



**HAL**  
open science

# Vers des composants électroniques organiques de grande surface et flexibles

Laurence Vignau

► **To cite this version:**

Laurence Vignau. Vers des composants électroniques organiques de grande surface et flexibles. Electronique. Université Bordeaux 1, 2011. tel-01005159

**HAL Id: tel-01005159**

**<https://theses.hal.science/tel-01005159v1>**

Submitted on 12 Jun 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.

N° d'ordre :

# HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

Ecole Doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur

par

**Laurence VIGNAU**

*Maître de Conférences*

-----  
**Vers des composants électroniques organiques de  
grande surface et flexibles**  
-----

Soutenue le 08 novembre 2011

**Composition du jury :**

Ludovic Escoubas, Professeur, Université Paul Cézanne Aix Marseille III	Rapporteur
Philippe Benech, Professeur, Institut polytechnique de Grenoble	Rapporteur
Thierry Toupance, Professeur, Université Bordeaux 1	Rapporteur
Thomas Heiser, Professeur, Université de Strasbourg	Examineur
Georges Hadziioannou, Professeur, Université Bordeaux 1	Président du jury
Valérie Vignéras, Professeur, IPB/ENSCBP	Examineur
Jean-Paul Parneix, Professeur, IPB/ENSCBP	Examineur



# SOMMAIRE

Introduction.....	5
I. CURRICULUM VITAE .....	9
II. Production scientifique .....	19
III. Activités d'enseignements.....	33
III.1. Service d'enseignement actuel .....	35
III.2. Enseignements effectués précédemment .....	36
IV. Activités de recherche en électronique organique .....	37
IV.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques.....	39
IV.1.1. Nature des semi-conducteurs organiques .....	39
IV.1.2. Comparaison entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques.....	40
IV.1.3. Molécules conjuguées / polymères conjugués .....	41
IV.2. Mise en place de la centrale de technologie des composants organiques ELORGA au laboratoire IMS.....	43
IV.2.1. La plateforme ELORGA .....	43
IV.2.2. Procédé de fabrication des OLEDs à l'IMS.....	44
IV.2.3. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par voltampérométrie cyclique .....	45
IV.3. Mes travaux sur les diodes électroluminescentes organiques .....	47
IV.3.1. Les OLEDs : contexte et état de l'art .....	48
IV.3.2. OLEDs à base de polymères fluorescents.....	50
IV.3.3. OLEDs à base de petites molécules fluorescentes .....	54
IV.3.4. OLEDs bleues à base de petites molécules phosphorescentes.....	60
IV.4. Mes travaux sur les cellules photovoltaïques organiques .....	62
IV.4.1. Les cellules photovoltaïques organiques .....	63
IV.4.2. Amélioration de la morphologie de la couche active des cellules PV organiques.....	68
IV.4.3. Cellules photovoltaïques organiques flexibles et de grande surface.....	79
V. Projet de recherche : Vers l'électronique organique flexible et de grande surface .....	85
V.1. Nouvelles électrodes transparentes pour les OLEDs et le photovoltaïque organique .....	87
V.2. Cellules photovoltaïques inverses imprimables sur de grandes surfaces.....	89
Références.....	93



# Introduction

Après ma formation d'ingénieur en chimie et physique, je me suis orientée vers l'étude des conducteurs organiques, domaine faisant appel à mes compétences dans ces deux disciplines. Lors de ma thèse de doctorat ainsi que de mon séjour post-doctoral au Japon mes recherches se sont concentrées sur les sels à transfert de charges. Il s'agit de matériaux organiques pour lesquels une conductivité métallique (et même supraconductivité) avaient été observée mais principalement sur les monocristaux. J'ai travaillé sur l'élaboration et la caractérisation de sels à transfert de charge par la technique de Langmuir-Blodgett. Cette technique permet d'assembler des molécules organiques avec un contrôle structural plus élevé que dans le cas des matériaux cristallins. Des applications de ces films minces conducteurs étaient alors envisagées au niveau technologique dans le domaine en pleine expansion de l'électronique moléculaire.

Ma thèse avait pour objectif l'étude du transfert d'électrons sur des électrodes modifiées par des films de conducteurs organiques par la technique de Langmuir-Blodgett. Mon intérêt s'est porté en particulier sur un dérivé du tétrathiofulvalène susceptible de former des films conducteurs après son oxydation par l'iode. Les méthodes utilisées pour cette étude étaient des techniques électrochimiques (telles que la spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie) et optiques (spectroscopie Infra-Rouge et UV-Visible). Ce travail a permis de mettre en évidence le mécanisme de dopage en deux étapes de ce type de film, c'est à dire le passage par une phase isolante constituée de dimères du cation radical puis l'obtention d'une phase conductrice correspondant à la formation de chaînes d'iode associées à l'apparition d'un état de valence mixte.

Après ma thèse et avant de partir au Japon j'ai obtenu un poste d'ATER à l'Université de Bordeaux, qui m'a permis d'appréhender le métier d'enseignant-chercheur. J'ai souhaité changer de laboratoire afin d'acquérir de nouvelles compétences et mon choix s'est porté sur le Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline (qui fait maintenant partie de l'Institut des Science Moléculaires) dans l'équipe de J.C. Lassègues et L. Servant qui avaient une activité de recherche en électrochimie sur les batteries et les supercondensateurs. Mes travaux ont porté l'étude de supercondensateurs à conduction protonique par Microspectrométrie Raman Confocale. Ce type de dispositif est réalisé à partir d'un électrolyte liquide ou polymère et de carbone activé de très grande surface spécifique ( $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ce qui permet de stocker une grande quantité de charges dans la double couche électrochimique qui apparaît spontanément à l'interface carbone / électrolyte. La sélectivité spatiale de la Microspectrométrie Raman Confocale (résolution  $\sim 1 \mu\text{m}^3$ ) permet de choisir spécifiquement la zone et le volume analysés dans une cellule électrochimique modèle et donc de déceler et d'identifier les espèces présentes grâce à leur signature vibrationnelle. J'ai participé au développement d'une cellule électrochimique modèle originale comportant deux fibres de carbone couplées à un potentiostat

et immergées dans divers électrolytes liquides et polymères. Celle-ci nous a permis à la fois de modéliser les supercondensateurs et d'étudier, à l'aide de la microspectrométrie Raman confocale, le comportement spectroélectrochimique du carbone, des électrolytes et de l'interface carbone / électrolyte.

Mon séjour post-doctoral au Japon a été dans la continuité thématique de ma thèse. J'ai mis en évidence la formation d'un film présentant une conductivité métallique jusqu'à 14 K sans aucun traitement secondaire tel qu'une oxydation à la vapeur d'iode. La stratégie utilisée consistait à former un film à partir de deux molécules distinctes, l'une amphiphile, l'autre portant un motif électroactif. Ce type de film a été étudié à l'aide de différentes techniques telles que la spectroscopie Infrarouge, la diffraction des Rayons X et des mesures de conductivité en fonction de la température.

Lors de mon séjour au Japon j'ai eu la chance d'être recrutée par société danoise Vir-Tech pour travailler sur l'élaboration de capteurs optiques à base de membranes polymères. J'ai donc eu l'opportunité de travailler un an au Danemark dans le privé, ce qui a été très formateur pour mon futur métier d'enseignante dans une école d'ingénieurs.

Suite à mon poste d'ATER, mon post-doc au Japon et mon expérience industrielle au Danemark j'ai été recrutée en 1999 comme Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux devenue depuis 2009 "Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux" (ENSCBP) et membre de l'Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB). Mon laboratoire d'accueil était le Laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM) dirigé par J.-P. Parneix, qui fait maintenant partie du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS). Le laboratoire possédait une longue expérience dans le domaine des polymères conducteurs et à mon arrivée j'ai été chargée de la mise en place d'une thématique de recherche sur l'utilisation des polymères conjugués semi-conducteurs en électronique organique. En effet, depuis la découverte du premier polymère conducteur électronique, le poly(acétylène) par H. Shirakawa, A.G. Mc Diarmid and A.J. Heeger<sup>1</sup> qui ont été récompensés par le prix Nobel en 2000, les matériaux organiques conjugués sont devenus une nouvelle classe de matériaux incontournable dans les domaines de l'électronique et l'optoélectronique. Des efforts de recherche académiques et industriels significatifs ont été menés sur les molécules  $\pi$ -conjuguées depuis ces trente dernières années étant données leur propriétés électroniques et opto-électroniques uniques. La découverte de l'électroluminescence dans les molécules organiques de faible masse molaire en 1987 et dans les polymères en 1990 a permis en quelques années d'accéder à des applications commerciales. Ainsi nous avons aujourd'hui accès à des écrans OLEDs dans des objets courants comme les téléphones portables.

J'ai été à l'origine, avec J.-P. Parneix puis par la suite avec L. Hirsch et G. Wantz, de la mise en place de la plateforme d'électronique organique ELORGA du laboratoire IMS. Cette centrale de technologie est maintenant parfaitement opérationnelle et constitue une des plateformes d'électronique organique les mieux équipées en France. Afin d'établir un lien étroit entre mes

activités de recherche et les enseignements que je dispense, cette plateforme ELORGA est mise à disposition des étudiants à l'occasion des Travaux Pratiques pour élaborer et caractériser des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), des cellules photovoltaïques organiques ainsi que des transistors à effet de champ organiques (OFETs).

Je me suis dans un premier temps intéressée aux OLEDs avec pour objectifs la compréhension des mécanismes liés à l'électroluminescence organique, l'optimisation des structures des dispositifs et l'utilisation de matériaux innovants pour l'électroluminescence en particulier pour le bleu. Mon activité sur les OLEDs s'est ensuite étendue à partir de 2005 aux cellules photovoltaïques organiques qui constituent la plus grande partie de mon activité actuelle. Contrairement aux cellules à base de silicium, celles-ci pourront être aisément fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra de s'intégrer facilement dans les objets courants. Je m'intéresse plus particulièrement à l'amélioration des performances des cellules par un contrôle de la morphologie de la couche active, à l'élaboration de cellules de grande surface sur substrats flexibles et au développement d'électrodes conductrices transparentes potentiellement imprimables.

Ce mémoire vise à présenter mes activités de recherche et d'enseignement depuis mon recrutement en tant que Maître de Conférences. La première partie est composée de ma notice individuelle constituant un résumé de ma formation et des activités présentées dans les chapitres suivants. La seconde partie comporte le résumé de ma production scientifique. Dans les troisième et quatrième chapitres sont présentés les enseignements et les activités de recherche effectués depuis mon recrutement, la dernière partie étant dédiée à la présentation de mon projet de recherche.



# I. CURRICULUM VITAE



# Laurence VIGNAU

*Maître de Conférences, IPB/ENSCBP*

Née le 28 juillet 1970

Mariée, 3 enfants

Laboratoire IMS - Site ENSCBP

16 Avenue Pey Berland

33607 Pessac Cedex

Tél : 05 40 00 27 11

e-mail : laurence.vignau@ims-bordeaux.fr

Depuis 1999

## **Maître de Conférences**

*Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB) – Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique (ENSCBP)*

*Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système – UMR 5218*

Sujet de recherche : Electronique organique : élaboration, caractérisation et optimisation de composants organiques (cellules photovoltaïques et diodes électroluminescentes organiques)

Nov 98 / Sept 99

## **Ingénieur en Recherche et Développement**

*Vir-Tech ApS, Danemark*

Sujet de recherche : Mise au point de capteurs optiques de polluants dans l'eau à base de membranes polymères

Juil 97 / Nov 98

## **Chercheur postdoctoral**

*Tokyo Shosen University, Japon*

Sujet de recherche : Nouveaux conducteurs organiques sous la forme de films minces de Langmuir-Blodgett

Sept 96 / Juil 97

## **ATER**

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université Bordeaux 1*

Sujet de recherche : Spectroélectrochimie par Microspectrométrie Raman Confocale - Application à l'étude de supercondensateurs

Oct 93 / Déc 96

## **Doctorat**

*Laboratoire de Photophysique et Photochimie Moléculaire, Université Bordeaux 1*

Directeur de thèse : **Pr Jean-Pierre Morand**

Sujet de recherche : Etude du transfert de charges sur des électrodes modifiées par des films de Langmuir-Blodgett

Sept 90 / Juin 93

## **Ecole Nationale de Chimie et Physique de Bordeaux (ENSCP)**

Sept 93 / Juin 93

## **DEA "Physico-chimie de la Matière et de l'environnement"**

*Université Bordeaux 1*

Sept 88 / Juin 90

## **DEUG A Physique – Chimie**

*Université Bordeaux 1*

## ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

- **Service actuel :**

Une grande partie de mon service est effectuée à l'Ecole Nationale de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux (**ENSCBP**). J'enseigne dans les 2 formations d'ingénieurs de l'ENSCBP, à savoir :

- ✓ **FICP** (Formation d'Ingénieur en Chimie-Physique)
  - ✓ **IM** (Ingénieur Matériaux) qui est une formation par l'apprentissage
- Cours sur l'électronique organique (8 h) *3<sup>ème</sup> année FICP ENSCBP, Option Micro-Nanotechnologies*
  - Cours sur le photovoltaïque organique (10 h) *Licence Pro PROGEDEE, Université Bordeaux 1*
  - TP d'électronique organique (24 h) *2<sup>nde</sup> année FICP ENSCBP*
  - Cours de "Matériaux pour l'optique" (20 h) *2<sup>nde</sup> année IM ENSCBP*
  - Cours de physique générale (45 h) *1<sup>ère</sup> année IM ENSCBP*
  - TP d'électronique (24 h) *1<sup>ère</sup> année FICP ENSCBP*
  - TP d'électrochimie (48h) *1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> année FICP ENSCBP*
  - Projets *1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> année FICP ENSCBP*
  - Tutorat *1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> année FICP ENSCBP*

- **Enseignements effectués précédemment :**

Cours sur les Matériaux diélectriques (12 h) *1<sup>ère</sup> année IM ENSCBP*  
Cours de physique (34 h) *Préparation aux concours communs Polytechnique*  
Cours de chimie-physique (10 h) *Préparation aux concours communs Polytechnique*  
Cours sur les semi-conducteurs organiques (6 h) *Master Pro Système à coeur optique*

## ACTIVITES ADMINISTRATIVES

2010-...	Responsable du module " <b>Entreprise et Filières Industrielles</b> " à l'ENSCBP
2003-2009	Membre élue du <b>Conseil d'Administration</b> de l'ENSCBP
2003-2006	<b>Responsable de la 2<sup>ième</sup> année</b> de l'ENSCBP
2003-2006	Membre de la <b>commission de scolarité</b> de l'ENSCBP
2000-2005	<b>Responsable</b> de la préparation aux Concours Communs Polytechniques (concours national DEUG), option Chimie, à l'Université Bordeaux I
2000-2006	Membre du <b>Conseil Paritaire d'Etablissement</b> de l'ENSCBP

## ANIMATION SCIENTIFIQUE

- Titulaire de la Prime d'Excellence Scientifique depuis 2009 et de la PEDR depuis 2005.

- Membre du comité d'organisation de la conférence "**Eurodisplay 2011**" à Arcachon du 19 au 22 septembre 2011. J'ai été chargée de m'occuper des sponsors et exhibitions.
- Responsable de l'organisation d'un workshop international dans le cadre du projet européen **Enermat** à l'université de Bordeaux du 12 au 13 septembre 2011.
- Responsable de l'organisation du congrès "**Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjuguées 2009**" (MNPC09) à Arcachon du 20 au 23 octobre 2009
- Depuis 2001 : Membre du **Comité Scientifique** du congrès "**Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjuguées**" (MNPC, ex JPC)
- Depuis 2009 : Membre du comité de pilotage du réseau français sur le photovoltaïque organique **NANORGASOL**. Ce réseau concerne la recherche et la technologie liées à l'élaboration, la caractérisation, et le conditionnement des cellules photovoltaïques dites de 3<sup>ème</sup> génération. Il est soutenu par la Mission Ressources et Compétences Technologiques (MRCT) du CNRS.
- Invitation d'une semaine à l'Université du Québec à Montréal (novembre 2007) dans le cadre d'un accord de coopération franco-québécois.
- Responsable des stages de formation du **Club Visu SID-France "Les technologies d'affichage et de visualisation électroniques"** (depuis 2008)
- Mise en place et responsable de la formation CNRS "**Optoélectronique et électronique organique**" dans le cadre de la formation permanente du CNRS. Cette formation a eu lieu en 2007 et 2008 et sera organisée à nouveau en 2012 à Bordeaux.
- Membre du **Comité d'organisation** des 8<sup>ième</sup> Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux (JCMM2004) à La Rochelle du 31 mars au 2 avril 2004.

#### RESPONSABILITES ET PARTICIPATION A DES CONTRATS DE RECHERCHE

Mon activité de recherche est centrée sur l'électronique organique. Elle a débuté sur les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), puis s'est étendue aux cellules photovoltaïques organiques qui constituent la plus grande partie de mon activité actuelle. Celle-ci a été, est et sera menée au travers des projets de recherche suivants.

- |           |  |
|-----------|--|
| 2012-2014 | <p><b>HOME-OLED (Design de Matériaux hôtes pour des Diodes Organiques Electrophosphorescentes bleues haute performance : une nouvelle approche)</b><br/> <i>ANR 2011, Programme Blanc - SIMI 7</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Coordination : Sciences chimiques de Rennes (J. Rault-Berthelot)</li> <li>▪ Partenaires : <b>IMS (L. Vignau)</b>, LPICM (Polytechnique), LPPSM (Cachan)</li> <li>▪ Budget total du projet : 1 496 360 €</li> <li>▪ Financement demandé : 459 888 € (35 984€ pour l'IMS)</li> </ul> |
| 2012- ... | <p><b>EQUIPEX ELORPrintTec (BordEaux University Facility FOR the Printed Organic Electronics: from Molecules to Devices and SysTem Architectures as well as their Commercialization)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Coordination : LCPO (G. Hadziioannou)</li> </ul> <p>Dans ce projet je suis co-responsable avec Mario Maglione de l'ICMCB du Cluster 3 "An ultra high vacuum cluster for soft and hard materials thin film deposition,</p>  |

characterization and batch fabrication of full-scale devices and systems".

