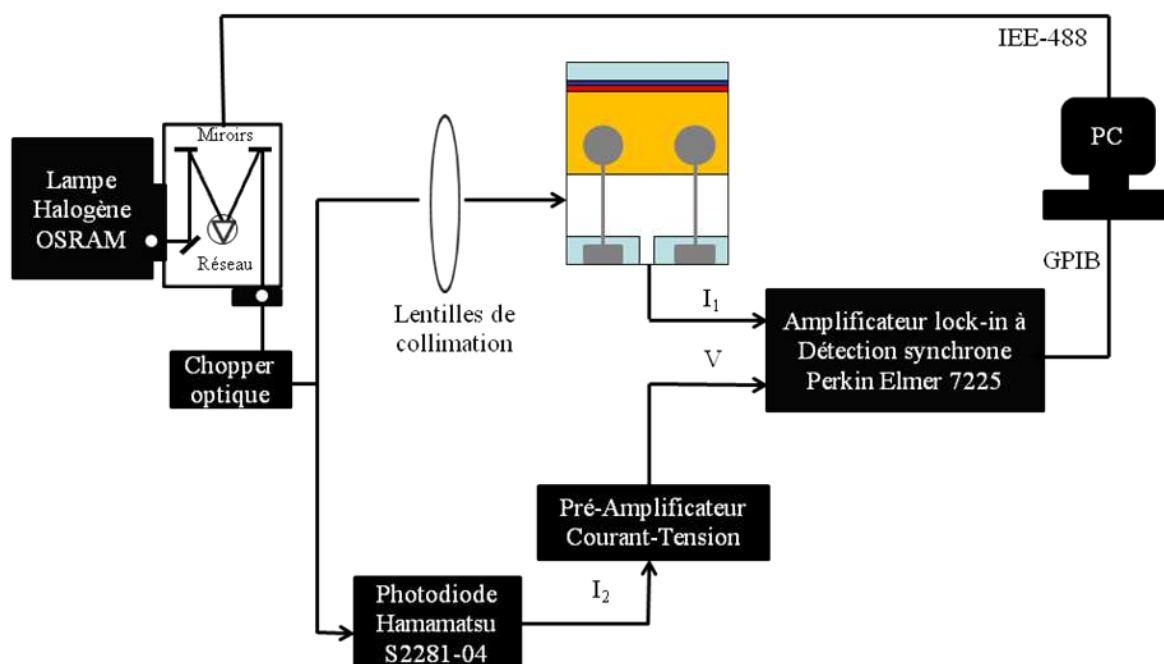


Fig. 6. 21 : Montage du banc de mesure de réponse spectrale EQE

La source d'excitation lumineuse est une lampe OSRAM tungstène halogène (modèle HLX 64655) de 250 W de puissance. Elle est alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10. La lumière blanche issue de cette lampe est décomposée en faisceau monochromatique par un monochromateur SpectraPro-150 (ACTON Research Corporation) formé d'un réseau de miroirs. Le faisceau monochromatique est récupéré en sortie par une fibre optique multimode raccordée à un connecteur étanche de type SMA et acheminé vers un chopper optique ou modulateur de lumière (modulateur mécanique à disques tournants, Modèle 197). Cette modulation est effectuée grâce à la rotation rapide et contrôlée d'un disque à trous au travers duquel le faisceau continu est haché à une fréquence de 210 Hz. La modulation de la source monochromatique va ainsi permettre de minimiser l'environnement bruité (bruit basse fréquence en $1/f$, bruit du réseau électrique type 50Hz, lumière parasite non modulée etc..) pour la prise de la mesure.

Le faisceau modulé est ensuite séparé et dirigé d'une part vers la photodiode de référence en silicium de type Hamamatsu S2281, et d'autre part vers la face avant (ITO) de la cellule solaire organique à caractériser. La photodiode de référence a été montée au préalable à la place de cette dernière afin de calibrer le spectre d'émission de la lampe et l'intensité du faisceau lumineux incident, grandeurs susceptibles de varier au cours du temps. La figure 6.23 illustre la réponse spectrale de la photodiode Hamamatsu 2281-04.

Les signaux extraits de la cellule photovoltaïque organique et de la photodiode de référence sont de nature électrique (respectivement courant I_1 et courant I_2 converti en tension). Le courant I_1 , pour une longueur d'onde donnée, généré par la cellule solaire organique est amplifié (Perkin Elmer 7225) en raison de sa faible intensité (quelques nA à quelques μ A) et mesuré directement sur l'entrée « courant » de la détection synchrone tandis que le courant I_2 amplifié et converti en tension (μ V) provenant de la photodiode de référence est mesurée sur l'entrée « tension ».