09/2010-08/2013 **IMAGE (Innovative printable electrode materials for high performance organic lighting devices and solar cells)**

*ANR Inter Carnot Fraunhofer 2010*

- Coordination : LCPO (G. Hadziioannou)
- Partenaires : CRPP (Bordeaux), **IMS (L. Vignau)**, IPMS (Fraunhofer, Dresde)
- Budget total du projet : 748 k€
- Financement obtenu : 444 k€ (83 k€ pour l'IMS)

01/2010 - 12/2013 **IMPEC (Matériaux innovants pour électrodes de cellules solaires photovoltaïques)**

*ANR "HABISOL" 2009*

- Coordination : LCPO (E. Cloutet)
- Partenaires : CRPP (Bordeaux), IM2NP (Marseille), **IMS (L. Vignau)**, LPICM (Polytechnique), ARKEMA, HUTCHINSON
- Budget total du projet : 3 M€
- Financement obtenu: 1 109 205 € (169 519 € pour l'IMS)

01/2010 - 10/2012 **ENERMAT (Materials for Energy)**

*Projet européen : Atlantic Area Transnational Cooperation Program*

- Coordination générale : Université de Caen (A. Wahl)
- **Coordination du WP2 : IMS (L. Vignau)**
- Partenaires : CICECO (Portugal), CRISMAT (Caen), Université de Bordeaux (IMS, ISM, LCPO, ICMCB), Université Santiago de Compostella (Espagne), University of Liverpool (GB)
- Financement alloué à l'IMS : 94 557 €

Dans ce projet je suis responsable du WP2 et membre de "l'Executive Board"

01/2010 - 12/2012 **FLEXNET (The Network of Excellence for the Exploitation of Flexible, Organic and Large Area Electronics)**

*Projet européen : Réseau d'excellence*

- Coordination générale : C. Von Dewitz (VDI/VDE Innovation + Technik GmbH, Germany)
- **Coordination du WP2.2 : CNRS-Bordeaux (LCPO+IMS)**
- Partenaires : VDI/VDE Innovation + Technik GmbH (Germany), CEA – LITEN, Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT, Finland), Politechnika Lodzka (TUL, Poland), Università degli Studi di Catania (UNICT, Italy), Aristotelio Panepistimio Thessalonikis (AUTH, Greece), Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'energia e lo Sviluppo economico sostenibile (ENEA, Italy), Univesidade do Algarve (UALG, Portugal), Universitat Rovira i Virgili (URV, Spain), Universitatea Politehnica din Bucuresti (UPB, Romania), Politechnika Warszawska (WUT, Poland), **CNRS-Bordeaux**, Ustav Makromolekularni Chemie AV CR, v.v.i. (IMC, CzechRepublic), University of Patras (UPAT, Greece), Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique (CSEM, Switzerland), Universitat Autònoma de Barcelona (UAB, Spain), Technische Universität Chemnitz (TUC)
- Financement alloué au LCPO+IMS : 212 700 €

Dans ce projet je m'occupe plus particulièrement des sous-tâches 2.5 (characterization of materials) et 2.6 (Processing and devices integration)

01/2010-12/2010 **Cellules photovoltaïques polymères**

*Appel d'offre BQR 2009, Université de Bordeaux*

- Responsable : IMS (L. Vignau)

- 2008-2012
  - Financement alloué : 45 000 € (financement d'un post-doc pour un an)

**CELLORGAFLEX (CELLules solaires ORGaniques et hybrides organique-inorganiques FLEXibles)**  
*GIS AMA (Advanced Materials in Aquitaine)*

  - Coordination : ISM (T. Toupance)
  - Partenaires : IMS, IPREM, LCPO, ICMCB, CPMOH, CRPP
  - Financement alloué : 560 000 € (60 k€ pour l'IMS : financement d'un post-doc de 18 mois)

Dans ce projet je suis responsable de la Tâche 3 : Caractérisations / Dispositifs
- 01/2007-09/2010
  - **Coordination : IMS (L. Vignau)**
  - Partenaires : LCPO, Laboratoire des Composants Solaires (CEA / INES), Rescoll (PME)
  - Budget total du projet : 1 184 448 €
  - Financement alloué : 417 404 € (148 720 € pour l'IMS)

**SOLCOP (Cellules photovoltaïques à base de copolymères à blocs rigide-flexibles)**  
*ANR "Solaire Photovoltaïque" 2006*
- 2006-2008
  - Partenaires : **Laurence Vignau (IMS)** et Ricardo Izquierdo (Université du Québec à Montréal, UQAM)
  - Financement : 5 stages de doctorants de 1 à 3 mois et 4 missions d'une semaine de permanents

**Cellules solaires organiques avec électrode transparente en nanotubes de carbone**  
*Contrat de coopération de recherche scientifique et technologique franco-qubécoise 2006*
- 2005-2007
  - Coordination : **IMS (J.P. Parneix)**
  - Partenaires : LPCP (Pau), IXL, Thales Avionics, Paniplast (PME), TDM (PME)
  - Financement alloué : 996 k€ (576 k€ pour l'IMS)

**AFFOR (AFFicheurs ORganiques)**  
*Financement : Région Aquitaine, FEDER, ANR*

## ENCADREMENT DOCTORAL ET DE RECHERCHE

### **Co-encadrement de thèses**

- 2011-2013
  - **Frédéric Guillain** : Développement de cellules photovoltaïques organiques stables et de grande surface
  - Financement Région Aquitaine / IPB
- 2007-2010
  - **Loïc Bailly** : Cellules photovoltaïques organiques souples de grande surface
  - Financement CIFRE Sony
  - Situation actuelle : Ingénieur sur la plateforme **CANOE** (Consortium Aquitain d'innovation en Nanomatériaux et électronique OrganiqueE)
- 2005-2009
  - **Habiba Bejbouji** : Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques organiques
  - Financement AUF
  - Situation actuelle : Chercheur post-doctoral à l'EMN de Lille
- 2005-2008
  - **Mathieu Urien** : Cellules photovoltaïques organiques à base de nouveau copolymères à blocs de type rigide-flexibles

	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Financement Région Aquitaine</li> <li>▪ Situation actuelle : Docteur-ingénieur chez Saint Gobain</li> </ul>
2003-2006	<p><b>Nolwenn Huby</b> : Optimisation des performances d'OLEDs à base de dérivés du silole par le contrôle des structures moléculaire et supramoléculaire</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Financement MENRT</li> <li>▪ Situation actuelle : Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1</li> </ul>
2001-2004	<p><b>Guillaume Wantz</b> : Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Financement CNRS BDI / Région Aquitaine</li> <li>▪ Situation actuelle : Maître de Conférences à l'IPB</li> </ul>
1999-2002	<p><b>Marie-Béatrice Dufourg</b> : Caractérisations électriques des interfaces polymère / métal dans les diodes électroluminescentes organiques</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Financement CNRS BDI / Région Aquitaine</li> <li>▪ Situation actuelle : Chercheur à l'Université de Manchester (U.K.)</li> </ul>

### **Responsabilité de post-docs**

Depuis mai 11	<b>Mamatimin Abbas</b> : Mesure des mobilités de charges par temps de vol – <i>Projet CELLORGAFLEX</i>
Depuis janv 11	<b>Mahfoudh Raissi</b> : Cellules photovoltaïques organiques à électrode en nanotube de carbone – <i>Projet ANR IMPEC</i>
Jan-Déc 10	<b>Mahfoudh Raissi</b> : Cellules photovoltaïques organiques à base de copolymères à blocs – <i>Projet BQR, Université de Bordeaux</i>
Avril 09 – Sept 10	<b>Habiba Bejbouji</b> : Cellules photovoltaïques organiques à base de copolymères à blocs – <i>Projet ANR SOLCOP</i>

### **PARTICIPATION A DES JURYS DE THESEES**

Véronique Gernigon	Titre non défini <i>Thèse de l'Université de Strasbourg, qui sera soutenue le 16/12/2011 à Strasbourg</i>
Célia Nicolet	Synthèse de (co)polymères à base de Poly(3-hexylthiophène) pour le photovoltaïque organique <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, qui sera soutenue le 12/12/2011 à Bordeaux</i>
Damien Thirion	Modulation des propriétés d'isomères de DiSpiroFluorène-IndénoFluorène pour des applications en diodes électroluminescentes organiques bleues <i>Thèse de l'Université Rennes 1, qui sera soutenue le 08/12/2011 à Rennes</i>
Harikrishna Erothu	Synthesis and photovoltaic applications of novel copolymers based on poly(3-hexylthiophene) <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 25/02/2011 à Bordeaux</i>
Loic Bailly	Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 03/09/2010 à Bordeaux</i>
Nicolas Cocherel	Oligophénylènes à ponts "spiro" : synthèses, propriétés et applications en électronique organique <i>Thèse de l'Université Rennes 1, soutenue le 19/01/2010 à Rennes</i>

Habiba Bejbouji	Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques <i>Thèse des Universités Hassan Premier et Bordeaux 1 soutenue le 04/12/2009 à Settat (Maroc)</i>
Fanny Richard	Conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs "bâtonnet-pelote" en vue d'applications photovoltaïques : de la macromolécule au dispositif <i>Thèse de l'Université Strasbourg, soutenue le 28/11/2008 à Strasbourg</i>
Mathieu Urien	Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 16/10/2008 à Bordeaux</i>
Nolwenn Huby	Optimisation des performances d'OLEDs à base de dérivés du silole par le contrôle des structures moléculaire et supramoléculaire <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 22/06/2006 à Bordeaux</i>
Max-José Mabiala	Etude de la distribution du champ électrique dans une diode électroluminescente organique par spectroscopie d'électro-absorption <i>Thèse de l'Université Toulouse III, soutenue le 04/06/2006 à Toulouse</i>
Guillaume Wantz	Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 08/12/2004 à Bordeaux</i>
Marie-Béatrice Dufourg	Caractérisations électriques des interfaces polymère/métal dans les diodes électroluminescentes organiques <i>Thèse de l'Université Bordeaux 1, soutenue le 10/12/2002 à Bordeaux</i>

#### PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS LORS DE CONGRES

Mon activité de recherche a fait l'objet jusqu'en septembre 2011 de :

- 37 publications (dont 2 en cours de soumission)
- 8 conférences invitées
- 19 conférences orales (hors conférences invitées) en congrès internationaux
- 20 conférences orales (hors conférences invitées) en congrès nationaux
- 30 présentations par affiche en congrès internationaux
- 20 présentations par affiche en congrès nationaux



## **II. Production scientifique**



## PUBLICATIONS

- P37 *"Rod-Coil Block Copolymers for enhanced Performances in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: Correlation between Morphology and Photovoltaic Characteristics"*  
D. H. Deribew, C. Nicolet, C. Renaud, G. Fleury, C. Brochon, E. Cloutet, L. Vignau, H. Cramail, G. Hadziioannou, en préparation
- P36 *"Annealing-free fabrication of High-Efficiency Organic Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) by using block copolymer as compatibilizer and nanostructuring agent"*  
C. Renaud, S. H. Mougner, D. H. Deribew, G. Fleury, C. Brochon, E. Cloutet, L. Vignau, G. Hadziioannou, **Adv. Mat. Communications**, soumis
- P35 *"Optimization of the Bulk heterojunction Composition for Enhanced Photovoltaic Properties: Correlation between Phase Behavior and Performance"*  
C. Nicolet, D. H. Deribew, C. Renaud, G. Fleury, C. Brochon, E. Cloutet, L. Vignau, G. Wantz, H. Cramail, M. Geoghegan, G. Hadziioannou, **J. Phys. Chem. B**, **115 (44)** (2011), 12717–12727
- P34 *"Blue Emitting 3 $\pi$ -2spiro Terfluorene-Indenofluorene Isomers : A Structure Properties Relationship Study"*  
C. Poriel, J. Rault-Berthelot, D. Thirion, F. Barrière, L. Vignau' **Chemistry - A European Journal**, (2011) sous presse
- P33 *"Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: role of the casting solvent"*  
M. T. Dang, G. Wantz; H. Bejbouji, M. Urien, L. Vignau, O. J. Dautel, L. Hirsch, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **95** (2011) 3408–3418
- P32 *"Incorporation of Spiro-Xanthene units in blue emitting oligophenylene frameworks: A New molecular design for OLED applications"*  
C. Poriel, N. Cocherel, J. Rault-Berthelot, L. Vignau, and O. Jeannin, **Chemistry - A European Journal**, **17** (45) (2011) 12631–12645
- P31 *"Synthesis and properties of a blue bipolar Indenofluorene emitter based on a D- $\pi$ -A design"*  
D. Thirion, J. Rault-Berthelot, L. Vignau, C. Poriel, **Organic Letters**, **13** (16) (2011), 4418-4421
- P30 *"Conjugated rod-coil block copolymers and optoelectronic applications"*  
A. De Cuendias, R.C. Hiorns, E. Cloutet, L. Vignau, H. Cramail, **Polymer International**, **59** (11) (2010) 1452-1476
- P29 *"Photovoltaic devices based on Polyaniline as Hole Injection Layer"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, G. Wantz, J. L. Miane, T. Olinga, M. Harmouchi, E. M. Oualim, A. Mouhsen, **Physical and Chemical News**, **53** (2010) 1-4
- P28 *"Synthesis of donor-acceptor multiblock copolymers incorporating fullerene backbone repeat units"*  
R.C. Hiorns, E. Cloutet, E.Ibarboure, A. Khoukh, H. Bejbouji, L. Vignau, H. Cramail, **Macromolecules**, **43**(14) (2010) 6033-6044
- P27 *"DiSpiroXanthene-IndenoFluorene: A new blue emitter for non-doped OLED applications"*  
N. Cocherel, C. Poriel, L. Vignau, J.-F. Bergamini, J. Rault-Berthelot, **Organic Letters**, **12** (3) (2010) 452-455
- P26 *"Influence of the nature of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, J.-L. Miane, T. Olinga, G. Wantz, A. Mouhsen, E.M. Oualim, M. Harmouchi, **Materials Science and Engineering B, Solid-State Materials for Advanced Technology**, **166** (3) (2010) 185-189
- P25 *"Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, J.-L. Miane, M.-T. Dang, E. M. Oualim, M. Harmouchi, A. Mouhsen, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **94**(2) (2010) 176-181

- P24 "Main-chain fullerene for organic photovoltaics"  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, N. Lemaitre, C. Absalon, H. Cramail, **Macromolecules**, **42** (2009) 3549-3558
- P23 "New  $3\pi$ - $2\pi$  Spiro ladder type phenylene materials: synthesis, physicochemical properties and applications in OLEDs"  
N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Audebrand, A. M. Z. Slawin, L. Vignau, **Chemistry, A European Journal**, **14** (36) (2008) 11328-11342
- P22 "Poly(3-hexylthiophene) based diblock copolymers synthesized by 'click' chemistry"  
M. Urien, E. Cloutet, R. C. Hiorns, L. Vignau, H. Cramail, **Macromolecules**, **41** (19) (2008), 7033-7040
- P21 "PL and EL properties of oligo(p-phenylene vinylene) (OPPV) derivatives and their applications in organic light-emitting diodes (OLEDs)"  
A. Chaieb, L. Vignau, R. Brown, G. Wantz, N. Huby; J. François, C. Dagron-Lartigau, **Optical Materials**, **31** (2008) 68-74
- P20 "Effect of the Regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of Organic Photovoltaic Devices"  
M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, J.-P. Parneix, **Polymer International**, **57** (2008) 764-769
- P19 "DiSpiroFluorene-IndenoFluorene derivatives as new building blocks for blue organic electroluminescent devices and electroactive polymers"  
C. Poriel, J.-J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Cocherel, A. M. Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraza, N. Audebrand, L. Vignau\*, N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, **Chemistry, A European journal**, **13** (36) (2007) 10055 - 10069
- P18 "Field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene): effect of impurities"  
M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail, J.-P. Parneix, **Organic electronics**, **8** (2007) 727-734
- P17 "Study of the influence of the molecular organization on single-layer OLEDs' performances"  
L. Aubouy, P. Gerbier, C. Guérin, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, **Synthetic Metals**, **157** (2007) 91-97
- P16 "Silole derivatives : relationship between molecular arrangement and OLED efficiency"  
P. Gerbier, L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, **Proc. SPIE, The International Society for Optical Engineering**, **6192** (2006) 631
- P15 "Nanostructuring of Phenylenevinylenediimide-Bridged Silsesquioxane: From Electroluminescent Molecular J-Aggregates to Photoresponsive Polymeric H-Aggregates"  
O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J.-P. Lère-Porte, J.-P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J.J. E. Moreau, **Journal of the American Chemical Society**, **128** (4) (2006) 4892-4901
- P14 "Polymer light emitting diodes with a phenyleneethynylene derivative as a novel blocking layer for efficiency enhancements"  
G. Wantz, O. Dautel, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, L. Hirsch, J.J.E. Moreau, J.P. Parneix", **Synthetic Metals**; **156** (2006) 690-694
- P13 "Injection and transport processes in Organic Light Emitting Diodes based on a novel silole derivative"  
N. Huby, L. Hirsch, G. Wantz, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix, L. Aubouy, P.Gerbier, **Journal of Applied Physics**, **99** (2006) 084907
- P12 "Layered organic film growth by substrate temperature tuning for efficiency-enhanced OLEDs"  
G. Wantz, O.J. Dautel, R. Almairac, L. Hirsch, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J.P. Lère-Porte, J.P. Parneix and J.J.E. Moreau, **Organic electronics**, **7** (2006) 38-44

- P11 "Confined Photoactive Substructures on a Chiral Scaffold: The Design of an Electroluminescent Polyimide as Material for PLED"  
O.J. Dautel, G. Wantz, D. Flot, J.-P. Lère-Porte, J.J.E. Moreau, J.P. Parneix, F. Serein-Spireau and L. Vignau, **Journal of Materials Chemistry**, **15** (2005) 4446-4452
- P10 "Correlation between the ITO morphology and the performances of polymer light-emitting diodes"  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **Thin Solid Films**, **485** (2005) 247-251
- P9 "Temperature dependence of the electroluminescence spectra of BDMO-PPV polymer light-emitting diodes"  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **Journal of Applied Physics**, **97** (2005) 034505
- P8 "Dipyridylphenylaminosilole: a case of luminescence enhancement by chromophoric synergism"  
L. Aubouy, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Guérin, P. Gerbier, **Compte Rendu de Chimie**, **8** (2005) 1262-1267
- P7 "Synthesis of new dipyridylphenylaminosiloles for highly emissive organic electroluminescent devices"  
L. Aubouy, P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.M. Janot, **New Journal of Chemistry**, **28** (2004) 1086-1090
- P6 "Conducting organic Langmuir-Blodgett films : state of the art and recent progress"  
M. Izumi, V.M. Yartzev, H. Ohnuki, L. Vignau and P. Delhaès, **Recent Res. Devel. Physical Chem.**, **5** (2001) 37-75
- P5 "Conducting properties of Langmuir-Blodgett films based on BEDO-TTF"  
L. Vignau, H. Ohnuki, Y. Ishizaki, T. Imakubo, R. Kato and M. Izumi, **Synthetic Metals**, **102** (1999) 1723-1724
- P4 "Novel conducting LB films based on the oxygen substituted TTF-type donor BEDO-TTF and fatty acid"  
M. Izumi, H. Ohnuki, L. Vignau, M. Nagata, Y. Ishizaki, **Solid State Physics**, **34** (1999) 270-278
- P3 "Langmuir-Blodgett films of BEDO-TTF / behenic acid : effect of the molecular fraction of BEDO-TTF and of the substitution of behenic acid for other amphiphilic molecules"  
L. Vignau, H. Ohnuki, M. Nagata, Y. Ishizaki, T. Imabuko, R. Kato, M. Izumi, **Molecular Crystals Liquid Crystals**, **322** (1998) 99-104
- P2 "Spectroelectrochemistry by Confocal Raman Microspectrometry"  
J.C. Lassègues, J.L. Bruneel, J. Grondin, I. Rey, L. Servant, L. Vignau, **Molecular Crystals Liquid Crystals**, **310** (1998) 211-218
- P1 "Structural characterization of Langmuir-Blodgett films of a bridged polar stilbene"  
H. Le Breton, B. Benneteau, J. Dunoguès, J.F. Létard, R. Lapouyade, L. Vignau and J.P. Morand, **Langmuir**, **11** (1995) 1353

## CONFERENCES INVITEES

- 18 "Overview of the OLED technology", L. Vignau, Conférence invitée  
**5<sup>th</sup> International Summer School on Nanoscience & nanotechnologies : Organic Electronics & Nanomedicines**, Thessaloniki (Grèce), 10 juil 2011
- 17 "Les OLEDs pour la visualisation et l'éclairage : état de l'art et nouveaux matériaux de type  $3\pi$ -2spiro", L. Vignau, Conférence invitée  
**DIELOR 2010 (Dispositifs Electroniques Organiques)**, Presqu'île de Giens, 11-13 oct 2010
- 16 "Organic photovoltaic cells based on block copolymers", L. Vignau, Conférence invitée  
**International Conference on Organic Electronics (ICOE 2010)**, Paris, 23-25 juin 2010
- 15 "Les dispositifs photovoltaïques organiques", L. Vignau, Conférence invitée  
**Journée-Atelier scientifique photovoltaïque organique**, Rennes, 3 fév 2010
- 14 "Les cellules photovoltaïques organiques", L. Vignau, séminaire invité  
**Université du Québec à Montréal (UQAM)**, Québec (Canada), Nov 2008
- 13 "Etat de l'art et développements récents en électronique organique", L. Vignau, Conférence invitée  
**Vingt-et-Unièmes Entretiens Jacques Cartier : Nanostructures organiques et inorganiques : nouvelles perspectives en électronique**, Montréal, Québec (Canada), 3 - 10 oct 2008
- 12 "Le photovoltaïque organique", L. Vignau, Conférence invitée  
**2<sup>ème</sup> journée des éco-technologies : avenir photovoltaïque**, Technopole Bordeaux-Montesquieu, 26 sept 2008
- 11 "Electrochemistry on Langmuir-Blodgett films", L. Vignau, séminaire invité  
**Laboratory of Applied Physics, Tokyo Shosen University**, Tokyo (Japon), Sept 1997

## CONFERENCES ORALES (HORS CONFERENCES INVITEES) LORS DE CONGRES

39 conférences orales dont 19 en congrès international et 20 en congrès national (hors conférences invitées)