Le pilotage des instruments et l'acquisition des données sont réalisés par une interface programmée sous LabView qui calcule et trace l'EQE de la cellule à partir de la mesure du photocourant I_1 et de la puissance lumineuse reçue par la photodiode de référence pour chaque longueur d'onde. Il tient aussi compte de la réponse spectrale de cette dernière et des pertes dues à la séparation du faisceau incident. Les mesures sont effectuées dans la boîte à gants sur une plage de 350 à 900 nm avec un pas de 2 nm. En dessous de 350 nm, la puissance incidente de la lampe AM1.5 est trop faible comme l'atteste le spectre de la figure 6.22. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant.

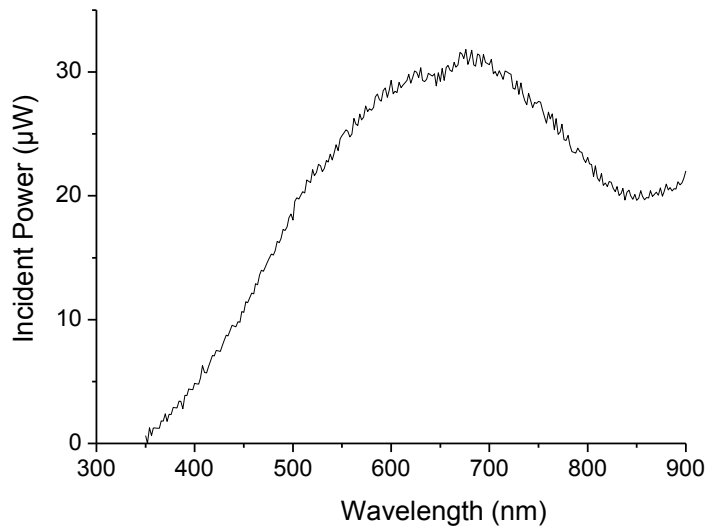


Fig. 6. 22 : Distribution spectrale de la lampe halogène

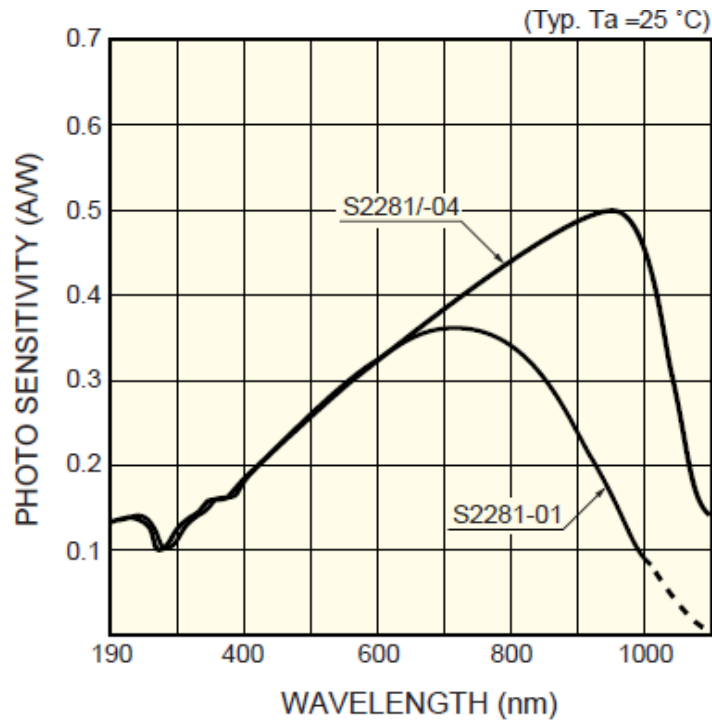


Fig. 6. 23 : Réponse spectrale de la photodiode S2281/-04 (Hamamatsu) en A/W

6.4 Evaluation de la mobilité des trous par la méthode SCLC

La méthode SCLC pour « Space Charge Limited Current » est basée sur la relation qui existe entre la mobilité des charges et la caractéristique courant-tension, $J(V)$, d'un composant unipolaire Métal/Semiconducteur Organique/Métal (« single carrier device »).⁶⁻⁹ Les conditions de cette méthode sont les suivantes :

- Composant unipolaire
- Courant unipolaire due aux porteurs injectés
- Contacts ohmiques : barrière injection $< 0.3 \text{ eV}$ ¹⁰⁻¹²
- Courants de diffusion négligés
- Isolant parfait *i.e.* sans porteurs de charges intrinsèques et sans pièges
- Temps de relaxation diélectrique t_d du matériau supérieur au temps de transit t_{tr} des porteurs entre les 2 électrodes
- Mobilité constante

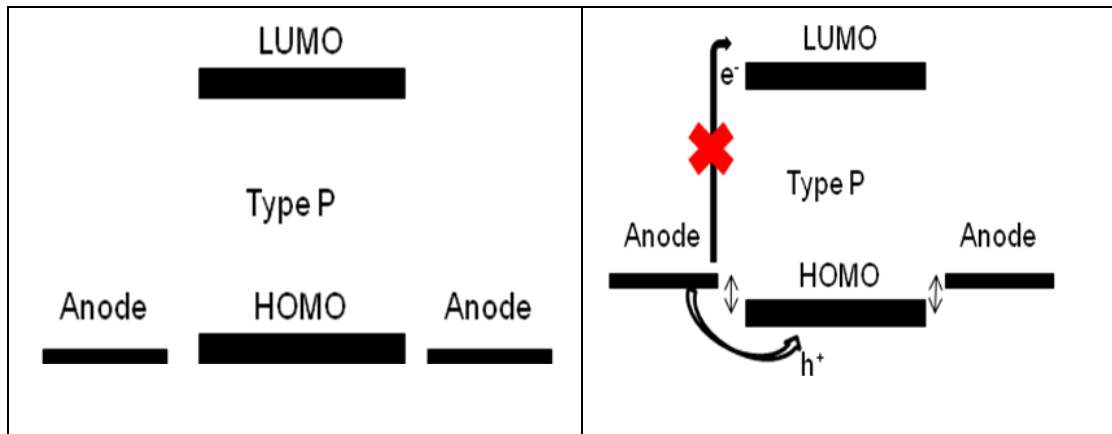


Fig. 6. 24 : Dispositif unipolaire idéal (gauche) et réel (droite) de trous (hauteur de barrière M/SCO $< 0.3 \text{ eV}$)

En effet, lorsque le dispositif est composé de deux contacts ohmiques pour un même type de porteurs (deux anodes par exemple cf Fig. 6 24) et d'un matériau semiconducteur (de type P par exemple) de mobilité constante et relativement faible, la structure est traversée par un courant unipolaire. De plus, si le temps de relaxation diélectrique t_d , défini par σ / ϵ où σ est la conductivité et ϵ la constante diélectrique du matériau, est supérieur au temps que mettent les charges à traverser le semiconducteur ($t_{tr} = L/(\mu E)$ où L est l'épaisseur et E l'intensité du champ électrique), les charges injectées ne sont plus écrantées par les porteurs intrinsèques. Il y a alors apparition d'une charge d'espace qui modifie la distribution spatiale du champ électrique et influe sur le courant. La caractéristique $J(V)$ prend alors la forme donnée sur la figure suivante.

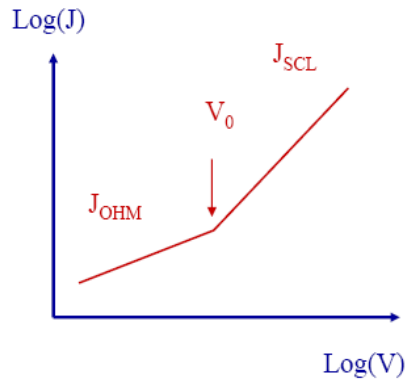


Fig. 6. 25 : Caractéristique J-V en échelle logarithmique d'un dispositif unipolaire de trous

Aux faibles valeurs de la tension, la caractéristique est linéaire et correspond au régime décrit par la loi d'Ohm.

$$J_{ohm} = \sigma_p E = q \cdot p_0 \cdot \mu_p \cdot \frac{V}{L} = \alpha V$$

Avec

σ_p : la conductivité du matériau de type P, q : la charge électrique élémentaire, p_0 : la concentration de porteurs libres résiduels ou issus du dopage (ou de la synthèse), μ_p : la mobilité des trous, V : la tension appliquée, L : l'épaisseur du film.