- 038 "Influence of Molecular Weight of Semi-Conducting Polymers on Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: Correlation between Phase Behavior and Photovoltaic Performance"  
D. H. Deribew, C. Nicolet, C. Renaud, C. Brochon, G. Fleury, E. Cloutet, L. Vignau, G. Hadziioannou, **4<sup>th</sup> International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11)**, Thessaloniki (Grèce) 10-13 juillet 2011
- 037 "Large area and flexible polymer photovoltaic cells"  
L. Vignau, L. Bailly, J.-P. Parneix, **Enermat transnational workshop**, Liverpool (G.B.), 2-3 nov 2010
- 036 "Transparent and conductive films of carbon nanotubes"  
A. Catheline, M. Raissi, A. Pénicaud, L. Vignau, **DIELOR 2010 (Dispositifs Electroniques Organiques 2010)**, Presqu'île de Giens, 11-13 octobre 2010
- 035 "Synthèse et étude physico-chimique de dérivés pentaphénylènes de concept "  $3\pi$ -2spiro" pour des applications en électronique organique"  
N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, L. Vignau, **Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjuguées 09 (MNPC09)**, Arcachon, 19-23 octobre 2009
- 034 "Main-chain fullerene polymers for photovoltaic devices"

- R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, N. Lemaitre, S. Guillerez, H. Cramail, **Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (HOPV 09)**, Benidorm, Espagne, 10-13 mai 2009
- O33 *"Main-chain fullerene polymers for photovoltaic devices"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, S. Guillerez N. Lemaitre, H. Cramail, **Atelier "Polymères et Photovoltaïque" du GFP**, Bordeaux, 14-15 octobre 2008. (communication orale + poster)
- O32 *"Photovoltaic solar cells based on rod-coil block copolymers containing poly(3-hexylthiophene) and fullerene"*  
M. Urien, E. Cloutet, L. Vignau, G. Wantz, R.C. Hiorns, H. Cramail, J.P. Parneix, **Atelier Polymères et Photovoltaïque du GFP**, Bordeaux, 14-15 octobre 2008 (communication orale+poster)
- O31 *"Main-chain fullerene polymers for photovoltaic devices"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, S. Guillerez N. Lemaitre, H. Cramail, **Excitonic Solar Cell Conference**, Warwick, 10-12 septembre 2008
- O30 *"Main-chain fullerene oligomers for photovoltaic devices"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, H. Cramail, L. Vignau, N. Lemaitre, **Fπ8, the 8<sup>th</sup> International Symposium on functional π-electron systems**, Graz (Autriche), 21-25 juillet 2008
- O29 *"Photovoltaic solar cells based on rod-coil block copolymers containing poly(3-hexylthiophene) and fullerene"*  
M. Urien, E. Cloutet, L. Vignau, G. Wantz, R.C. Hiorns, H. Cramail, J.P. Parneix, **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM)**, Pernambuco, Brazil, 6-11 juillet 2008
- O28 *"π-conjugated (co)polymers for organic electronics"*  
E. Cloutet, H. Cramail, R. C. Hiorns, M. Urien, L. Vignau, N. Lemaitre, **International Mini-Workshop on MARCOS in FCU**, Feng Chia University, Taichung (TAIWAN), 4 juillet 2008
- O27 *"Main-chain fullerene oligomers for photovoltaic devices"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, H. Cramail, L. Vignau, J. -P. Parneix, N. Lemaitre, **IUPAC Macro 2008**, Taipei (Taiwan), 29 juin-4 juil 2008
- O26 *"π-conjugated (co)polymers for organic electronics"*  
E. Cloutet, H. Cramail, R. C. Hiorns, M. Urien, L. Vignau, N. Lemaitre, **International Conference on Functional Advanced Polymer Materials: Synthesis and Applications**, Taipei (TAIWAN), 2-3 juillet 2008
- O25 *"Synthèse et performances photovoltaïques de copolymères à blocs rigide-flexible"*  
M. Urien, E. Cloutet, L. Vignau, G. Wantz, H. Cramail, J.-P. Parneix, **Matériaux et Nanostructures π-conjuguées (MNPC07)**, 17-21 septembre 2007
- O24 *"La polyaniline hydrosoluble dans les PLED et cellules photovoltaïques organiques"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, G. Wantz, J.L. Miane, J.P. Parneix, T. Olinga, A. Mouhsen, E.M. Oualim, M. Harmouchi, **X<sup>ème</sup> journées Maghrébines des Sciences des Matériaux (JMSM)**, Meknès (Maroc), 24-27 novembre 2006
- O23 *"Nanostructuring of organic semi-conductors for optoelectronic devices"*  
G. Wantz, O.J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, J.-P. Parneix, F. Serein-Spirau, J.-P. Lere-Porte, J.J. E. Moreau, **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2006)**, Dublin (Irlande), 2-7 juillet 2006
- O22 *"Réalisation d'un afficheur PLED fluorescent à haute luminance fonctionnant à basses tensions"*  
M. Ben Khalifa, G. Gineste, G. Wantz, L. Hirsch, L. Vignau, J.P. Parneix, **Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR 2006)**, Paris, 27 juin 2006

- O21 *"Corrélation entre propriétés moléculaires et performances d'OLEDs"*  
N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, J.P. Parneix, L. Aubouy, P. Gerbier, **Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR 2006)**, Paris, 27 juin 2006
- O20 *"Effet de la diminution des contraintes stériques des dérivés du silole sur les mécanismes d'injection dans les OLEDs"*  
N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, J.P. Parneix, **Dispositifs Electroniques Organiques (DIELOR 2006)**, Paris, 27 juin 2006
- O19 *"Design and synthesis of dispirofluorene-indenofluorene for organic electroluminescent devices"*  
C. Poriel, J-J. Liang, D. Hohrant, M. Virboul, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J. P. Parneix, A. M. Z. Slawin, **Symposium Rennes-Erlangen**, Rennes, France, 20-23 Juin 2006
- O18 *"Design and synthesis of dispirofluorene-indenofluorene for organic electroluminescent devices"*  
C. Poriel, J-J. Liang, D. Hohrant, M. Virboul, G. Alcaraz, J. Rault-Berthelot, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J. P. Parneix, A. M. Z. Slawin, **Molmat 2006**, Lyon, France, 7-10 Juin 2006
- O17 *"Influence de la morphologie de l'ITO sur les performances des diodes électroluminescentes à base de polymère"*  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, J.P. Parneix, **XI<sup>ème</sup> Journées Polymères conducteurs (JPC2005)**, Batz-sur-Mer, 12-16 septembre 2005
- O16 *"Temperature dependence of optoelectronic properties of dialkoxy-PPV based PLEDs: side chain effects"*  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **12<sup>th</sup> International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2004 International Conference on the Science and Technology of emissive Displays and Lighting (EL2004)**, Toronto (Ontario - Canada), 20-23 septembre 2004
- O15 *"Dipyridylaminosiloles : de nouvelles molécules pour des diodes électroluminescentes à hautes performances"*  
N. Huby, L. Aubouy, G. Wantz, P. Gerbier, L. Vignau, L. Hirsch, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **Dispositifs Electroniques Organiques 04 (DIELOR 04)**, Limoges, 15-17 Septembre 2004
- O14 *"Dipyridylphenylaminosilole: a case of luminescence enhancement by chromophoric synergism"*  
L. Aubouy, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Guérin, Ph. Gerbier, **Molmat 2004**, Rennes, 12-14 mai 2004
- O13 *"Hole or electron limited efficiency in polymer light-emitting diodes"*  
G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (POLYTRONIC 2003)**, Montreux (Suisse), 20-23 Octobre 2003
- O12 *"Mécanismes de transferts électroniques limitant les performances des diodes électroluminescentes à base de poly(dialkoxy-phénylène-vinylène)"*  
G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.P. Parneix, A.S. Barrière, **10<sup>ème</sup> Journées Polymères Conducteurs (JPC'03)**, Dourdan, 15-19 Septembre 2003
- O11 *"Contribution à l'étude de diodes électroluminescentes à base de polymères"*  
L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix, **Optique Hertzienne et Diélectrique (OHD)**, Calais, Septembre 2003
- O10 *"Caractérisation par spectroscopie d'impédance de diodes électroluminescentes polymères"*  
L. Vignau, M.B. Dufourg, G. Wantz, J.P. Parneix, **Dispositifs Electroniques Organiques 02 (DIELOR 02)**, Nantes, 6-8 Novembre 2002
- O9 *"Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de"*

- polymères conjugués (PLED)*  
 G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, **Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM 2002)**, Grenoble, 23-25 Avril 2002
- O8 *"Spectroscopie d'impédance dans des diodes électroluminescentes polymères"*  
 M.B. Dufourg, L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix, **7<sup>èmes</sup> Journées de caractérisation micro-ondes et matériaux (JCMM2002)**, Toulouse, 20-22 mars 2002
- O7 *"Elaboration et caractérisation de diodes électroluminescentes polymères"*  
 L. Vignau, M.B. Dufourg, G. Wantz, J.P. Parneix, **Telecom 2001 & 2<sup>ème</sup> JFMMA**, Casablanca (Maroc), 17-19 octobre 2001
- O6 *"Caractérisations électriques de diodes électroluminescentes à base de poly(alkylthiophene)"*  
 M.B. Dufourg, G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix, **9<sup>ème</sup> Journées Polymères Conducteurs (JPC'01)** Angers, 18-21 Septembre 2001
- O5 *"Etude d'un supercondensateur par Microspectrométrie Raman Confocale"*  
 L. Vignau, J.C. Lassègues, J.L. Bruneel, J. Grondin and L. Servant, **Journées d'étude sur les supercondensateurs**, Paris, Février 1998
- O4 *"Applications électrochimiques en Microspectrométrie Raman Confocale"*  
J.C. Lassègues, I. Rey, L. Servant, J.L. Bruneel, J. Grondin and L. Vignau, **Journées thématiques du groupe français de spectroscopie vibrationnelle : Microspectrométrie infrarouge et Raman**, Lille (France), Décembre 1997
- O3 *"Etude de l'interface électrode/électrolyte par microspectrométrie Raman Confocale"*  
 L. Vignau, J.C. Lassègues, F. Bonhomme, J.L. Bruneel, J. Grondin, I. Rey, L. Servant, **Congrès de la société française de chimie**, Bordeaux-Talence (France), Septembre 1997
- O2 *"In-situ study of electrochemical devices by confocal Raman microspectrometry"*  
J.C. Lassègues, J.L. Bruneel, J. Grondin, I. Rey, L. Servant and L. Vignau, **9<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds**, Arcachon (France), Mai 1997
- O1 *"Electrochemistry at electrodes modified by a ferrocene derivative Langmuir-Blodgett film"*  
L. Vignau, J.P. Morand, **6<sup>th</sup> European Conference on Organized Films (ECOF6)**, Sheffield (GB), Septembre 1996

## PRESENTATIONS PAR AFFICHE LORS DE CONGRES

50 présentations par affiche dont 30 en congrès international et 20 en congrès national

- A50 *"Utilisation d'une électrode transparente de nanotube de carbone élaborée par une méthode innovante dans les cellules photovoltaïques organiques"*  
 M. Raissi, A. Catheline, A. Pénicaud, L. Vignau, **DIELOR 2010 (Dispositifs Electroniques Organiques 2010)**, Presqu'île de Giens, 11-13 octobre 2010
- A49 *"Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface"*  
 L. Bailly, L. Vignau, G. Dulin, G. Wantz, L. Hirsch, J.P. Parneix, **Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués 2009 (MNPC09)**, Arcachon, 19-23 octobre 2009
- A48 *"Cellules solaires organiques élaborées à base d'anodes en ITO/polyaniline hydrosoluble et en solvants organiques"*  
 H. Bejbouji, L. Vignau, J.L. Miane, El Mostafa Oualim, M. Harmouchi, A. Mouhsen, **Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjugués 2009 (MNPC09)**, Arcachon, 19-23 octobre 2009
- A47 *"New 3 $\pi$ -Spiro derivatives for organic electronics"*  
 C. Poriel, J. Rault-Berthelot, N. Cocherel, D. Thirion, F. Barrière, O. Jeannin, L. Vignau, A. M. Z. Slawin, **42<sup>nd</sup> IUPAC Congress**, Glasgow (UK), Août 2009

- A46 *"Main-chain Fullerene Macromolecules for Photovoltaics"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, N. Lemaitre, S. Guillerez, C. Absalon, H. Cramail, **42<sup>nd</sup> IUPAC Congress**, Glasgow (UK), Août 2009
- A45 *"The role of solvent choice on the organic solar cells"*  
M.T. Dang, H. Bejbouji, M. Urien, O.J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, G. Wantz, **4<sup>th</sup> International Meeting on molecular electronics**, Grenoble (France), 8-12 décembre 2008
- A44 *"Cellules et modules photovoltaïques organiques souples fabriquées grâce à un procédé "roll-to-roll" "*  
L. Bailly, L. Vignau, G. Dulin, J.M Schrevel, P. Cassou, L. Hirsch, G. Wantz, J.P Parneix, **Atelier Polymères et Photovoltaïque du GFP**, Bordeaux, 14-15 octobre 2008
- A43 *"Main-chain fullerene polymers for photovoltaic devices"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, N. Lemaitre, S. Guillerez, H. Cramail, **Excitonic Solar Cell Conference 2008**, University of Warwick (UK), 10-12 septembre 2008
- A42 *"Block copolymers for photovoltaic cells"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, S. Lecommandoux, H. Cramail, M. Urien, L. Vignau, G. Wantz, J.-P. Parneix, N. Lemaitre, S. Guillerez, **International workshop towards organic photovoltaics**, Linz (Autriche), 6-7 février 2008
- A41 *"Block copolymers for photovoltaic cells"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, S. Lecommandoux, H. Cramail, M. Urien, L. Vignau, G. Wantz, J.-P. Parneix, N. Lemaitre, **1<sup>st</sup> Aquitaine Conference on Polymers**, Arcachon (France), 16-19 octobre 2007
- A40 *"Block copolymers for photovoltaic cells"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, S. Lecommandoux, H. Cramail, M. Urien, L. Vignau, G. Wantz, J.-P. Parneix, **Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjuguées (MNPC07)**, 17-21 septembre 2007
- A39 *"Optimisation de l'anode dans les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes organiques"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, J.-L. Miane, T. Olinga, A. Mouhsen, E. M. Oualim, M. Harmouchi, **Matériaux et Nanostructures  $\pi$ -conjuguées (MNPC07)**, 17-21 septembre 2007
- A38 *"Block copolymers based on donors and acceptors for photovoltaic cells"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, S. Lecommandoux, H. Cramail, M. Urien, L. Vignau, G. Wantz, J.-P. Parneix, **European Conference on Molecular Electronics (ECME07)**, Metz (France), 5-8 septembre 2007
- A37 *"Synthesis and photovoltaic application of rod-coil block copolymers based on poly(3-hexylthiophene) and polystyrene"*  
M. Urien, E. Cloutet, L. Vignau, H. Cramail, J.-P. Parneix, **European Conference on Molecular Electronics (ECME07)**, Metz (France), 5-8 septembre 2007
- A36 *"Optimization of anode materials in organic light emitting diodes and photovoltaic cells"*  
H. Bejbouj, L. Vignau, J.-L. Miane, T. Olinga, A. Mouhsen, E. M. Oualim, M. Harmouchi, **European Conference on Molecular Electronics (ECME07)**, 5-8 septembre 2007
- A35 *"Block copolymers for photovoltaic cells"*  
R. C. Hiorns, E. Cloutet, S. Lecommandoux, H. Cramail, M. Urien, L. Vignau, G. Wantz, J.-P. Parneix, N. Lemaitre, **IUPAC World Chemistry Congress**, Torino (Italy), 4-12 août 2007
- A34 *"Field-effect transistor based on poly(3-hexylthiophene): effect of impurities"*  
M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Vignau, P. Tardy, L. Hirsch, J.P. Parneix, **International Conference on Organic Electronics (ICOE 2007)**, Eindhoven (Pays Bas), 2-4 juin 2007
- A33 *"Cellules photovoltaïques organiques copolymères à blocs rigide-flexible nanostructurés"*  
L. Vignau, E. Cloutet, N. Lemaitre, T. Olinga, **Colloque national sur l'électricité solaire photovoltaïque, ADEME – ANR**, Aix-les-Bains, 20-22 mars 2007

- A32 *"PLED et cellules photovoltaïques organiques élaborées avec des anodes en ITO/polyaniline hydrosoluble"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, L. Bailly, G. Wantz, J.P. Parneix, T. Olinga, A. Mouhsen, E.M. Oualim, M. Harmouchi, **European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS 2006)**, 28-30 juin 2006
- A31 *"Effect of the Regioregularity of Poly(3-HexylThiophene) on the Performances of Photovoltaic devices based on P3HT / PCBM blends"*  
M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, G. Wantz, A. de Cuendias, E. Cloutet, H. Cramail, J.P. Parneix, **European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells (ECHOS 2006)**, 28-30 juin 2006
- A30 *"PLED et cellules photovoltaïques organiques élaborées avec des anodes en ITO/polyaniline hydrosoluble"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, L. Bailly, G. Wantz, J.P. Parneix, T. Olinga, A. Mouhsen, E.M. Oualim, M. Harmouchi, **Dispositif électroniques Organiques (DIELOR 06)**, Paris, 27 juin 2006.
- A29 *"Silole derivatives : relationship between molecular arrangement and OLED efficiency"*  
P. Gerbier, L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, **Photonics Europe**, Strasbourg, 3-7 avril 2006
- A28 *"Optimisation des matériaux d'électrode pour cellules photovoltaïques organiques"*  
H. Bejbouji, L. Vignau, G. Wantz, T. Olinga, A. Mouhsen, E.M. Oualim, M. Harmouchi, **3<sup>ème</sup> Congrès International Physique des Interactions Rayonnement- Matière (PIRM III)**, Marrakech (Maroc), 3-5 avril 2006
- A27 *"Auto-layered organic film deposition by substrate temperature tuning for efficiency-enhanced OLED"*  
G. Wantz, O.J. Dautel, L. Hirsch, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, R. Almairac, J.J.E. Moreau and J.P. Parneix **The 23<sup>rd</sup> International Display Research Conference (EURODISPLAY 2005)**, Edinburgh (Scotland), 19-22 Sept 2005.
- A26 *"New silole derivative family to connect molecular properties and OLED performances"*  
N. Huby, L. Aubouy, L. Hirsch, P. Gerbier, L. Vignau, J.-P. Parneix, **The 23<sup>rd</sup> International Display Research Conference (EURODISPLAY 2005)**, Edinburgh (Scotland), 19-22 Sept 2005
- A25 *"Correlation between ITO roughness and performances of polymer light emitting diodes"*  
G. Wantz, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, A.S. Barrière, A. Touboul and J.P. Parneix, **8<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME 8)**, Bologna (Italy), June 2005
- A24 *"Temperature-dependent electroluminescence of polymer light emitting diodes"*  
G. Wantz, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, A.S. Barrière and J.P. Parneix, **8<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME 8)**, Bologna (Italy), June 2005
- A23 *"Charge carrier transport in silole-based OLED"*  
N. Huby, G. Wantz, L. Aubouy, L. Hirsch, L. Vignau, P. Gerbier, A. Touboul and J.P. Parneix, **8<sup>th</sup> European Conference on Molecular Electronics (ECME 8)**, Bologna (Italy), June 2005
- A22 *"Effets de la température sur l'émission des diodes électroluminescentes à base de polymère"*  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **10<sup>ième</sup> Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique (JNMO 04)**, La Grande Motte, 8-11 Juin 2004 & DIELOR 04, Limoges, 15-17 Sept 2004
- A21 *"Influence de la morphologie de l'ITO sur les performances des diodes électroluminescentes à base de polymère"*  
G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, A.S. Barrière, J.P. Parneix, **10<sup>ième</sup> Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique (JNMO 04)**, La Grande Motte, 8-11 Juin 2004 & DIELOR 04, Limoges, 15-17 Sept 2004
- A20 *"Nouveaux composés moléculaires Siloles pour la fabrication d'OLEDs"*  
N. Huby, G. Wantz, L. Aubouy, L. Hirsch, L. Vignau, P. Gerbier, **10<sup>ième</sup> Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique (JNMO 04)**, La Grande Motte, 8-11 Juin 2004