Au-delà d'une tension V_0 , le courant s'écarte de la droite et suit une loi quadratique ($J \sim \beta \mu V^2$). Ce comportement est caractéristique d'un courant qui est dominé par les charges injectées à partir des électrodes et qui est limité par la charge d'espace résultant de l'accumulation de ces porteurs injectés. Ce régime SCLC est ainsi identifié et peut être corrélé avec une variation en $1/L^3$ avec l'épaisseur du film. La mobilité de charge peut être déduite directement de la courbe à partir de l'équation qui suit, aussi connue sous le nom de loi de Child pour les solides.⁸⁻¹¹

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L^3} \mu_p V^2$$

Où

ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la permittivité relative du matériau organique, μ_p est la mobilité des trous, V est la tension appliquée et L l'épaisseur du film.

Les difficultés de cette technique résident avant tout dans l'élaboration de contacts parfaitement ohmiques en accord avec les niveaux électroniques (HOMO ou LUMO) du matériau organique étudié. Une barrière d'injection inférieure à 0.3 eV (cf Fig. 6 24, droite) est encore tolérée au-delà de laquelle le courant devient limité par les charges injectées. De plus, le matériau doit être dépourvu de pièges susceptibles de diminuer le nombre de porteurs injectés participant au courant.

6.4.1 Mise en œuvre expérimentale

La mise en œuvre de la technique SCLC pour la mesure de la mobilité a fait l'objet d'une longue période d'essais avant d'arriver à des caractéristiques et résultats exploitables et comparables à celles reportées dans la littérature. La structure utilisée pour réaliser les composants unipolaires de

trous (« hole-only devices »)¹³ est la suivante : ITO/PEDOT : PSS/D/Au. La structure totalement symétrique ITO/Au/D/Au a été utilisée mais a donné lieu à beaucoup de court-circuits en raison d'une diffusion de l'or dans la couche active. Dans ces deux cas de figure, l'injection des électrons est simultanément bloqué et le courant est essentiellement porté par les trous et limité par la charge d'espace.

Les électrodes d'ITO sont gravées à l'acide chlorhydrique 37% et nettoyées convenablement comme sur la figure 26 (Fig. 6 26). Le PEDOT : PSS est déposé sur l'ITO par spin coating sous condition atmosphérique puis séché sous vide à 130°C pendant 15 minutes. Le dépôt de la couche organique à analyser se fait ensuite par spin coating en utilisant, dans la plupart des cas, une solution concentrée de matériau donneur (10 mg/ml) dans un solvant très volatile comme le chloroforme afin de former des films très épais. Par ailleurs des épaisseurs différentes ont été élaborées en jouant sur la vitesse de rotation à la tournette afin de pouvoir déduire de façon non-ambiguë la mobilité des trous à partir des caractéristiques électriques du composant. Enfin, l'électrode d'or d'une 50 nm d'épaisseur est déposée par évaporation thermique sous vide à travers un masque définissant 6 composants unipolaires de surfaces variables. Les dispositifs, une fois réalisés, sont ensuite transférés en boîte à gants sous argon pour la caractérisation électrique courant-tension.

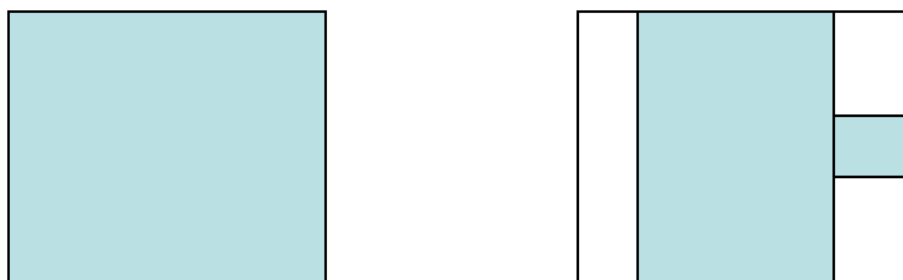


Fig. 6. 26 : Electrode d'ITO avant (gauche) et après (droite) gravure humide à HCl 37%

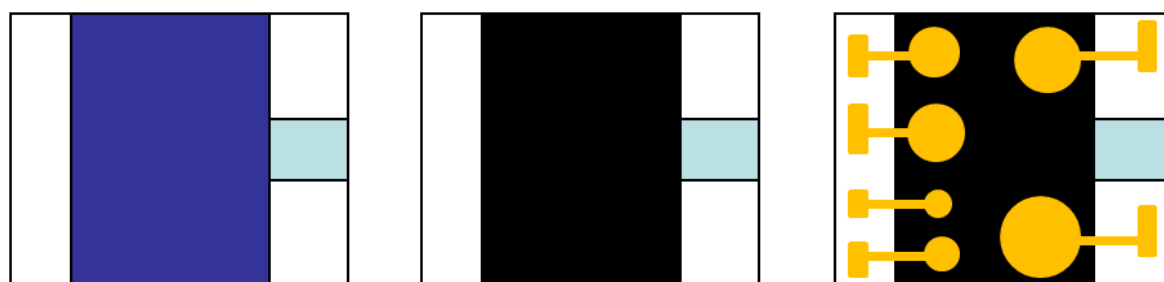


Fig. 6. 27 : De gauche à droite : ITO/PEDOT:PSS; ITO/PEDOT:PSS /D ; ITO/PEDOT:PSS /D /Au

6.4.2 Caractérisation électrique et extraction de la mobilité

La caractérisation électrique a été effectuée sous obscurité en injectant des charges à partir d'un sourcemètre Keithley 236 (utilisé en mode source-de-tension et mesure-de-courant correspondant). De manière générale, les faibles surfaces actives permettent d'observer le plus souvent les deux régimes de courant. Les données ont été tracées en échelle logarithmique log-log. Les valeurs de la mobilité ont été calculées dans le régime linéaire en fixant la quantité de porteurs résiduels connus pour le P3HT ($P = 10^{15} \text{cm}^{-3}$), ou dans le régime SCLC en prenant la valeur de permittivité relative $\epsilon_r = 3$ communément admise pour les matériaux organiques. Bien que le calcul de la mobilité absolue dans la zone linéaire ne soit pas extrêmement précise (la densité de porteurs résiduels est inconnue

pour les nouveaux matériaux évalués), il permet la comparaison de nouveaux matériaux structurellement semblables ayant des densités de porteurs résiduels *a priori* analogues (synthèse et purification à l'identique). Les mobilités extraites des deux régimes sont données par les expressions suivantes :

$$J_{ohm} = \sigma_p E = q \cdot p_0 \cdot \mu_p \cdot \frac{V}{L} = \alpha V \quad \mu_p = \frac{L}{q \cdot p_0} \cdot \frac{J_{ohm}}{V} \quad \mu_p = 6.25 \cdot 10^3 L \frac{J_{ohm}}{V}$$

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L^3} \mu_p V^2 \quad \mu_p = \frac{8L^3}{9\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \frac{J_{SCL}}{V^2} \quad \mu_p = 3.35 \cdot 10^{12} \cdot L^3 \frac{J_{SCL}}{V^2}$$

Avec:

P_0 (P3HT) = 10^{15} cm^{-3} à 300 K ; $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; J_{ohm} (A/cm²) ; L (cm); $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$; $\epsilon_r = 3$; J_{SCL} (A/cm²) ; μ_p (cm².V⁻¹.s⁻¹) .