- A19 *"Effets des électrodes sur les performances des diodes électroluminescentes polymères"*  
G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix, L. Hirsch, A.S. Barrière, **Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM 2003)**, Toulouse, 14-16 Mai 2003
- A18 *"Travaux pratiques d'électronique organique pour élèves ingénieurs physico-chimistes : réalisation et caractérisation d'une diode électroluminescente polymère"*  
L. Vignau, V. Vignéras-Lefebvre, **CETIS 2003**, Toulouse, 13-14 Novembre 2003.
- A17 *"Temperature dependence of electro optical characteristics of polymer light emitting devices"*  
G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Dagon-Lartigau, J.P. Parneix, A.S. Barrière, **7<sup>th</sup> European Conferences on Molecular Electronics (ECME 2003)**, Avignon, 10-14 Septembre 2003.
- A16 *"Effets des électrodes sur les performances des diodes électroluminescentes polymères"*  
G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix, L. Hirsch, A.S. Barrière, **Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM 2003)**, Toulouse, 14-16 Mai 2003.
- A15 *"Contribution à l'étude des diodes électroluminescentes polymères par photoconduction"*  
G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix, L. Hirsch, A.S. Barrière, **DIELOR 2002**, Nantes, 6-8 novembre 2002
- A14 *"Low Frequencies Impedance Spectroscopic Studies of conjugated polymer/metal interfaces in polymer light emitting diodes"*  
M.B. Dufourg, L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix, **The 22<sup>nd</sup> International Display Research Conference (EURODISPLAY 2002)**, Nice, 2-4 Octobre 2002
- A13 *"Contribution à l'étude des diodes électroluminescentes polymères par photoconduction"*  
G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix, L. Hirsch, A.S. Barrière, **Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique (JNMO 2002)**, Saint Aygulf, 29 Sept – 2 Octobre 2002.
- A12 *"Electrical characterisation of poly(alkylthiophene) based LED"*  
M.B. Dufourg, L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix, **Workshop on Electroluminescence and Polymers**, Paris, 28-29 Mai 2001.
- A11 *"Propriétés électriques des interfaces métal / polymère conjugué dans des diodes électroluminescentes organiques"*  
M.B. Dufourg, L. Vignau, J.P. Parneix, **7<sup>èmes</sup> Journées de la Matière Condensée (JMC'7)**, Poitiers, 29 août- 1er septembre 2000
- A10 *"Mesure de conductivité des Polymères conjugués : une approche systématique"*  
L. Vignau, M.B. Dufourg, J.P. Parneix, J. Fraysse, J. Planès, **6<sup>èmes</sup> Journées de caractérisation micro-ondes et matériaux (JCMM2000)**, Paris, 22-24 mars 2000
- A9 *"Comparison of the conducting properties of various Langmuir-Blodgett films based on BEDO-TTF"*  
L. Vignau, H. Ohnuki, M. Nagata, Y. Ishizaki, T. Imakubo, R. Kato and M. Izumi, **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM '98)**, Montpellier (France), Juillet 1998
- A8 *"Conducting Langmuir-Blodgett films based on BEDO-TTF"*  
L. Vignau, H. Ohnuki, M. Nagata, Y. Ishizaki, T. Imakubo, R. Kato and M. Izumi, **Third Japan-France Joint Forum (JFJF'3)**, Tsukuba (Japon), Avril 1998
- A7 *"Comparison of the Infra-Red properties of various Langmuir-Blodgett films based on BEDO-TTF"*  
L. Vignau, H. Ohnuki, M. Nagata and M. Izumi, **Conference of the Japanese Society of Applied Physics**, Tokyo (Japon), Mars 1998
- A6 *"Tailoring of Langmuir-Blodgett films of BEDO-TTF mixed with amphiphilic molecules"*  
L. Vignau, H. Ohnuki, M. Nagata, Y. Ishizaki, T. Imakubo, R. Kato and M. Izumi, **Florida Advanced Materials Chemistry Conference**, Palm Coast (USA), Mars 1998

- A5 *"In situ confocal Raman study of a carbon supercapacitor"*  
J.C. Lassègues, J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant and L. Vignau, **Joint International meeting between the 192<sup>nd</sup> meeting of the Electrochemical Society and the 48<sup>th</sup> Annual meeting of the International Society of Electrochemistry**, Paris, Septembre 1997
- A4 *"Electrochemistry on electrodes modified by electroactive and electroinactive Langmuir-Blodgett films"*  
L. Vignau, J.P. Morand, **International Conference for PhD students in Physical Sciences**, Bordeaux (France), Juillet 1996
- A3 *"Analysis of electron transfer through fatty acid and amine-Langmuir-Blodgett films by Electrochemical Impedance Spectroscopy"*  
L. Vignau\* and J.P. Morand, **7<sup>th</sup> International Conference on Organized Molecular Films (LB7)**, Numana (Italie), Septembre 1995
- A2 *"Impedance spectroscopy on electrodes modified by Langmuir-Blodgett films"*  
L. Vignau, J.P. Morand and M. Frimigacci, **53<sup>rd</sup> International meeting of Physical Chemistry on Organic Coatings** ", Paris (France), Janvier 1995
- A1 *"Etude par spectroscopie d'impédance de films de Langmuir-Blodgett d'acide gras déposés sur électrode d'ITO"*  
L. Vignau, J.P. Morand and M.C. Lopez Montanya, **Conférence de la société française de chimie : IV<sup>ième</sup> Journée Grand Sud-Ouest**, Toulouse (France), Novembre 1994



## **III. Activités d'enseignements**



J'ai été recrutée en 1999 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, devenue depuis 2009 "Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique de Bordeaux" (ENSCBP). Cette école fait partie depuis 2009 de l'Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB). Etant données mes compétences pluridisciplinaires en chimie-physique et physique mon service d'enseignement comprend des composantes dans ces deux matières.

### III.1. Service d'enseignement actuel

---

Une grande partie de mon service est effectuée à ENSCBP. J'enseigne dans les 2 formations d'ingénieurs de cette école, à savoir :

- ✓ **FICP** (Formation d'Ingénieur en Chimie-Physique)
- ✓ **IM** (Ingénieur Matériaux) qui est une formation par l'apprentissage

Je suis par ailleurs fortement impliquée dans la formation IM, en particulier lors de la sélection des dossiers et des entretiens de recrutement.

- **Cours sur l'électronique organique** (8 h) *3<sup>ème</sup> année FICP ENSCBP*  
*Option Micro-Nanotechnologies*

J'interviens dans ce module pour les enseignements sur les semi-conducteurs organiques et le photovoltaïque organique.

- **Cours sur le photovoltaïque organique** (10 h) *Licence Pro PROGEDEE, Université Bordeaux 1*  
Cet enseignement a pour but de faire connaître aux étudiants de licence Professionnelle une des technologies émergentes de la filière photovoltaïque.

- **TP d'électronique organique** (24 h) *2<sup>nde</sup> année FICP ENSCBP*

J'ai mis en place ces TP en 2002. Ils ont lieu au laboratoire IMS et le travail est effectué sur nos équipements de recherche. Ils se déroulent sous la forme de mini-projets sur 3 demi-journées au cours desquelles les étudiants fabriquent et caractérisent des cellules solaires et diodes électroluminescentes organiques.

- **Cours de "Matériaux pour l'optique"** (20 h) *2<sup>nde</sup> année IM ENSCBP*

Ce cours est divisé en 3 parties :

- Physique des semi-conducteurs
- Applications des semi-conducteurs en optique
- Introduction aux LASER

- **Cours de physique générale** (45 h) *1<sup>ère</sup> année IM ENSCBP*

Ce cours est inclus dans le module de remise à niveau du 1<sup>er</sup> semestre. Le programme est divisé en trois grandes parties : électricité, électromagnétisme, optique (géométrique et ondulatoire)

- **TP d'électronique** (24 h) *1<sup>ère</sup> année FICP ENSCBP*

L'enseignement correspond aux notions de base de l'électronique (Filtres, amplificateurs opérationnels, transistors...).

- **TP d'électrochimie (48h)** *1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> années FICP ENSCBP*  
Ayant acquis des compétences en électrochimie lors de ma thèse, je continue à participer à l'enseignement de cette matière à l'ENSCBP.

- **Projets** *1<sup>ère</sup> et 2<sup>nde</sup> années FICP ENSCBP*  
Je suis responsable du module "Entreprises et Filières Industrielles" en 1<sup>ère</sup> année FICP de l'ENSCBP. Je participe également au comité de pilotage des projets dans la cadre du module "Recherche, Développement et Innovation" en 2<sup>nde</sup> année.

- **Tutorat** *FICP ENSCBP*  
Le tutorat à l'ENSCBP consiste à suivre plus particulièrement 4 étudiants de chaque promotion (soit 12 au total chaque année) tout au long de leur scolarité, de les conseiller pour leur recherche de stages, de réaliser leur visite de stage et de les évaluer.

### III.2. Enseignements effectués précédemment

---

- Cours sur les Matériaux diélectriques (12 h) *1<sup>ère</sup> année IM ENSCBP*
- Cours de physique (34 h) *Préparation aux concours communs Polytechnique*
- Cours de chimie-physique (10 h) *Préparation aux concours communs Polytechnique*
- Cours sur les semi-conducteurs organiques (6 h) *Master Pro Système à coeur optique*

## **IV. Activités de recherche en électronique organique**



Ce chapitre fait le bilan de mes activités de recherche depuis mon recrutement en 1999. Celles-ci sont centrées sur les composants électroniques incorporant des semi-conducteurs organiques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et les cellules photovoltaïques (PV) organiques. Je présenterai dans un premier temps les semi-conducteurs organiques afin de mieux comprendre les enjeux et les limitations liés à ce type de matériaux. Dans une seconde et troisième partie seront présentées mes activités de recherche sur les OLEDs et le photovoltaïque organique.

## IV.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques

---

La plupart des matériaux organiques présentent des propriétés isolantes à cause de la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Depuis l'apparition des matériaux organiques conducteurs puis semi-conducteurs, de nouveaux domaines d'applications sont apparus comme ceux des diodes électroluminescentes organiques, des cellules photovoltaïques organiques et des transistors à effet de champ organiques (OFET). Au début des années 1980, les propriétés des semi-conducteurs organiques étaient décrites (de façon inappropriée) à l'aide de la nomenclature des semi-conducteurs inorganiques. Il s'est cependant développé depuis une terminologie qui rend mieux compte des particularités des matériaux organiques.

### IV.1.1. Nature des semi-conducteurs organiques

---

Un semi-conducteur organique est un système conjugué, c'est-à-dire un ensemble alterné de simples et de doubles liaisons carbone-carbone. Le carbone, de configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ , possède donc quatre électrons de valence se répartissant entre l'orbitale atomique 2s et deux des orbitales 2p. Par combinaison de celles-ci entre deux carbones, ces orbitales atomiques peuvent se combiner (on parle d'hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides représentées en Figure 1. L'hybridation des trois orbitales atomiques 2s,  $2p_x$  et  $2p_y$  donne naissance à une orbitale atomique hybride  $sp^2$ . Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone est créée par la superposition des orbitales atomiques  $sp^2$  des deux carbones. Ces liaisons  $\sigma$  sont fortes et assurent la cohésion du squelette. La quatrième orbitale,  $2p_z$ , contenant un électron non apparié est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ . Le recouvrement des orbitales  $2p_z$  des deux carbones donne naissance à une orbitale moléculaire liante  $\pi$  (de plus basse énergie) et une orbitale moléculaire antiliante  $\pi^*$  (de plus haute énergie), créant ainsi une liaison  $\pi$ . Le doublet d'électrons partagés (électrons  $\pi$ ) est placé dans l'orbitale moléculaire liante de plus basse énergie. Les électrons peuvent alors circuler librement dans les recouvrements de nuages d'électrons  $\pi$ . La formation des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  par hybridation des orbitales atomiques de deux atomes de carbone est présenté en Figure 1 pour la molécule d'éthylène.

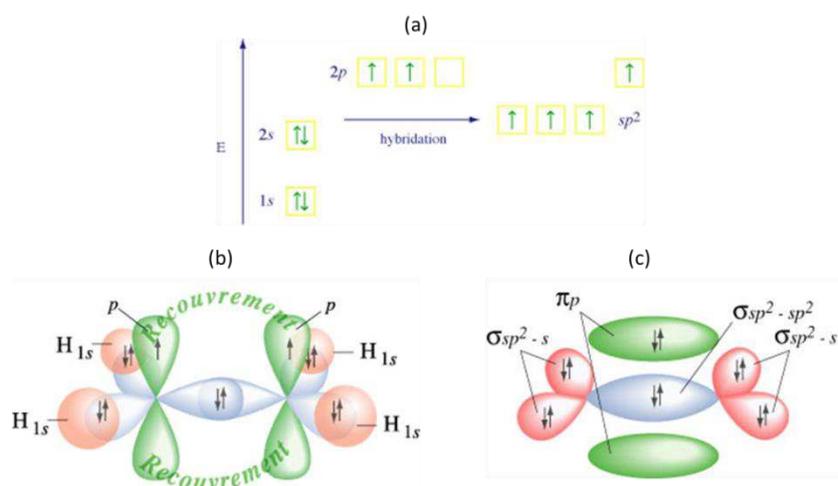


Figure 1 : (a) Hybridation  $sp^2$  ; (b) Représentation des orbitales  $sp^2$  et  $p_z$  du carbone et des orbitales  $1s$  de l'hydrogène; (c) Formation des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  par hybridation des orbitales atomiques de deux atomes de carbone et de l'hydrogène.

L'orbitale liante est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Elle correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie contenant des électrons partagés par les atomes de la molécule. Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les  $2N$  états de la HOMO sont occupés par  $2N$  électrons. L'orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$  correspond au niveau énergétique vacant de plus basse énergie et est désigné par l'acronyme LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces bandes HOMO et LUMO sont considérées comme analogue aux bandes de valence et de conduction respectivement dans le cas de semi-conducteurs inorganiques. La différence d'énergie entre les deux niveaux est assimilée à la bande interdite (band gap) du semi-conducteur organique. Celui-ci est compris entre 1,5 et 3 eV, ce qui confère à ces matériaux leur caractère semi-conducteur. Les bandes HOMO et LUMO permettent également de définir le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) d'un matériau organique.

#### IV.1.2. Comparaison entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques

Une des différences fondamentales entre les semi-conducteurs organiques et les inorganiques réside dans la structure atomique des matériaux. Dans un cristal inorganique les noyaux atomiques sont disposés aux noeuds d'un réseau géométrique régulier. Le même motif élémentaire se répète de façon périodique dans l'espace. Ils sont donc constitués d'un ensemble ordonné d'atomes liés par des liaisons fortes permettant la délocalisation des électrons ou des trous sur tout le cristal. Les solides moléculaires sont quant à eux un assemblage de molécules, elles-mêmes constituées d'atomes. Le comportement des électrons dans un atome est décrit par les orbitales atomiques solutions de l'équation de Schrödinger. Seules les orbitales les plus éloignées du noyau de l'atome participent à la liaison chimique. Par combinaison linéaire de ces orbitales atomiques, on définit les orbitales moléculaires qui limitent les régions de l'espace dans lesquelles la probabilité d'occupation des électrons est grande autour d'un système moléculaire.

Dans le cas des molécules organiques, les liaisons au sein de la molécule sont fortes, mais entre les molécules, les liaisons sont de type Van Der Waals. Le couplage qui en résulte entre orbitales de molécules adjacentes est faible, impliquant un transport par saut entre molécules (hopping), et résultant en de faibles mobilités.

La Figure 2 résume l'origine de la formation des bandes électroniques dans un cristal inorganique et un solide moléculaire. Dans le cas du semi-conducteur inorganique, le couplage entre les atomes ayant chacun des niveaux dégénérés conduit à des bandes larges (entre 5 et 10 eV) dues à la délocalisation des électrons sur tout le cristal. Dans les solides moléculaires, plus la distance intermoléculaire est grande, plus les électrons de deux entités adjacentes interagissent faiblement et plus les bandes HOMO et LUMO sont étroites (quelques centaines de meV).

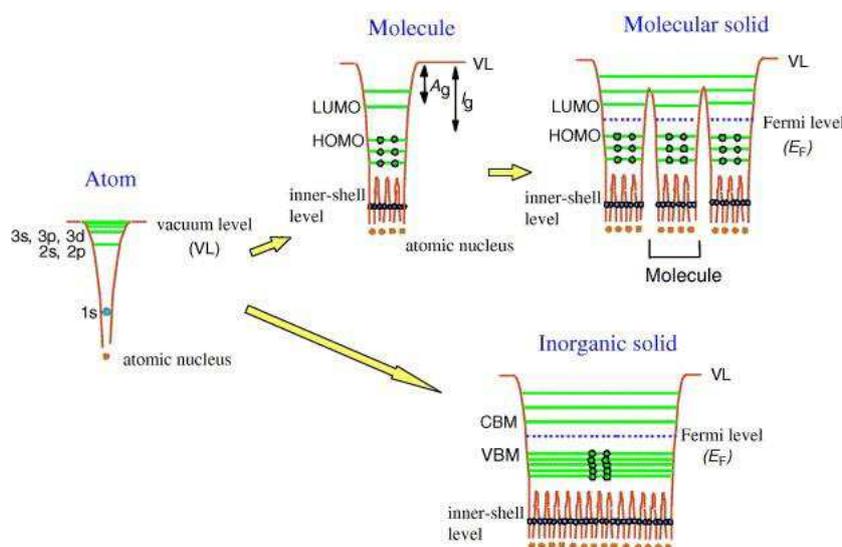


Figure 2 : Diagramme d'énergie d'un atome, d'une molécule, d'un cristal moléculaire et d'un cristal inorganique<sup>2</sup>.

#### IV.1.3. Molécules conjuguées / polymères conjugués

On peut classer les semi-conducteurs organiques en deux catégories : les molécules de faibles masses molaires (< 1000 g/mol) appelées communément "petites molécules" et les polymères. Les premiers sont déposés par voie "sèche" (évaporation sous vide) et les seconds par voie "humide" (spin-coating, Dr Blade, jet d'encre ...). Ces deux types de matériaux présentent un système d'électrons  $\pi$  délocalisés qui leur confère des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. Les propriétés électroniques et optiques des matériaux conjugués dépendent de la longueur de conjugaison.

Lorsqu'il y a plus de deux atomes de carbone adjacents hybridés  $sp^2$ , chacun possède une orbitale p non hybridée. Chaque orbitale  $2p_z$  se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons  $\pi$  correspondants ne peuvent être assignés à un atome particulier : on parle alors de phénomène de conjugaison. La structure réelle de la molécule ne peut plus être représentée par la formule chimique classique : la molécule est décrite en faisant appel à des structures

résonantes. La délocalisation des électrons  $\pi$  entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est-à-dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule.

Les polymères conjugués sont formés par la répétition régulière d'unités monomères contenant des électrons  $\pi$ . L'alternance de simples et doubles liaisons (ou le doublet libre d'un hétéroatome comme l'azote dans la polyaniline) conduit, par recouvrement des orbitales  $\pi$  à la formation d'une "superorbitale" continue où circulent les électrons. Il s'agit là d'une vision idéale dans laquelle la chaîne polymère est infinie, régulière et linéaire. Les systèmes réels diffèrent de cette structure idéale parfaitement ordonnée par la présence de défauts (irrégularité d'enchaînement par exemple) qui interrompent la conjugaison.

L'évolution des orbitales moléculaires des niveaux  $\pi$  en fonction de la longueur de la chaîne conjuguée est présentée en Figure 3. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ . Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, la différence d'énergie entre les niveaux HOMO – LUMO diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies<sup>3</sup>.

L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales  $2p_z$  mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons  $\pi$  induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule. Inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués sont liées à la longueur de conjugaison.

Les matériaux de faible masse molaire présentent un diagramme de bande d'énergie similaire. Cependant, il n'y a pas de liaisons fortes comme dans les polymères. La cohésion du solide est due, dans ce cas, uniquement aux interactions inter-chaînes de type Van der Waals. Ce sont alors ces interactions avec les molécules voisines qui sont responsables de l'élargissement des niveaux HOMO et LUMO et de la formation de bandes d'énergie. Le couplage entre orbitales moléculaires étant faible dû à leur faible recouvrement, la levée de dégénérescence entre la molécule isolée et l'état condensé est donc faible ce qui résulte en des bandes d'énergie plus étroites.