6.4.3 Résultats avec le P3HT

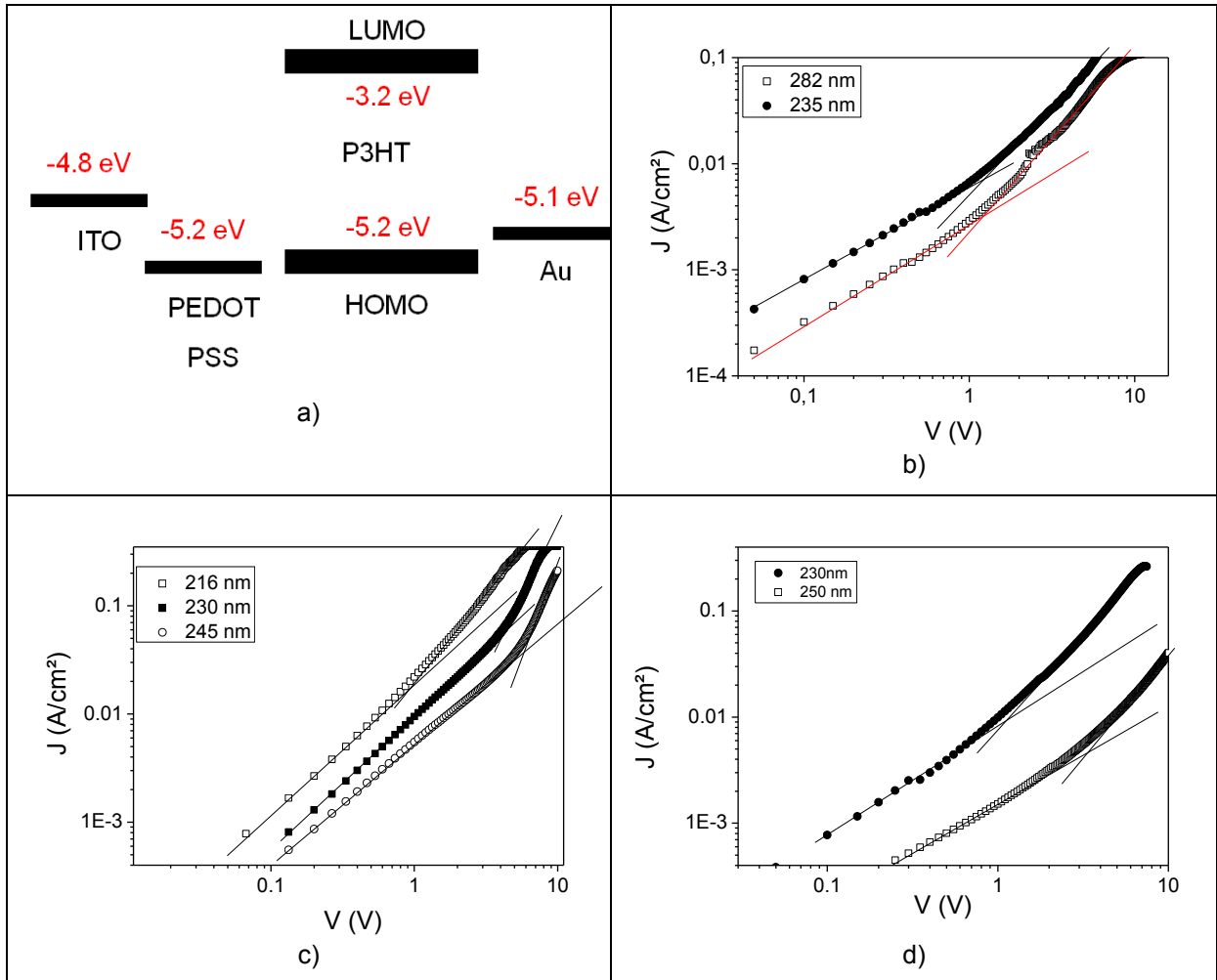


Fig. 6. 28 : a) Structure de bande du dispositif unipolaire de trous à base de P3HT ; Caractéristiques *J-V* des composants unipolaires de trous à base de : b) **1**, c) **2** et d) **3**.

Tableau 6. 9 : Caractéristiques des différents lots de P3HT ainsi que les valeurs de mobilité des trous correspondantes

	Origine	M_w	M_n	N	IP	RR	Epaisseur nm	$\mu_h^{Ohmique}$ ($cm^2 V^{-1}s^{-1}$)	μ_h^{SCLC} ($cm^2 V^{-1}s^{-1}$)
1	Plextronics	27 900	16 800	86	1.66	96	235	$[8-9] 10^{-4}$	$[1-2] 10^{-4}$
							282	$[3-4] 10^{-4}$	$[1-1.5] 10^{-4}$
2	Rieke	32 016	19 453	99	1.65	93	216	$[1-2] 10^{-3}$	$[4-5] 10^{-4}$
							230	$[1-2] 10^{-3}$	10^{-4}
							245	$[7-9] 10^{-4}$	$[4-5] 10^{-5}$
3	Rieke	61 000	26 522	135	2.30	91	230	10^{-3}	$5 10^{-4}$
							250	$9 10^{-4}$	$6 10^{-4}$

Les mobilités obtenues se situent dans la gamme de $1-6 10^{-4} cm^2V^{-1}s^{-1}$ et semblent augmenter légèrement avec la masse molaire moyenne des échantillons. Ces résultats sont bien en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.¹³⁻¹⁵