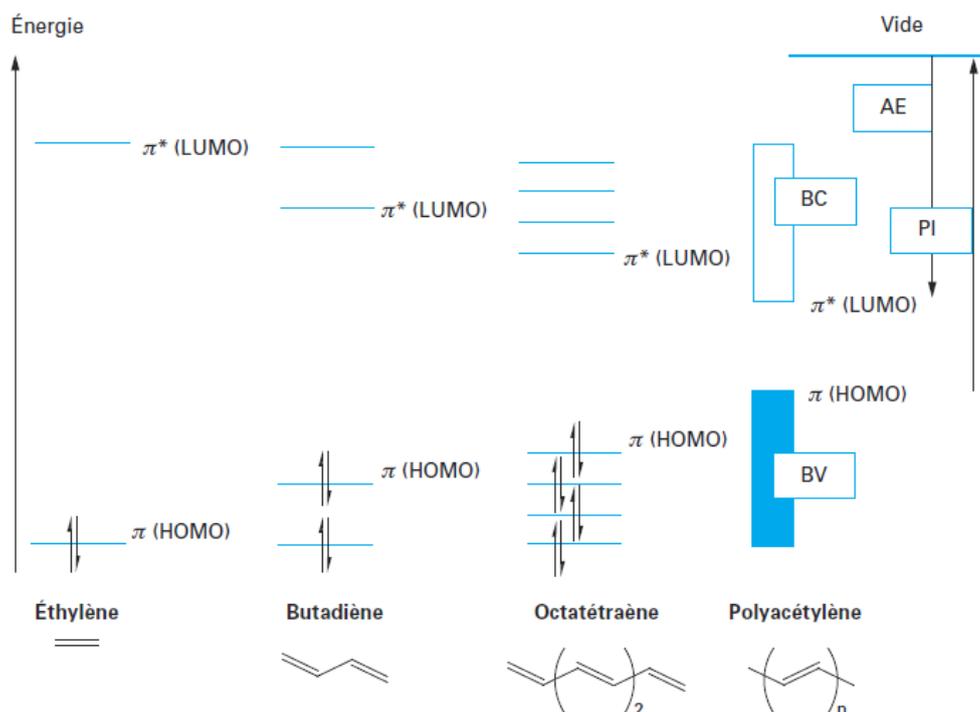


Figure 3 : Effet de l'allongement de la chaîne conjuguée sur les niveaux des orbitales moléculaires  $\pi$ <sup>3</sup>.

Je me suis intéressée à ces deux types de semi-conducteurs, les polymères conjugués étant plutôt insérés dans les cellules photovoltaïques organiques et les molécules de faible masse molaires dans les diodes électroluminescentes organiques.

## IV.2. Mise en place de la centrale de technologie des composants organiques ELORGA au laboratoire IMS

Lors de mon arrivée au laboratoire de Physique des Interactions Ondes-Matière (devenu depuis IMS) en 1999, j'ai été chargée de mettre en place une nouvelle thématique de recherche centrée sur l'électronique organique. Cependant, à mon arrivée il n'existait aucun équipement permettant de fabriquer et caractériser les composants organiques. Il a donc été nécessaire de passer du temps à mettre en place la centrale de technologie que nous appelons ELORGA.

### IV.2.1. La plateforme ELORGA

Dans un premier temps, afin de pouvoir commencer à travailler il fallait acquérir un spin-coater pour réaliser les dépôts de polymères, un évaporateur sous vide pour déposer les électrodes et une boîte à gants. En effet les semi-conducteurs organiques et/ou les électrodes constituant les composants organiques sont facilement oxydables ce qui rend indispensable un travail sous atmosphère inerte (boîte à gants sous azote). Cet équipement a commencé à être mis en place en 2000. La centrale ELORGA (Figure 4) s'est bien agrandie depuis et fait maintenant environ 150 m<sup>2</sup>. Elle est dotée de gros moyens technologiques de fabrication (5 boîtes à gants, 2

évaporateurs thermiques, un évaporateur à canon à électrons, 3 spin-coaters, un système d'impression jet d'encre de précision, un Dr Blade...) et de caractérisation des composants organiques (2 analyseurs de semi-conducteurs Keithley 4200, 4 sourcemètres 4200, un micromanipulateur sous pointe, deux simulateurs solaires, un profilomètre, un potentiostat / impédancemètre, un spectromètre UV-visible, un spectrofluorimètre, 2 cryostats azote et hélium, un luminancemètre ...). La mise en place de cette centrale a été financée avec le soutien du MENRT, de la Région Aquitaine, du FEDER, du CNRS et de l'ANR en partie grâce aux contrats de recherche auxquels j'ai participé depuis mon recrutement (cf CV détaillé).

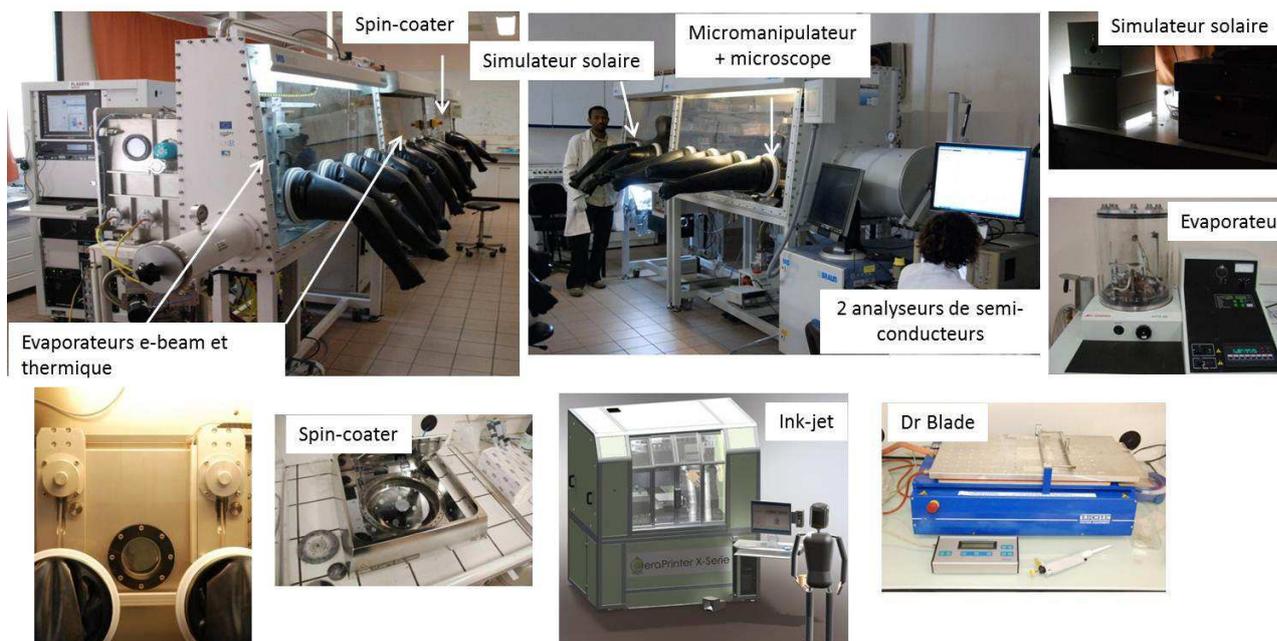


Figure 4 : Centrale de technologie ELORGA pour la fabrication et la caractérisation des composants organiques de l'IMS.

De plus, cette centrale de technologie est utilisée dans le cadre des Travaux Pratiques d'électronique organique de 2<sup>ème</sup> année de l'ENSCBP que j'ai mis en place en 2002 et que j'encadre avec Guillaume Wantz, Maître de Conférences dans l'équipe. Elle est également utilisée dans le cadre de la formation permanente du CNRS "Optoélectronique et électronique organique" que j'ai organisée en 2006 et 2007 et qui sera organisée à nouveau à l'IMS en 2012. Cette formation permet à des étudiants en thèse, chercheurs, enseignants-chercheurs et ingénieurs de se former pendant une semaine à la fabrication et la caractérisation de composants organiques (OLEDs, cellules PV et OFETs).

#### IV.2.2. Procédé de fabrication des OLEDs à l'IMS

Notre procédé de fabrication des OLEDs et cellules photovoltaïques organiques à base de molécules de faible masse molaire et de polymères est présentée en Figure 5. Ces composants

sont constitués d'un ou plusieurs matériaux organiques insérés entre deux électrodes dont l'une doit être transparente pour laisser sortir (pour une OLED) ou entrer la lumière (pour une cellule photovoltaïque). Dans les composants couramment fabriqués au laboratoire, l'électrode transparente est constituée d'une couche d'oxyde d'Indium et d'Etain (ITO) déposée sur verre (ou substrat plastique pour les composants souples). Ces électrodes sont achetées pré-gravées sur un tiers de leur surface afin de pouvoir prendre les contacts sur l'électrode supérieure sans créer de court-circuits. Le (ou les) matériau(x) organique(s) sont déposés par évaporation sous vide dans le cas des "petites molécules" ou par voie humide (en général par spin-coating) dans le cas des polymères. L'épaisseur totale des matériaux organiques est en général de l'ordre d'une centaine de nm afin de minimiser la tension de fonctionnement de la diode. L'électrode supérieure est évaporée au travers d'un masque à une pression inférieure à  $10^{-6}$  mbar. Les composants standards ont une surface active de  $10 \text{ mm}^2$  définie par le masque d'évaporation mais d'autres masques sont disponibles afin de réaliser des composants de plus grande surface. Les composants sont alors caractérisés au niveau électrique (caractéristiques J-V) et optique (spectre d'électroluminescence pour les OLEDs, ou spectre d'action pour les cellules photovoltaïques).

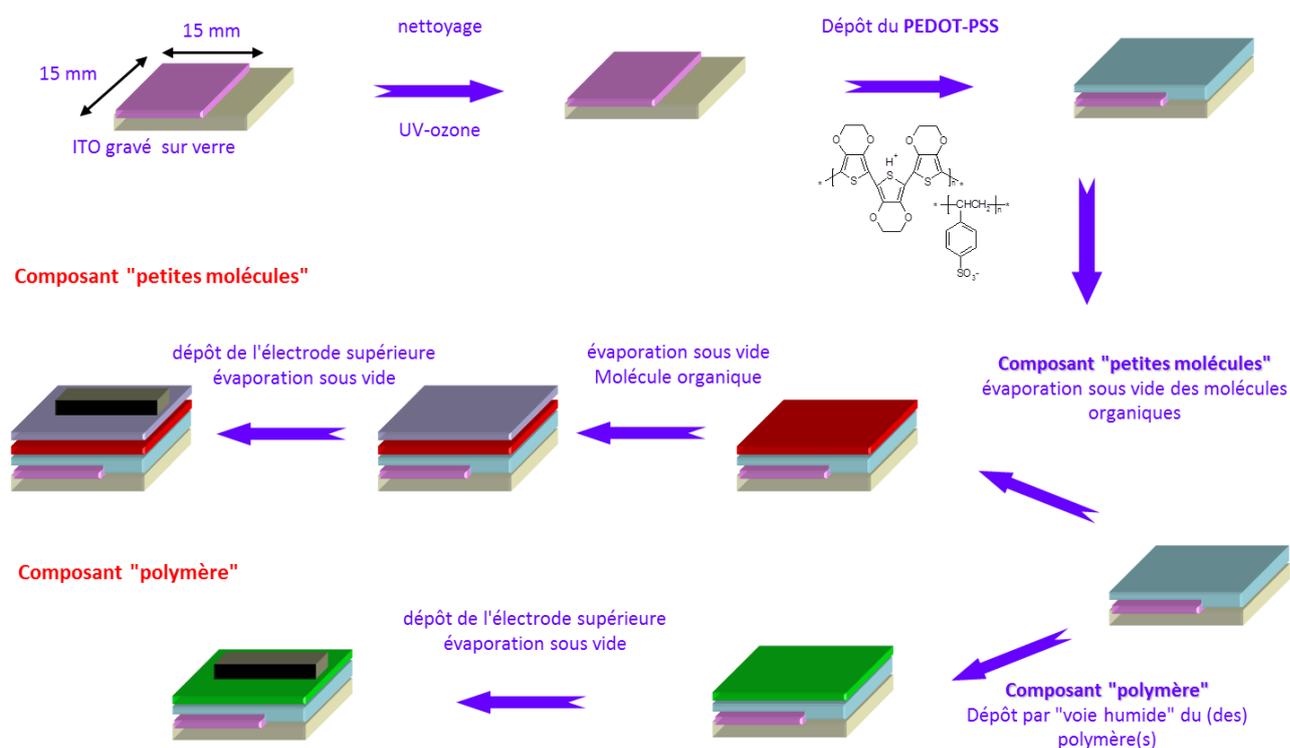


Figure 5 : Procédé de fabrication des composants organiques à base de "petites molécules" ou polymères au laboratoire IMS

#### IV.2.3. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par voltampérométrie cyclique

La connaissance des niveaux HOMO et LUMO est fondamentale en électronique organique. Elle permet par exemple d'optimiser les structures des OLEDs via le diagramme de bande des

matériaux utilisés ou de maximiser la tension de circuit ouvert dans les cellules PV, celle-ci étant relative à la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.

Il existe deux méthodes pour déterminer ces niveaux d'énergie : la combinaison de "Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy" (UPS) et de "Inverse PhotoElectron Spectroscopy" (IPES)<sup>4,5</sup> et la voltampérométrie cyclique<sup>6</sup>. Dans le cas de l'UPS un rayonnement ultraviolet est appliqué à un film mince, éjectant des électrons de sa surface. Cette technique permet donc d'accéder au niveau HOMO seulement. Le niveau LUMO peut être estimé quant à lui par IPES qui consiste à bombarder un film mince par des électrons et à détecter les photons émis. Ces techniques représentent des méthodes rigoureuses pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO, cependant le coût très élevé et la complexité des manipulations d'UPS/IPES ne permettent pas de les utiliser en routine. De plus, pour pouvoir réaliser des mesures UPS, les matériaux doivent avoir une faible tension de vapeur pour être compatible avec l'ultraviolette ( $10^{-9}$  torr). Ils doivent être également chimiquement et morphologiquement stables sous radiation UV, ce qui peut être une limitation dans certains cas.

L'autre technique est la voltampérométrie (ou voltamétrie) cyclique à balayage linéaire de potentiel. C'est cette méthode que nous utilisons au laboratoire et que j'ai mise au point. Ayant effectué ma thèse en électrochimie, la voltampérométrie cyclique m'est particulièrement familière. Cependant celle-ci est souvent mal employée dans la littérature, ce qui justifie le paragraphe que j'y consacre dans ce manuscrit. Dans cette technique un potentiel est appliqué au système dans un sens puis dans le sens opposé et le courant faradique dû à la réaction d'oxydo-réduction est mesuré. Ceci signifie que, par exemple, les espèces formées par oxydation lors du premier balayage (direct) peuvent être réduites lors du second balayage (inverse). Au niveau expérimental, la cellule électrochimique est composée de 3 électrodes, une électrode de travail en Pt ou carbone vitreux, une électrode de référence (en Ag dans nos études) et une contre-électrode en Pt. L'Ag est utilisé dans les manipulations en solvant organique pour ne pas insérer d'eau dans le système. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les mesures sont faites en solvant organique contenant un électrolyte support (le tétrabutylammonium hexafluorophosphate TBAPF<sub>6</sub>) fortement concentré (0,1 M) afin d'assurer une conductivité suffisante et minimiser la migration des espèces électroactives.

Le niveau HOMO est déterminé par le potentiel au pied du pic d'oxydation  $\phi_p$  (injection de trous dans la HOMO) et le niveau LUMO par celui du pic de réduction  $\phi_n$  (injection d'électrons dans la LUMO)<sup>7</sup>. En considérant le niveau d'énergie de l'électrode au calomel saturé (qui constitue la référence standard) à -4,4 eV par rapport au niveau du vide<sup>8</sup>, on en déduit les niveaux HOMO et LUMO par les relations suivantes :

$$E_{LUMO} = -(\phi_{n/ECS} + 4,4) \text{ eV}$$
$$E_{HOMO} = -(\phi_{p/ECS} + 4,4) \text{ eV}$$

Les potentiels  $\phi_{n/ECS}$  et  $\phi_{p/ECS}$  doivent être pris dans cette relation par rapport au calomel saturé (ECS). Il faut donc pour chaque type d'expérience (même solvant, mêmes électrodes) calibrer la

référence en argent qui n'a pas un potentiel fixe. Pour cela le potentiel du couple ferrocène/ferricinium est mesuré par rapport à l'ECS puis par rapport à l'argent. Cette méthode permet de s'affranchir de prendre les données de potentiel du ferrocène par rapport à l'ECS de la littérature qui sont souvent erronées car dépendant fortement des conditions expérimentales. La Figure 6 montre l'exemple d'un voltampérogramme dont le pied du pic d'oxydation se situe à 0,83 V/Ag. La calibration avec du ferrocène a permis de déterminer que le potentiel de l'Ag par rapport à ECS est de -0,07 V. D'où :  $\phi_{n/ECS} = 0,83 - 0,07 = 0,76$  V/ECS; ce qui donne  $E_{HOMO} = -5,16$  eV.

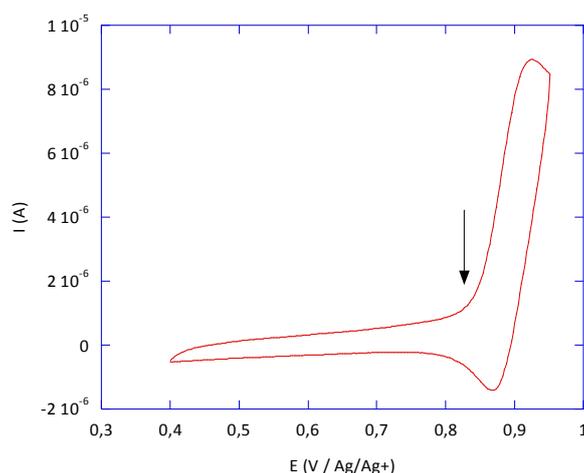


Figure 6 : Exemple de voltampérogramme cyclique permettant de déterminer le potentiel du pied de pic d'oxydation (indiqué par la flèche), et par suite le niveau d'énergie HOMO.

Les mesures peuvent être effectuées sur les matériaux organiques en solution mais il est préférable, quand cela est possible, de les réaliser sur les films pour se placer dans les mêmes conditions dans les dispositifs. Par ailleurs, pour les semi-conducteurs organiques les mesures sont effectuées dans un solvant organique. Or ceux-ci étant beaucoup plus résistifs que l'eau, afin de compenser la chute ohmique  $R \cdot I$  due à la résistance de la solution, il faut systématiquement mesurer avant chaque expérience cette résistance par spectroscopie d'impédance à haute fréquence. Celle-ci est alors soustraite des valeurs de potentiels mesurés pour obtenir des valeurs de potentiels correctes.

Pour conclure la technique de la voltampérométrie est adaptée pour mesurer les niveaux HOMO et LUMO si certaines précautions sont prises (mesures en film, mesure préalable des potentiels du ferrocène par rapport à l'ECS dans les conditions expérimentales, compensation de la chute ohmique). Cependant, cela reste une mesure faite en solution ce qui peut avoir une influence sur les valeurs obtenues par rapport à celles mesurées par UPS/IPES.

### IV.3. Mes travaux sur les diodes électroluminescentes organiques

Mon activité en électronique organique a débuté par des recherches sur les OLEDs à partir de 2000. Je me suis intéressée aux OLEDs à base de polymères et de molécules de faible masse molaire avec divers objectifs :

- compréhension des mécanismes liés à l'électroluminescence organique
- optimisation des structures des OLEDs
- utilisation de matériaux innovants pour l'électroluminescence
- OLEDs bleues

Je continue à travailler sur cette thématique en particulier sur les OLEDs bleues qui correspondent encore à un verrou dans le but de réaliser des OLEDs blanches pour l'éclairage.

Cette activité sur les OLEDs a été l'objet des publications et communications suivantes décrites et numérotées dans le chapitre II "Production scientifique" :

- Publications : P7 à P18, P19, P21, P23, P26, P27, P30 à P32
- Conférences invitées : I3, I7, I8
- Conférences orales : O6 à O24, O26 et O35
- Présentations par affiche : A11 à A27, A29, A30, A32, A36, A39, A47

Les OLEDs ont été et continuent à être l'objet des contrats suivants :

- HOME-OLED : ANR 2011, Programme Blanc - SIMI 7 – 2012/2014
- IMAGE : ANR Inter Carnot Fraunhofer 2010 – 2010/2013 (OLEDs et cellules PV organiques)
- FLEXNET : Projet européen : Réseau d'excellence – 2010/2012 (électronique organique au sens large)
- ENERMAT : Projet européen : Atlantic Area Transnational Cooperation Program – 2010/2012 (OLEDs et cellules PV organiques)
- AFFOR : Région Aquitaine, FEDER, ANR – 2005/2007

#### IV.3.1. Les OLEDs : contexte et état de l'art

---

Les premiers articles relatifs à l'électroluminescence à base de semi-conducteurs organiques datent de 1963 et 1965<sup>9,10</sup>. Les fortes épaisseurs des films de monocristaux organiques alors utilisés (5 mm) avaient pour conséquence l'obtention de tensions de seuils de quelques centaines de Volts, ce qui les rendait incompatibles avec des applications courantes. La possibilité de déposer ces semi-conducteurs organiques sous forme de films minces (~ 100 nm) a permis en 1987 de réaliser la première OLED bi-couche à base de petites molécules présentant une tension de seuil inférieure à 10 V, une luminance supérieure à 1000 Cd/m<sup>2</sup> et une efficacité lumineuse de 1,5 Lm/W, ce qui était remarquable dans le contexte de l'époque<sup>11</sup>. Trois ans plus tard Burroughes *et al* ont réalisé une OLED monocouche avec pour couche active un polymère conjugué<sup>12</sup>. Depuis, la technologie des OLED a été en constante progression. L'efficacité lumineuse record atteint maintenant 110 Lm/W dans le vert<sup>13</sup> et 90 Lm/W dans le blanc<sup>14</sup>. La durée de vie des OLEDs s'est également nettement améliorée atteignant des valeurs records supérieures à 200 000 heures dans le rouge et le vert<sup>15</sup>.

Dans le domaine de l'affichage, même si les écrans OLEDs se sont démocratisés en particulier dans les téléphones portables (Samsung Galaxy S, Figure 7), des écrans de plus grande taille peinent encore à conquérir le marché dominé par les écrans à cristaux liquides (LCD), alors que la réalisation de quelques grands écrans a été très médiatisée (Mitsubishi Diamond Vision, Figure 7). La technologie OLED apporte cependant des avantages certains pour l'affichage par rapport aux écrans LCD : meilleur contraste (1 000 000:1 à 2 000 000:1), meilleure luminosité, plus grande gamme de couleurs and surtout plus faible temps de réponse ( $\mu$ s, contre ms pour les LCDs). Etant données les récentes améliorations en terme de durée de vie il semble évident que les écrans OLEDs seront dans un futur proche de sérieux concurrents des écrans à cristaux liquides.

Dans le domaine de l'éclairage les efficacités récemment obtenues par les OLEDs blanches sont maintenant compétitives pour des applications grand public. Dans le but de réduire notre consommation énergétique, les lampes à incandescence sont progressivement remplacées par des tubes fluorescents ou des diodes électroluminescentes (LEDs) blanches. Les tubes fluorescents présentent le désavantage de contenir du mercure et possèdent un faible rendement (maximum de 25%). Les LEDs sont quant à elle très performantes et consomment peu mais elles restent très chères. L'éclairage par des OLEDs se présente donc comme un éclairage de nouvelle génération avec des avantages multiples : éclairage de grande surface, faible consommation d'énergie, substrats de toutes formes voire flexibles, lampes potentiellement transparentes ... Il existe actuellement quelques lampes ou luminaires à base d'OLEDs commercialisées. Citons par exemple le luminaire Blackbody de la société française Astron Fiamm (~ 6000 € !), la lampe Orbeos d'OSRAM d'efficacité 25 lm/W, ou le Lumiblade-Plus de Philips d'efficacité 45 lm/W coûtant 120 €.



Ecran de télévision 11" **Sony** XEL-1, commercialisé entre 2007 et 2010



**Sony** Vita PSP – écran tactile 5" (960x544) Commercialisé fin 2011



Luminaire OLED Blackbody, Astron FIAMM



**Samsung** Galaxy S I et II (écran 4.65" super AMOLED HD, 1280x720), commercialisé depuis 2010



**Mitsubishi** Diamond Vision OLEDs 3.84m par 2.3m - résolution 1280x768 Commercialisé depuis sept. 2010



Module OLED **LEDON** , 30 lm/W, épaisseur 5 mm - Prototype Juin 2011

Figure 7 : Quelques exemples d'écrans OLEDs, pour l'affichage et l'éclairage

Deux générations d'OLEDs se sont succédées : les OLEDs de première génération qui font intervenir un matériau luminescent fluorescent et celles de seconde génération incluant un matériau phosphorescent.

Afin de mettre au point la technologie au laboratoire, les premiers composants que j'ai réalisés comportaient des émetteurs fluorescents polymères, car en 2000 certains de ces polymères étaient commerciaux et l'utilisation de matériaux phosphorescents n'étaient encore que très peu développée, la première OLED phosphorescente datant de 1998<sup>16</sup>. Dans un second temps, je me suis intéressée aux OLEDs à base de molécules de faible masse molaire en collaboration avec des chimistes organiciens. J'ai travaillé sur des dérivés du silole en collaboration avec Philippe Gerbier du groupe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et sur des dérivés d'oligophénylène pour l'obtention d'OLEDs bleues en collaboration avec Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel du laboratoire Sciences Chimiques de Rennes. Je m'intéresse maintenant aux OLEDs bleues phosphorescentes, en particulier aux matériaux hôtes pour émetteurs bleus.

#### IV.3.2. OLEDs à base de polymères fluorescents

---

Dans sa configuration la plus simple, une OLED est constituée d'une (ou plusieurs) couche(s) organique(s) insérée(s) entre deux électrodes (Figure 8a). Lorsqu'un potentiel supérieur à la tension de bande plate est appliqué à l'OLED, la cathode va injecter des électrons dans la LUMO (assimilé à la bande de conduction) et l'anode des trous dans la HOMO (assimilé à la bande de valence) du semi-conducteur organique (Figure 8b). L'anode est en général de l'Oxyde d'Indium dopé à l'Etain (ITO) qui présente l'avantage d'être transparent, suffisamment conducteur ( $\sim 10 \Omega/\square$ ) et qui possède un travail de sortie relativement élevé ( $\sim 4.8$  eV) permettant l'injection des trous dans le niveau HOMO du matériau organique. La cathode doit posséder un faible travail de sortie (Ca, Al, Mg:Ag ...) autorisant l'injection des électrons dans le niveau LUMO. Lorsque les porteurs de charges de signes opposés se rencontrent, il se forme alors une paire électron-trou appelée exciton qui peut émettre un photon lors de son annihilation.

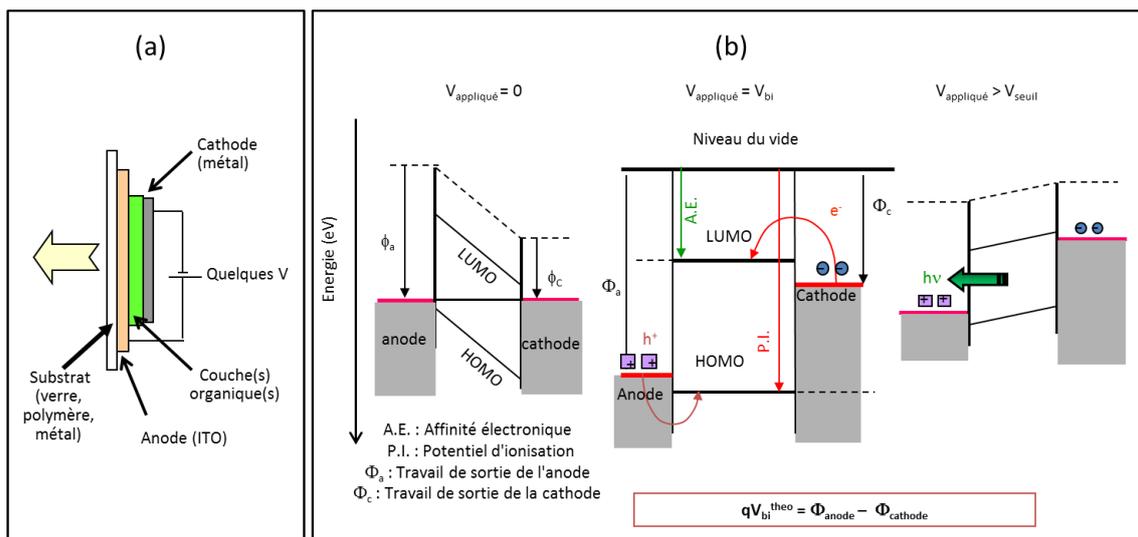


Figure 8 : Structure schématique et fonctionnement d'une diode électroluminescente organique.

Les OLEDs polymères aussi appelés PLEDs (pour Polymères Light Emitting Diodes) ont été le point de départ de mes recherches en électronique organique. Dans un premier temps la technologie de fabrication des composants organiques a été mise au point au laboratoire. Dans le cadre des thèses de Marie-Béatrice Dufourg et de Guillaume Wantz nous nous sommes intéressés dans un premier temps à des polymères commerciaux dérivés du poly(paraphénylène vinylène) (PPV) dont la formule générale est indiquée en Figure 9.

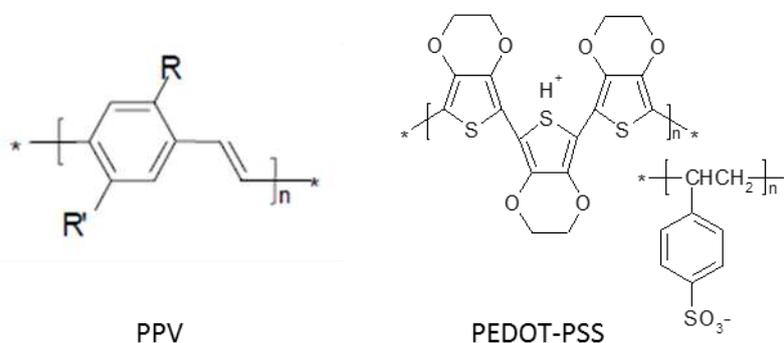


Figure 9 : Formules chimiques des dérivés du poly(para-phénylène vinylène) (PPV) et du poly(éthylène dioxythiphène) dopé au poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS)

Lors des premiers essais de fabrication d'OLEDs nous observons de nombreux court-circuits. Nous avons donc cherché à les minimiser en traitant l'ITO par de l'eau régale diluée ( $\text{H}_2\text{O}$ : 12 vol /  $\text{HCl}$ : 3 vol /  $\text{HNO}_3$ : 1 vol) afin de diminuer sa rugosité<sup>17</sup>. Un tel traitement se comporte comme un polissage chimique de la rugosité. L'influence du temps de traitement (entre 0 et 60 minutes) des substrats d'ITO a été étudiée par AFM, RBS et PIXE et a montré que la rugosité de l'ITO ainsi que la luminance des PLEDs obtenues dépendent fortement de la durée du traitement comme le montre la Figure 10.

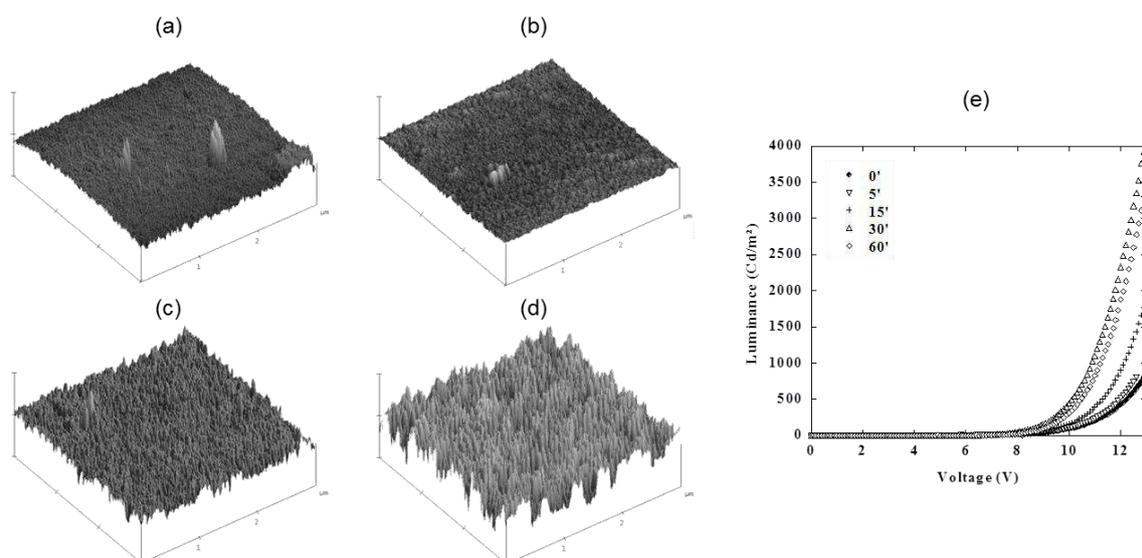


Figure 10 : Images AFM de substrats d'ITO: (a) ITO non traité, (b) ITO traité 5 minutes, (c) ITO traité 30 minutes, (d) ITO traité 60 minutes. Echelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale 1  $\mu\text{m}$ /div; (e) Caractéristiques luminance-voltage en fonction du temps de traitement de l'ITO<sup>17</sup>.

Puis nous avons inséré une couche intermédiaire de polymère conducteur, le poly(éthylène dioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate), appelé dans la suite PEDOT-PSS (Figure 9), entre l'ITO et la couche active de dérivé de PPV afin de minimiser la rugosité de l'ITO<sup>17</sup>. L'incorporation de PEDOT-PSS a nettement amélioré les performances. Avec du PEDOT-PSS le traitement acide de l'ITO n'a pas d'influence et des potentiels de seuil faibles (5 V contre 8 V sans PEDOT-PSS) ont été mesurés. Ces améliorations des performances dues au PEDOT-PSS résultent non seulement de la réduction de la rugosité de surface de l'ITO mais également de la réduction des interactions chimiques entre l'ITO et le BDMO-PPV. De plus le niveau d'énergie HOMO du PEDOT-PSS est à -5,1 eV (mesuré au laboratoire quelques années après par voltampérométrie cyclique), soit environ 0,3 eV plus bas que l'ITO. La barrière à l'injection de trous dans le polymère actif est ainsi minimisée.

Le PEDOT-PSS améliorant fortement les performances de nos dispositifs nous l'utilisons maintenant quasi systématiquement entre l'ITO et la couche active dans tous les dispositifs standards fabriqués au laboratoire (OLEDs et cellules photovoltaïques). Cependant il pose des problèmes de stabilité dans le temps des composants. Je présenterai dans la partie traitant de mon projet de recherche une des voies envisagée pour l'éliminer.

La température étant un paramètre important pour l'interprétation des phénomènes physiques, lors de la thèse de Guillaume Wantz nous avons travaillé sur l'effet de la température sur les spectres d'électroluminescence de dérivés du PPV<sup>18</sup>. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Lionel Hirsch alors chercheur au laboratoire IXL. Il s'agissait alors du début d'une longue collaboration car depuis la formation d'IMS Lionel a rejoint notre équipe. Nous avons mis en évidence des structures vibroniques que nous avons modélisées avec des gaussiennes et qui ont été identifiées à l'aide du spectre Raman des molécules<sup>18</sup>. Un déplacement vers le bleu du

spectre d'électroluminescence observé lors de l'augmentation de la température nous a conduit à établir un modèle d'occupation d'états excités thermiquement activé.

Mes travaux sur les diodes polymères se sont par la suite diversifiés avec l'utilisation de nouveaux polymères non commerciaux afin de mettre en évidence l'influence du  $\pi$ -stacking sur les performances des OLEDs et par la suite des cellules photovoltaïques. Dans cette optique, une collaboration s'est établie avec le groupe AM2N (Architecture Moléculaires et Matériaux Nanostructurés) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Une première étude a été menée sur un nouveau polyimide chiral possédant la fonction phénylène éthynylène qui a la particularité d'être plus stable chimiquement et photochimiquement que les PPVs<sup>19</sup>. Ce polymère possède une forme en hélice et la symétrie C<sub>2</sub> de l'unité chirale est responsable de structures secondaires réduisant les interactions intra et inter-chaînes. La comparaison avec le monomère correspondant a mis en évidence les bonnes propriétés de luminescence du polymère résultant d'une diminution du  $\pi$ -stacking. Cette même molécule utilisée dans des OLEDs de type ITO/PEDOT/BDMO-PPV/ImPE/Ca s'est révélée très efficace dans le confinement des excitons<sup>20</sup>.

L'influence de l'organisation supramoléculaire sur les propriétés électro-optiques a également été démontrée. Le passage d'un arrangement de type agrégats J à des agrégats H après réticulation de la molécule par un procédé sol-gel a montré une nette diminution des propriétés d'électroluminescence et une augmentation du photocourant lorsque la diode est utilisée en cellule photovoltaïque<sup>21</sup>.

L'étude de nouveaux matériaux polymères électroluminescents a également fait l'objet d'une collaboration avec Christine Dagrón-Lartigau du Laboratoire IPREM de Pau (équipe EPCP). Des oligomères et des polymères dérivés du Poly(paraphénylène vinylène) ont été étudiés dans le but de comprendre l'influence de la structure chimique (substitution, greffage) des polymères utilisés sur les performances des PLEDs<sup>22</sup>. Une étude a notamment porté sur la relation structure chimique/propriétés optoélectroniques de dérivés de PPV, dont la formule est présentée en Figure 11. Des premiers résultats obtenus sur des oligomères de PPV ont montré qu'en augmentant le caractère électro-donneur des substituants en bout de chaîne (R3 sur la Figure 11), les performances des PLEDs étaient sérieusement améliorées avec une augmentation des luminances, une réduction des tensions de seuil et une forte modification de la couleur émise (Figure 11)<sup>22</sup>.

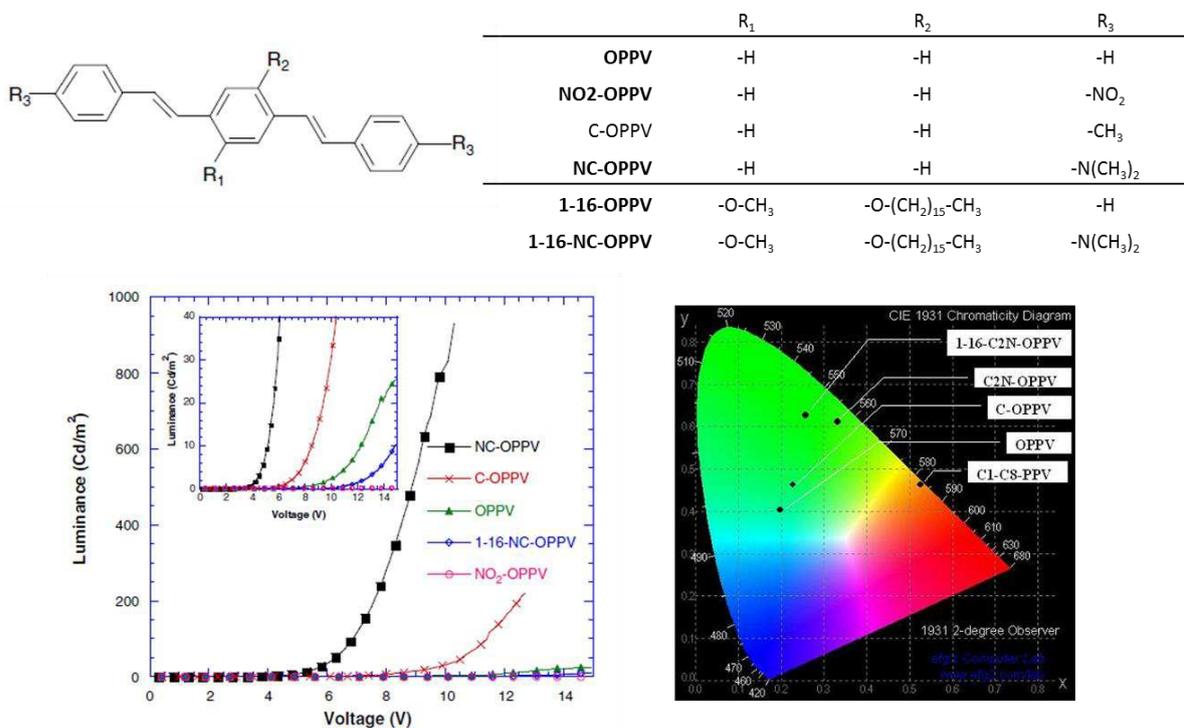


Figure 11 : Structure des oligomères de PPV, caractéristiques J-V de différents oligomères et coordonnées chromatiques associées<sup>22</sup>.