6.4.4 Résultats avec les BODIPYs

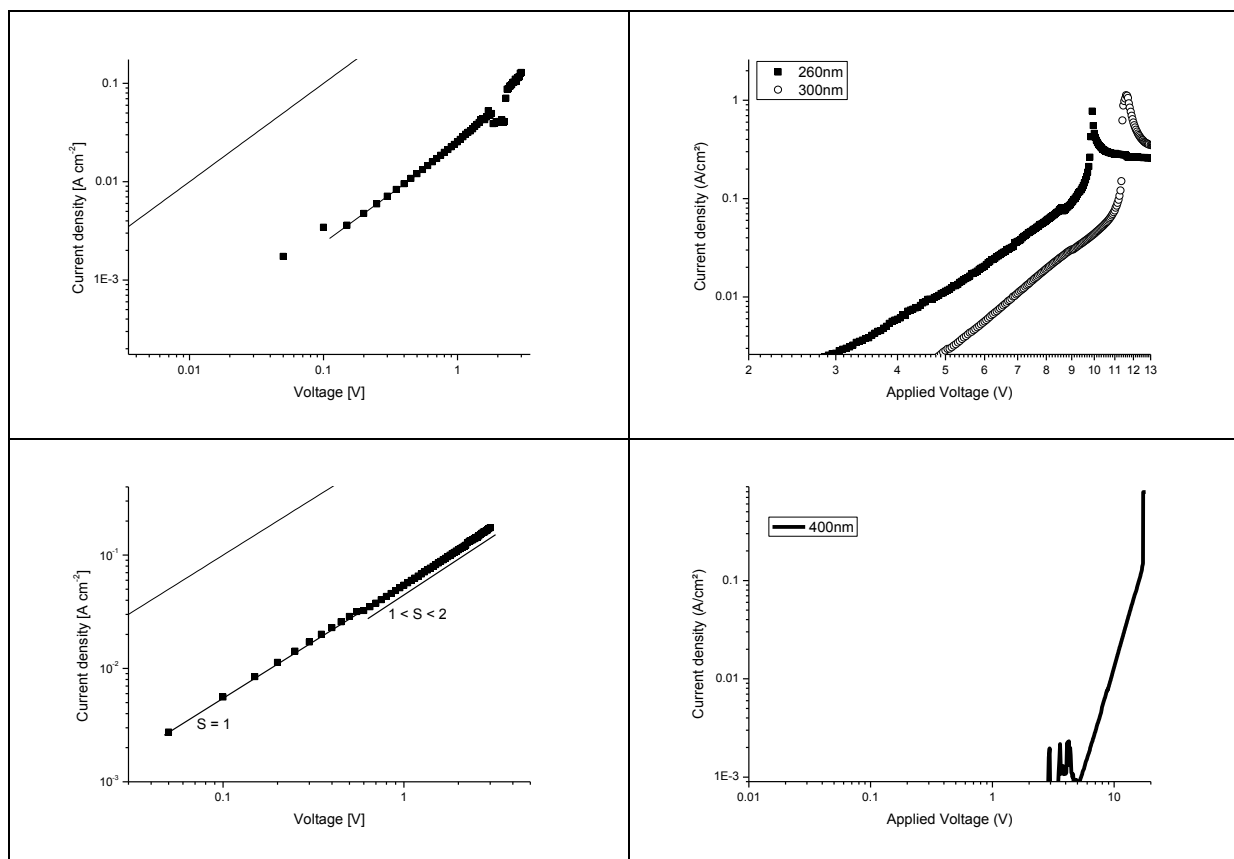


Fig. 6. 29 : Caractéristiques J - V des composants unipolaires de trous à base de dérivés du BODIPY. De haut en bas : composés **3** et **10**

Tableau 6. 10 : Valeurs de mobilité des trous au sein des dérivés de BODIPYs **3** et **10**

BODIPY	<i>Epaisseur nm</i>	μ_h^{Ohmique} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ_h^{SCLC} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
3	60	$4.7 \cdot 10^{-4}$	-
	260	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
	300	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
10	60	$9.0 \cdot 10^{-4}$	-
	400	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$

6.5 Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires

Les nouveaux dérivés du dicétopyrrolopyrrole (DPP) ont été synthétisés et caractérisés en solution par le Dr. Dora Démetér, le Dr Emilie Ripaud et Emmanuel Boucard, stagiaire M1 dans notre groupe. Quant aux nouveaux dérivés du dipyrrométhène de bore (BODIPY), ils ont été développés en partenariat avec le groupe de Raymond Ziessel à Strasbourg dans le cadre d'un projet soutenu par le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS.