### IV.3.3. OLEDs à base de petites molécules fluorescentes

Deux types de molécules électroluminescentes ont été étudiées : les siloles et des dérivés d'oligophénylènes sur lesquels je travaille encore.

#### IV.3.3.1. OLEDs à base de dérivés du siloles

Les diodes monocouches possèdent en général un assez faible rendement à cause entre autres de la différence de mobilité des trous et des électrons dans un même matériau. Cette difficulté peut être surmontée en réalisant des structures multicouches avec des matériaux ayant des propriétés spécifiques d'émission, de transport ou d'injection de charges. Une autre voie envisagée consiste à utiliser des matériaux susceptibles de transporter à la fois les trous et les électrons, ce qui réduirait le nombre de couches, simplifiant ainsi le procédé de fabrication. C'est dans cette optique que nous nous sommes intéressés aux siloles (dont les formules sont représentées en Figure 12), qui ont démontré depuis la première étude sur ces matériaux en 1992<sup>23</sup> leur fort potentiel en électroluminescence.

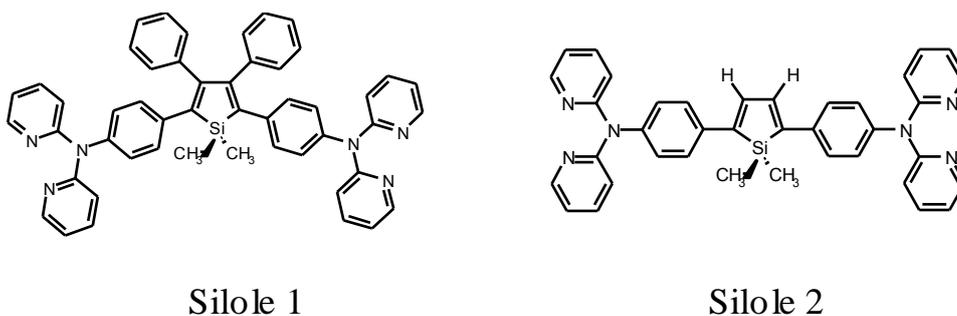


Figure 12: Représentation des molécules de 1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-dipyridylaminophenyl)-3,4-diphenylsilole (silole 1 ou DMPPS) et de 1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-dipyridylaminophenyl)-silole (silole 2)

Ce travail résulte d'une collaboration avec Philippe Gerbier du groupe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier dans le cadre de la thèse de Nolwenn Huby. Cette thèse était encadrée par Lionel Hirsch et J.-P. Parneix mais j'ai également participé aux travaux, la plupart ayant été réalisés au laboratoire PIOM. Ces matériaux se sont révélés être très prometteurs pour des applications en électroluminescence<sup>24,25</sup>. Puis les études sur les siloles ont été approfondies avec les objectifs suivants : étude de la relation entre la géométrie moléculaire et les performances des diodes<sup>26</sup>, influence du nombre de transporteurs de trous sur une molécule, amélioration des dispositifs par des structures multicouches<sup>26-28</sup>, étude des mécanismes de transport et d'injection des charges dans ces matériaux<sup>28</sup>.

Nous avons en particulier travaillé sur la détermination des modes de conduction dans le silole 1. Pour cela nous avons fait varier la nature de la cathode pour favoriser ou au contraire d'interdire l'injection des électrons, l'injection des trous au niveau de l'anode restant inchangée<sup>28</sup>. Le schéma énergétique de l'OLED est présenté en Figure 13a. Les valeurs de HOMO et LUMO du silole ont été mesurées par voltampérométrie cyclique. Pour toutes les diodes étudiées, la barrière de potentiel pour les trous au niveau de l'anode est  $\Phi_o \approx 0,1$  eV. Pour les électrons, la hauteur  $\Phi_c$  dépendra de la nature de la cathode utilisée. On aura théoriquement  $\Phi_c \approx 0,1$  eV dans le cas du calcium,  $\Phi_c \approx 1,4$  eV avec l'aluminium,  $\Phi_c \approx 1,8$  eV avec le cuivre et enfin  $\Phi_c \approx 2,4$  eV avec une cathode en or. Les caractéristiques I-V et L-V obtenues pour les quatre cathodes différentes sont présentées en Figure 13b. Pour rendre les courbes comparables, nous avons porté en abscisse  $(V-V_{bi})$ ,  $V_{bi}$  étant défini comme le "built-in potential", c'est à dire la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode.

Nous constatons que, lorsqu'on augmente la barrière à l'injection des électrons, le courant total diminue. Pour les faibles valeurs de  $(V-V_{bi})$ , les courants sont comparables. Dans ce cas, il ne peut s'agir que du courant de trous, car les électrons sont complètement bloqués avec une cathode en or (du moins pour les faibles valeurs de  $(V-V_{bi})$ ). On remarque également que de la lumière est émise à partir du changement de mode de conduction :  $V-V_{bi} \sim 2V, 11V, 12V$  et  $30V$  pour respectivement le calcium, l'aluminium, le cuivre et l'or. Nous appellerons ces tensions  $V_{to}$  pour "turn-on voltage". A partir de  $V_{to}$ , des électrons et des trous cohabitent dans la couche de silole.

Coté performances, les meilleurs sont évidemment obtenus avec une cathode en calcium. Nous obtenons 15 lum/W pour  $J = 15 \text{ mA/cm}^2$  ( $2300 \text{ Cd/m}^2$ ) et 3,7 lum/W à  $100 \text{ Cd/m}^2$ .

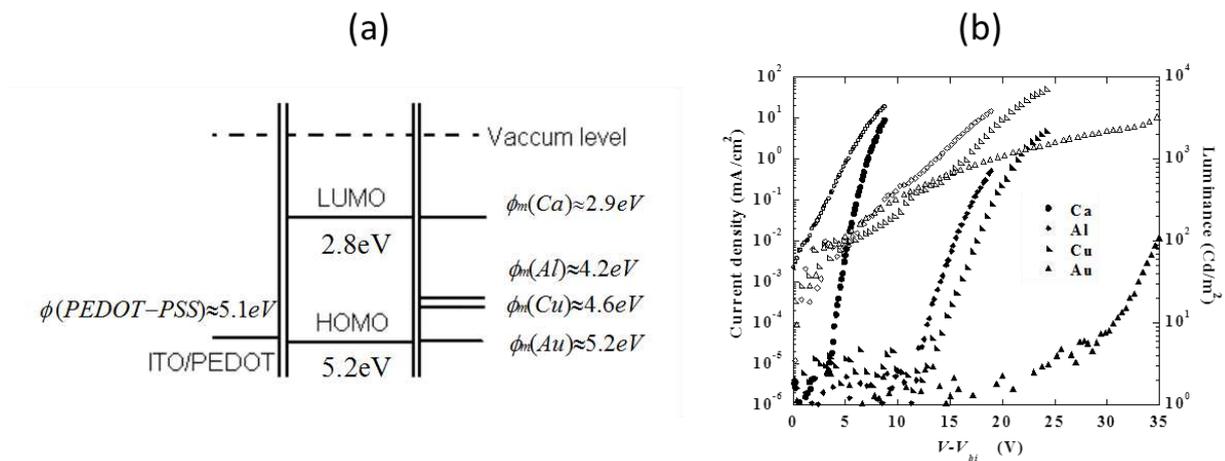


Figure 13 : (a) Schéma énergétique de l'OLED avant contact. L'injection des électrons est plus ou moins facilitée en fonction des matériaux de la cathode; (b) Caractéristiques I-V et L-V obtenues pour des structures ITO/PEDOT-PSS/silole1/Métal. La nature du métal constituant la cathode est : Ca, Al, Cu et Au. Les symboles pleins correspondent à la luminance tandis que les symboles ouverts correspondent au courant.

Ces études sur les siloles m'ont permis de me familiariser avec les OLEDs à base de "petites molécules". De plus ce travail m'a permis de mieux appréhender les mécanismes liés au transport des charges dans les matériaux organiques.

#### IV.3.3.2. OLEDs à base de dérivés d'oligophénylènes

Dans un second temps mon activité sur les OLEDs à base de molécules de faible masse molaire s'est concentrée sur les OLEDs bleues. Dans le cas particulier de l'éclairage, mais aussi dans une certaine mesure pour la réalisation d'afficheurs, il faut produire des dispositifs à émission lumineuse blanche. Dans le cas de l'OLED, il faudra donc associer plusieurs émetteurs organiques distincts (rouge/vert/bleu), dans une même structure de diode électroluminescente afin d'obtenir une couverture spectrale large et un blanc pur (de coordonnées chromatiques proches de 0.33; 0.33). Si l'obtention des couleurs rouge et vert sont maintenant bien maîtrisées, l'obtention de lumière bleue stable et à durée de vie suffisante reste toujours un challenge à relever. La large bande interdite de ces molécules, la faible sensibilité de l'oeil humain dans le bleu, l'instabilité de la couleur de la lumière émise, ont fait des émetteurs bleus des matériaux très étudiés. Les enjeux économiques sont donc très importants et de nombreux laboratoires de recherches académiques et industriels travaillent à l'optimisation de ces OLEDs bleues en vue de leur commercialisation.

Dans le cas du rouge et du vert les matériaux phosphorescents présentent des efficacités et durées de vie supérieures aux matériaux fluorescents, on voit donc de moins en moins de travaux sur ce type d'émetteurs. En revanche, dans le cas des émetteurs bleus, les matériaux fluorescents garantissent une plus grande stabilité et durée de vie des dispositifs que les matériaux phosphorescents. Je me suis donc intéressée aux émetteurs bleus fluorescents en

collaboration avec l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et de Cyril Poriel du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes.

Parmi les nombreuses approches pour obtenir du bleu stable les dérivés du fluorène ont été les plus étudiées et ont donné lieu à de nombreux travaux<sup>29,30</sup>. Les caractéristiques optiques et électroniques des fluorènes sont liées à la structure plane de son corps biphenyl. Mais certaines de leurs propriétés physico-chimiques à l'état solide (apparition d'une bande dans le vert, faible température de transition vitreuse) ont sérieusement limité leurs applications pour des OLEDs<sup>31</sup>. Dans ce contexte, l'équipe de Joëlle Rault-Berthelot et de Cyril Poriel du laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes ont développé un nouveau concept basé sur des molécules conjuguées tridimensionnelles dérivées d'oligophénylènes : les systèmes 3 $\pi$ -2spiro (signifiant 3 systèmes  $\pi$  et 2 ponts spiro, comme le montre la Figure 14). Plus précisément, il s'agit de molécules composées d'un système conjugué  $\pi$ 1 central lié à deux systèmes conjugués  $\pi$ 2 par des ponts spiro constitués de carbone. Cette nouvelle famille de molécule a été appelée DiSpiroFluorène-IndénoFluorène (DSF-IF, Figure 14). Elle combine, dans une même molécule à travers deux ponts spiro, les propriétés du fluorène et celles de l'indénofluorène.

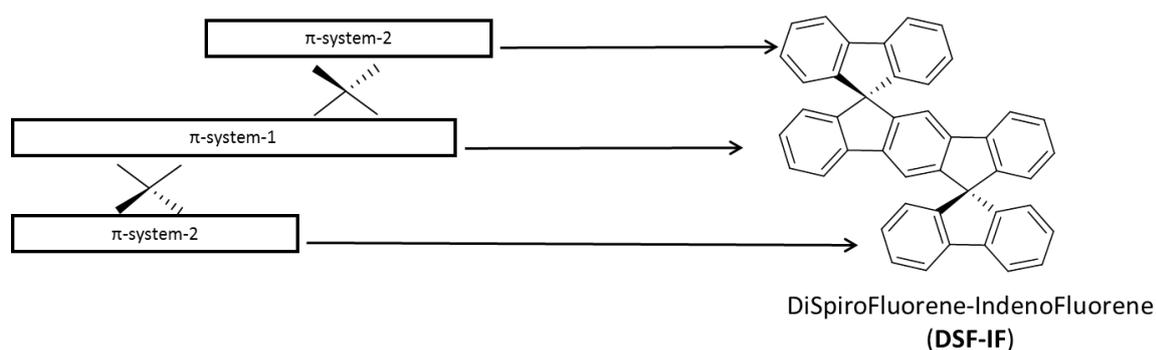


Figure 14 : Concept 3 $\pi$ -2spiro

Ces composés possèdent une grande stabilité morphologique, des températures de transitions vitreuses élevées et sont donc des molécules très intéressantes pour une utilisation dans des dispositifs organiques. L'introduction des carbones "spiro" procure par ailleurs à la molécule une très grande rigidité<sup>32,33</sup>. De plus l'arrangement perpendiculaire entre les deux motifs fluorènes limite les interactions entre les systèmes  $\pi$  et, par la même occasion, la formation d'excimères. Cela favorise également l'état amorphe du matériau et retarde ainsi la recristallisation<sup>34</sup>

Les résultats que je vais présenter maintenant ont été réalisés dans le cadre des thèses de Nicolas Cocherel et Damien Thirion de l'Université de Rennes qui sont venus à l'IMS à de nombreuses reprises pendant leur thèse pour travailler sur la réalisation des OLEDs à base des matériaux synthétisés à Rennes.

Les premiers dispositifs électroluminescents que j'ai testés avec ce type de matériau étaient des OLEDs monocouches à base de DSF-IF<sup>32</sup>. Le DSF-IF possède des niveaux HOMO et LUMO à respectivement -5,7 eV et -2,1 eV mesurés par voltampérométrie cyclique. La LUMO étant très

haute, afin de minimiser la barrière à l'injection des électrons l'utilisation d'une cathode possédant un faible travail de sortie est indispensable. Le Ca est le métal qui convient le mieux avec un travail de sortie de -2,9 eV. Etant donnée sa forte réactivité à l'air tous les dispositifs doivent être fabriqués et caractérisés sous atmosphère contrôlée (boîte à gants sous azote). La structure utilisée était donc ITO/PEDOT-PSS/DSF-IF/Ca. Le DSF-IF s'est révélé être un bon émetteur dans le bleu avec une émission principale proche de 400 nm et des coordonnées chromatiques de (0,21; 0,16) comme le montre la Figure 15. L'efficacité de l'OLED est proche de 1 Cd/A (Figure 16b), ce qui est très prometteur pour une OLED monocouche fluorescente.

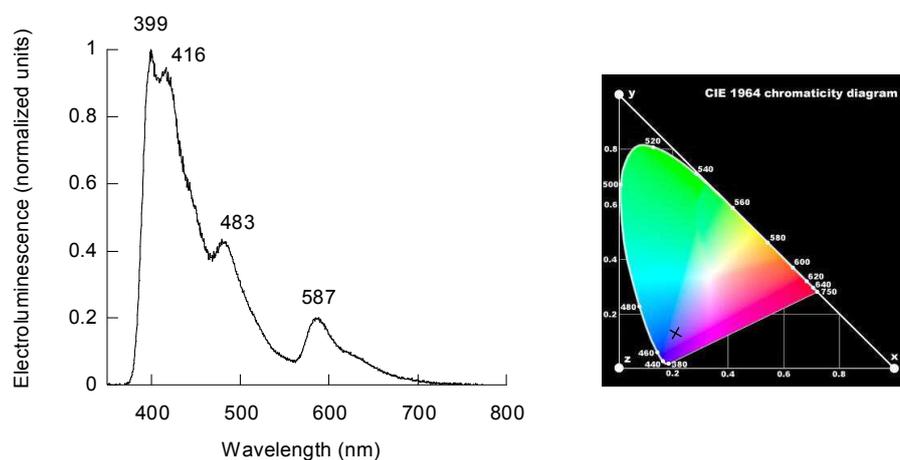


Figure 15 : Spectre d'électroluminescence du DSF-IF et coordonnées chromatiques(0.21; 0.16) placées sur le diagramme de chromaticité<sup>32</sup>

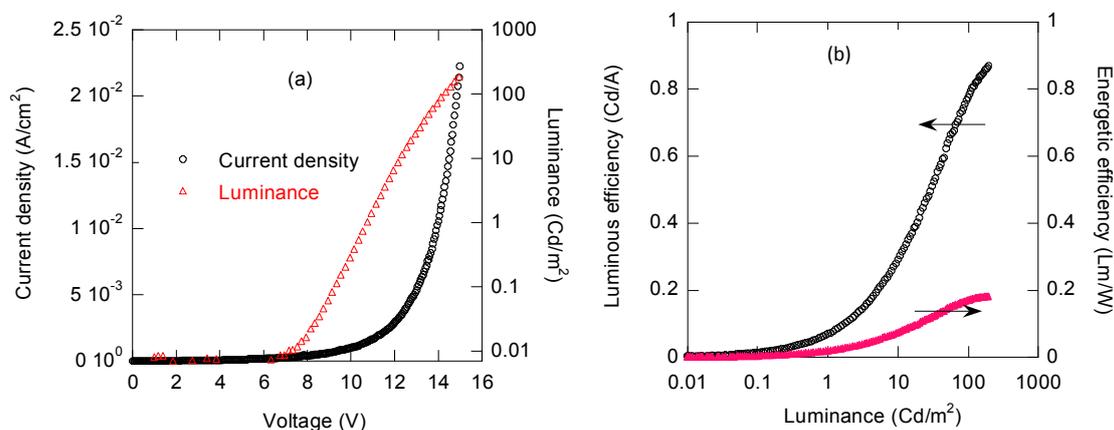


Figure 16 : Performances d'OLEDs de structure ITO/PEDOT/DSF-IF/Ca. (a) Caractéristique I-V-L; (b) efficacités lumineuse (en Cd/A) et énergétique (en lm/W)<sup>32</sup>.

Par la suite, en utilisant comme couche active des dérivés de type  $3\pi$ -2spiro possédant un corps central étendu par rapport au corps indénofluorène (DSF-LPP, voir Figure 17) nous avons obtenu des OLEDs blanches de coordonnées chromatiques (0,3; 0,27) en optimisant une structure simple de type ITO/PEDOT/couche émissive/BCP/Ca<sup>35</sup>. Ce résultat est d'autant plus intéressant

qu'il ne fait pas intervenir de structure multi-couches complexe comportant différents émetteurs (rouge, vert et bleu) pour obtenir du blanc.