6.6 Références

1. J. C. Carter; I. Grizzi; S. K. Heeks; D. J. Lacey; S. G. Latham; P. G. May; O. R. d. I. Panos; K. Pichler; C. R. Towns; H. F. Wittman, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 34.
2. S. A. Carter; M. Angelopoulos; S. Karg; P. J. Brock; J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *70*, 2067.
3. Y. Cao; G. Yu; C. Zhang; R. Menon; A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1997**, *87*, 171-174.
4. J. C. Scott; J. H. Kaufman; P. J. Brock; R. DiPietro; J. Salem; J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 2745.
5. A. R. Schlatmann; D. W. Floet; A. Hilberer; F. Garten; P. J. M. Smulders; T. M. Klapwijk; G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 1764.
6. N. F. Mott; R. W. Gurney, *Oxford University Press, London*, **1940**.
7. M. A. Lampert, *Phys. Rev.*, **1956**, *103*, 1648.
8. M. A. Lampert; P. Mark, *New York : Academic Press*, **1970**.
9. K. Weiser, *Science*, **1970**, *170*, 966-967.
10. C.-Y. Liu; S.-A. Chen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, *28*, 1743-1760.
11. G. G. Malliaras; J. C. Scott, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *85*, 7426.
12. W. Brütting; S. Berleb; A. G. Mückl, *Organic Electronics*, **2001**, *2*, 1-36.
13. Z. C. D. Chirvase, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen *J. Appl. Phys.*, **2003**, *93*, 3376.
14. V. D. Mihailetschi; H. X. Xie; B. de Boer; L. J. A. Koster; P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 699-708.
15. C. H. Woo; B. C. Thompson; B. J. Kim; M. F. Toney; J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16324-16329.

Elaboration et caractérisation de CSO à base de nouvelles classes de matériaux actifs

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de cellules solaires organiques à base de nouvelles classes de matériaux donneurs dérivés de petites molécules solubles.

Une première phase de ce travail a été consacrée à l'étude des cellules de type hétérojonction volumique à base de poly(3-hexylthiophène) et d'un dérivé soluble du fullerène C₆₀, le PCBM. Le nombre considérable de travaux déjà publiés sur ces dispositifs en ont fait un système modèle particulièrement approprié à l'étude des différents paramètres expérimentaux impliqués dans la fabrication de ce type de cellules et à leur optimisation.

Les protocoles expérimentaux définis sur la base de ces études ont été ensuite appliqués à l'évaluation de deux nouvelles classes de donneurs moléculaires à base du dicétopyrrolopyrrole (DPP) et de dipyrrométhène de bore (BODIPY).

Les travaux sur les donneurs dérivés du DPP ont porté sur la réalisation de différentes séries de cellules solaires à hétérojonction planaire et volumique et les résultats obtenus ont permis à la fois d'atteindre des performances intéressantes et de progresser dans la compréhension des relations structure-propriétés dans cette famille de donneurs moléculaires.

La dernière partie de ce travail concerne la réalisation et l'étude de cellules solaires à partir d'une classe originale de donneurs moléculaires dérivés du BODIPY. La caractérisation des propriétés électroniques de différentes familles de bodipys ainsi que la fabrication et l'étude de plusieurs séries de cellules solaires ont conduit à des avancées importantes et des rendements parmi les plus élevés obtenus jusqu'à présent sur des BHJ moléculaires à base d'accepteur dérivé du C₆₀ ont été obtenus. Par ailleurs ces travaux ont permis de mettre pour la première fois en évidence des effets coopératifs dans des BHJ moléculaires utilisant des donneurs multiples.

Mots clefs : Conversion photovoltaïque, cellules solaires organiques, hétérojonction, donneur-accepteur, chromophores

Preparation and characterization of Organic Solar Cells based on novel class of active materials

Abstract

This work deals with the preparation and characterization of organic solar cells based on novel classes of soluble molecular donors.

The first chapter is devoted to the study of bulk heterojunction organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and a soluble derivative of fullerene C₆₀. This type of device is used as a model system to analyze the various experimental parameters involved in the fabrication and optimization of organic solar cells. The experimental procedures defined on the basis of these studies have been subsequently applied to the evaluation of two classes of molecular donors namely diketopyrrolopyrrole (DPP) and boron dipyrromethene (BODIPY).

The work on DPP-based donors involved the fabrication of various series of bilayer and bulk heterojunction solar cells. The results of these investigations have led to interesting performances and to a better understanding of structure-properties relationships in this family of molecular donors.

The last part of this work concerned the study and realization of solar cells based on an original class of molecular donors derived from BODIPY. The characterization of the electronic properties of different families of BODIPYs as well as the preparation and study of several series of solar cells have led to important progress, and power conversion efficiencies among the highest reported so far for molecular BHJ solar cells based on soluble C₆₀ derivative have been obtained. Furthermore, first evidences of cooperative effects in molecular BHJ using multiple donors have also been presented.

Keywords : Photovoltaic conversion, organic solar cells, donor-acceptor, heterojunction, chromophores