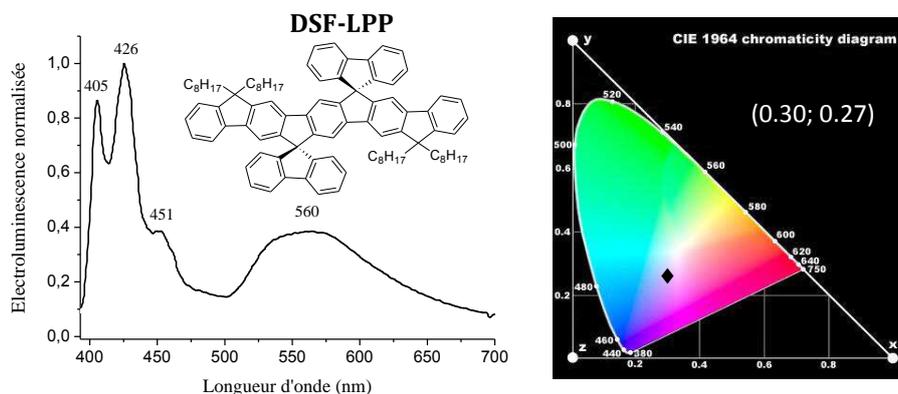


Figure 17 : Obtention d'une OLED blanche de structure ITO/PEDOT-PSS/DSF-LPP/BCP/Ca<sup>35</sup>

Dans un troisième temps, l'influence sur les propriétés d'électroluminescence de l'incorporation d'un atome d'oxygène au sein des structures de type  $3\pi$ -2spiro (donnant des dérivés de type xanthène appelés DSX) a été étudiée<sup>36,37</sup>. Le DiSpiroXanthene-IndenoFluorene (DSX-IF) a permis, grâce à l'optimisation de la structure des OLEDs, l'obtention d'un bleu pur avec une luminance élevée de l'ordre de 4000 Cd/m<sup>2</sup> et une efficacité de 1 Cd/A (Figure 18)<sup>36</sup>. La Figure 18 montre l'importance de l'ingénierie de bandes dans les structures OLEDs. Le DSX-IF utilisé en couche unique entre deux électrodes ne permet d'atteindre que des luminances très modestes (de l'ordre de 30 Cd/m<sup>2</sup>). L'ajout d'un transporteur de trous (le NPB) possédant un niveau HOMO intermédiaire entre celui du PEDOT et celui du DSX-IF permet d'améliorer l'injection des trous dans la couche émettrice et multiplie par 80 la luminance observée. Dans la perspective d'équilibrer la balance électron-trou, l'une des stratégies est de confiner les trous dans la couche active afin qu'ils ne puissent atteindre la cathode sans se recombiner. Dans ce but nous avons déposé une couche "bloqueuse de trous" de BCP (bathocuproïne) possédant un niveau HOMO beaucoup plus bas que celui du DSX-IF afin de créer une barrière élevée à l'injection des trous à l'interface DSX-IF/BCP. Dans le cas de la structure tricouche ITO/PEDOT/NPB (35 nm)/DSX-IF (40nm)/BCP (10 nm)/Ca la tension de seuil est de 8 V ce qui est inférieur de 4,5 V par rapport au dispositif monocouche malgré une épaisseur totale doublée. La luminance de la diode atteint 3 800 Cd.m<sup>-2</sup> à 12,5 V. Par ailleurs, la diode atteint un maximum d'efficacité lumineuse à 1 Cd.A<sup>-1</sup> ce qui correspond à des valeurs d'un bon ordre de grandeur pour des OLEDs à base de matériaux fluorescents.

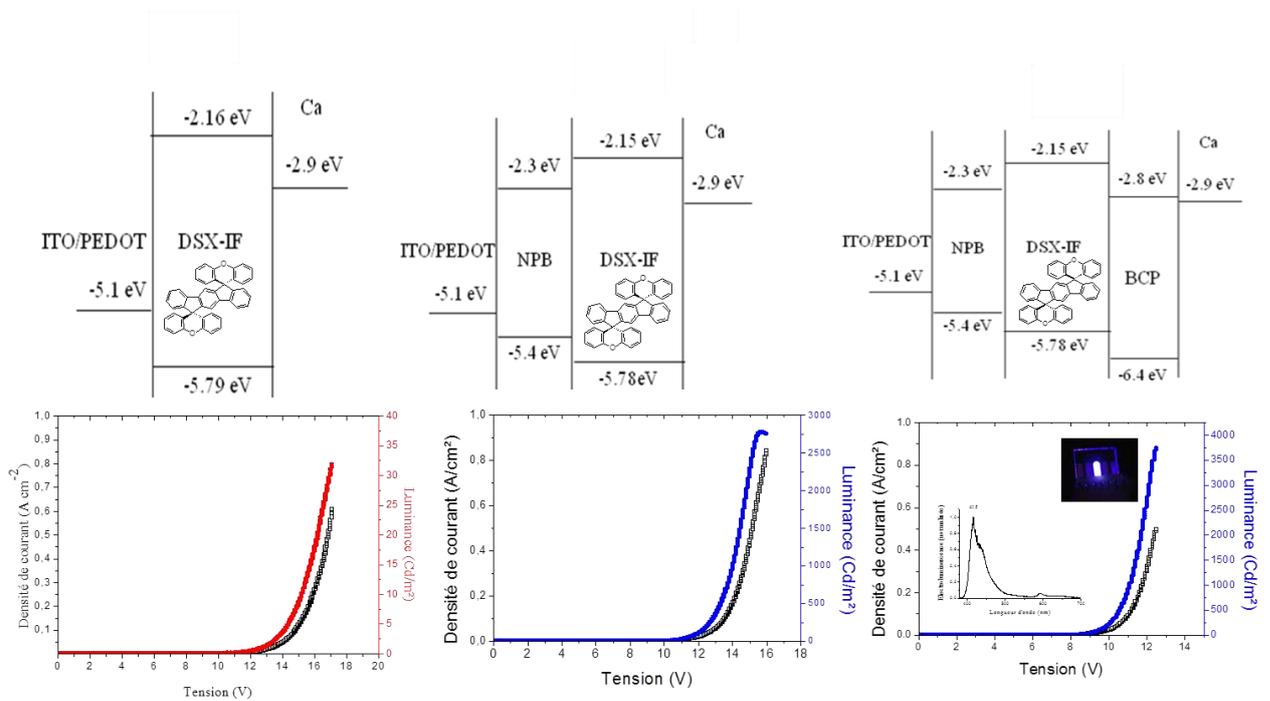


Figure 18 : Diagramme de bandes et caractéristiques Intensité-Potential-Luminance d'une OLED de structure ITO/PEDOT/NPB/DSX-IF/BCP/Ca<sup>36</sup>

Pour conclure sur cette partie, je dirai que cette collaboration avec l'Université de Rennes est très fructueuse et m'a permis de continuer à travailler sur les OLEDs à base de matériaux innovants. Cette collaboration va continuer en particulier sur les OLEDs phosphorescentes qui sont présentées dans le paragraphe suivant.

#### IV.3.4. OLEDs bleues à base de petites molécules phosphorescentes

Parmi les émetteurs, on distingue les molécules fluorescentes, c'est-à-dire qui émettent un photon depuis un niveau électronique singlet comparativement aux molécules phosphorescentes dont l'émission résulte de la désexcitation d'un niveau triplet (Figure 19a).

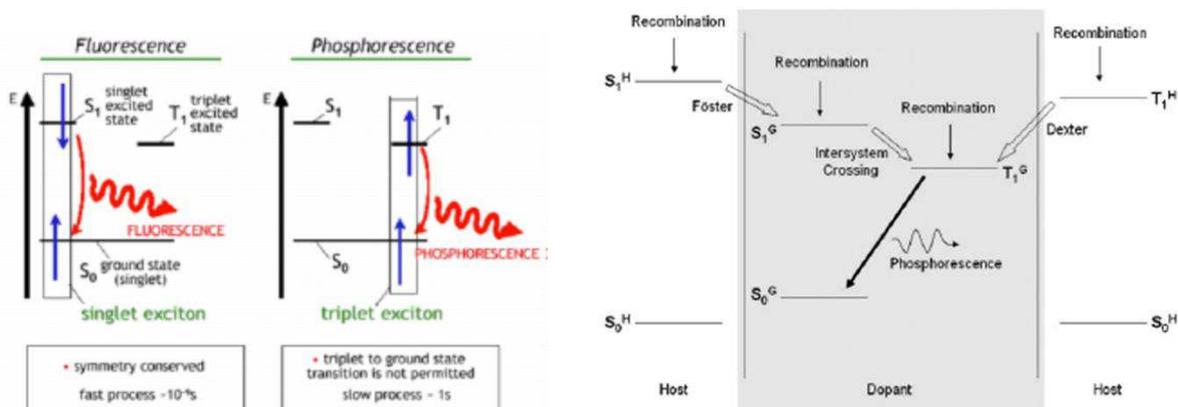


Figure 19 : (a) Emission de fluorescence et de phosphorescence; (b) Principe de fonctionnement des OLEDs à base de matériaux phosphorescents

Dans une OLED fluorescente l'émission de lumière résulte de l'annihilation d'un exciton singulet, les états triplets ayant un rendement quantique d'émission faible ne contribuent pas à l'électroluminescence. Or la fraction d'excitons singulets par rapport aux excitons triplets est de  $1/4$ <sup>38</sup>. Cela implique que dans une OLED fluorescente, les 75 % des excitons triplets sont perdus, ce qui plafonne le rendement quantique externe à environ 5 %<sup>39</sup>. Certains complexes organométalliques d'Iridium, de Ruthénium ou de Platine possèdent un fort rendement quantique d'émission de l'état triplet. Le groupe de Forrest de l'université de Princeton a montré qu'un transfert d'énergie était possible d'un hôte fluorescent vers un "dopant" émetteur phosphorescent<sup>16</sup>. Le principe de ce transfert d'énergie est présenté en Figure 19b. Les énergies des états singulet et triplet de l'hôte fluorescent sont transférés à l'état triplet du dopant phosphorescent. Dans le cas de matériaux choisis de façon appropriée, il en résulte des rendements quantiques internes pouvant atteindre 100%<sup>40</sup>. Cela n'est possible qu'à deux conditions : s'il existe un fort recouvrement des spectres d'émission du matériau hôte et d'absorption du dopant et si les niveaux d'énergie des états singulet et triplet de l'hôte fluorescent sont au-dessus de ceux du dopant phosphorescent comme le montre la Figure 19b.

Dans le cas des dopants rouge et vert, cette dernière contrainte ne pose pas de problème car elle impose un état triplet du matériau hôte supérieur à 2 eV et 2,4 eV respectivement, ce qui est facile à trouver (Figure 20). Ainsi de nombreuses OLEDs phosphorescentes rouges et vertes de très forte efficacité ont été fabriquées<sup>41,42,43,44</sup>. En revanche, les OLEDs phosphorescentes bleues efficaces et stables sont beaucoup plus rares, principalement à cause du manque de matériau hôte phosphorescent pour dopant bleu. En effet l'énergie de l'état triplet des dopants phosphorescents est très haute ( $\sim 2,7$  eV), ce qui impose au matériau hôte un niveau d'énergie de l'état triplet supérieur à 2,7 eV pour permettre le transfert rapide des excitons triplets vers le dopant phosphorescent bleu (Figure 20). De plus, ce matériau hôte doit être stable thermiquement et morphologiquement, avoir une bonne mobilité de charges. Or les bonnes propriétés de transport sont liées à une conjugaison  $\pi$  étendue alors que les hautes énergies de l'état triplet sont en général rencontrées dans les molécules possédant une faible longueur de conjugaison. Il y a donc un dilemme entre l'augmentation du "gap" HOMO-LUMO pour augmenter les énergies des états singulet et triplet du matériau hôte et sa diminution pour améliorer les propriétés de transport et sa stabilité morphologique.

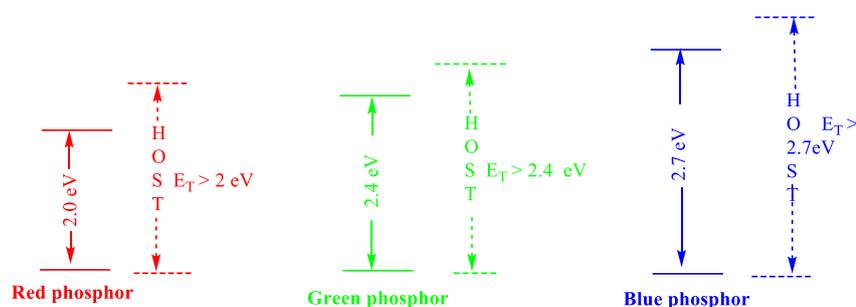


Figure 20 : Contraintes énergétiques pour matériaux hôtes de dopants phosphorescents rouge, vert et bleu.

Dans ce contexte, le projet ANR **HOME-OLED** a été déposé dans le cadre du Programme Blanc 2011 - SIMI 7 avec pour objectif d'élaborer, caractériser et optimiser les dispositifs OLEDs phosphorescents bleus avec pour matrice hôte des matériaux de type 3 $\pi$ -2spiro. Il a été accepté et va démarrer en janvier 2012.

Les matériaux de type 3 $\pi$ -2spiro que nous avons utilisés comme émetteurs phosphorescents dans le travail présenté au paragraphe précédent possèdent à la fois :

- une énergie de l'état triplet élevée (entre 2,5 eV et 2,8 eV, ce qui est compatible avec des dopants verts et bleus)
- une bonne stabilité thermique et morphologique grâce aux ponts "spiro"
- une bonne mobilité de charges

Mon implication dans ce projet est une suite logique du travail déjà effectué avec J. Rault-Berthelot et Cyril Poriel. Je suis chargée de caractériser les matériaux en termes de mobilité, à la fois en réalisant des transistors à effet de champ organiques ainsi que par la technique du temps de vol et de caractériser les OLEDs simples. Les OLEDs phosphorescentes seront réalisées au LPICM de l'école Polytechnique car notre équipement actuel est moins bien adapté que celui du LPICM pour réaliser des diodes par dopage. Cependant dans le cadre de l'Equipex ELORPrinTec un équipement de dépôt OLED de pointe sera acheté permettant de réaliser des OLEDs multicouches à base de petites molécules par dopage. Je suis co-responsable de la mise en place de ce cluster.

#### **IV.4. Mes travaux sur les cellules photovoltaïques organiques**

---

Mon activité sur les cellules photovoltaïques (PV) organiques a débuté en 2005. La technologie de fabrication des cellules PV organiques étant identique à celle des OLEDs, les compétences acquises en étudiant les OLEDs m'ont donc beaucoup aidée à la mise en place rapide de cette nouvelle thématique de recherche.

Je me suis dans un premier temps intéressée à l'amélioration de la morphologie de la couche active des cellules PV afin d'améliorer le transport des charges au sein du dispositif. Cette thématique de recherche est encore en plein développement et je collabore toujours sur ce thème avec le groupe du Pr Hadziioannou du laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

Mon seconde activité sur ce thème traite des cellules PV de grande surface et souples. Elle a débuté par une collaboration avec le site de Sony à Dax (qui a fermé depuis) mais je souhaite poursuivre cette thématique et mon projet de recherche sur ce thème sera développé dans la dernière partie de ce mémoire.

Mes recherches sur le photovoltaïque organique ont fait l'objet des publications et communications suivantes :

- Publications : P20, P22, P24, P25, P28, P29, P30, P33 à P36

- Conférences invitées : I2 à I6
- Conférences orales : O24 à O34, O36 à O38
- Présentations par affiche : A28, A30 à A33, A35 à A46, A48 à A50

Les cellules photovoltaïques organiques ont également été l'objet des contrats suivants :

- **IMAGE** : ANR *Inter Carnot Fraunhofer 2010* – 2010/2013 (OLEDs et cellules PV organiques)
- **IMPEC** : ANR "*HABISOL*" 2009 – 2010/2013
- **FLEXNET** : *Projet européen : Réseau d'excellence* – 2010/2012 (électronique organique au sens large)
- **ENERMAT** : *Projet européen : Atlantic Area Transnational Cooperation Program* – 2010/2012 (OLEDs et cellules PV organiques)
- **Cellules photovoltaïques polymères** – *Appel d'offre BQR 2009, Université de Bordeaux* – 2010
- **CELLORGAFLEX** : *GIS Advanced Materials in Aquitaine (AMA)* – 2008/2012
- **SOLCOP** : ANR "*Solaire Photovoltaïque*" 2006 – 2007/2010 (coordinatrice du projet)
- **Cellules solaires organiques avec électrode transparente en nanotubes de carbone** – *Contrat de coopération de recherche scientifique et technologique franco-québécoise 2006* – 2006/2008

#### IV.4.1. Les cellules photovoltaïques organiques

---

##### IV.4.1.1. Contexte et état de l'art du photovoltaïque

L'effet photovoltaïque, découvert en 1839 par le français Antoine Becquerel<sup>45</sup>, permet la transformation directe de l'énergie solaire en électricité. La première cellule photovoltaïque à base de silicium a été réalisée en 1954<sup>46</sup> dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis au moment où l'industrie spatiale cherchait des solutions pour alimenter en énergie les satellites artificiels. Elle présentait un rendement de conversion de 6 %. Dès lors, de nombreux et rapides progrès ont été réalisés et les filières technologiques se sont diversifiées. On peut classer ces filières en deux grandes catégories, les technologies cristallines dont la matière première est toujours le silicium (monocristallin ou multicristallin) et les technologies "couches minces" qui consistent à déposer sous vide sur un substrat une fine couche uniforme composée d'un ou plusieurs matériaux.

Le silicium est le matériau de base de près de 95% de la production mondiale de modules<sup>47</sup>, au travers de quatre types de filières :

- Le silicium monocristallin, qui représente environ 40 % du marché, offre un rendement record de 25 % et un rendement industriel intéressant (15 à 18 %) mais sa fabrication à partir de minerai est délicate et donc coûteuse.
- Le silicium multi-cristallin qui représente plus de 45% du marché mondial, offre un rendement record de 20,4 % et un rendement industriel de 12 à 15 %, pour des coûts de

fabrication modérés, profitant notamment du fait qu'il a pu longtemps utiliser les déchets de l'industrie électronique. Cet avantage historique s'est toutefois estompé avec les progrès de l'industrie électronique (réduction des déchets) et l'augmentation des besoins du marché photovoltaïque.

- Le silicium en ruban qui représente un peu plus de 2% du marché, il s'agit d'une variante récente dont l'intérêt principal est d'éviter les pertes de découpe des lingots, et son rendement est maintenant équivalent à celui du multicristallin.
- Le silicium amorphe est une variante "couches minces" : à peine plus de 5% du marché, son rendement est bien inférieur à celui des filières cristallines (6% avec un record de 11%) mais son coût est proportionnellement nettement plus bas.

Les technologies "couches minces" (autres que celle du Si amorphe) représentent à peine plus de 5% du marché photovoltaïque mondial actuel, mais certaines d'entre elles pourraient être amenées à se développer de façon importante dans les années à venir. Les technologies les plus courantes aujourd'hui produites industriellement sont :

- le Tellure de Cadmium (CdTe), qui présente l'avantage d'une très grande stabilité dans le temps et d'un coût modéré. Le rendement record des cellules CdTe est de 17,3%. Grâce à cette technologie la société First Solar a atteint le coût de fabrication au watt le plus bas de l'industrie photovoltaïque en descendant sous la barre des 1 \$/W en 2008. Le rendement moyen des modules de ce type est de 11,7 %, à peine inférieur aux cellules à base silicium multi-cristallin<sup>48</sup>.
- le Cuivre/Indium/Sélénium (CIS), le Cuivre/Indium/Gallium/Sélénium (CIGS) et le Cuivre/Indium/Gallium/Diséléride/Disulfure (CIGSS), qui présentent les rendements les plus élevés parmi les couches minces (20,3 % de rendement record) mais à un coût plus élevé.
- Les cellules à multi-jonctions (de type Ga-A)s dont le haut rendement et le coût très élevé conduisent à en réserver l'usage essentiellement au domaine spatial<sup>49</sup>.

Les technologies "couches minces" ont en commun un certain nombre d'atouts : elles permettent de fabriquer des modules d'une surface plus importante qui peuvent même être découpés, elles ne craignent pas l'échauffement qui peut faire chuter le rendement des modules cristallins autour de 60°C, ce qui les rend plus aptes à l'intégration, elles captent mieux le rayonnement diffus et sont donc mieux adaptées à certains sites en particulier en intérieur, et leur coût est en principe moins élevé. Cependant elles présentent aussi certains inconvénients : industrialisation moins avancée, matières premières limitées et en concurrence avec d'autres usages, toxicité des matériaux (en particulier le Cd) qui rend le recyclage plus complexe.

Les recherches actuelles sur le photovoltaïque visent prioritairement à mettre au point des technologies permettant d'améliorer la compétitivité économique de ces systèmes. De

nouveaux concepts sont donc explorés depuis une vingtaine d'années basés sur l'utilisation de matériaux organiques et/ou hybrides organique-inorganique. L'avantage majeur de ces filières est d'apporter des solutions d'utilisation de l'énergie solaire très complémentaires des filières existantes présentées ci-dessus. Ces solutions sont liées à la possibilité de réaliser des cellules avec des procédés adaptables à la réalisation de grande surface, sur substrats rigides ou souples, à la légèreté des dispositifs, à la possibilité de réaliser des cellules semi-transparentes, et avec des coûts faibles.

Mes travaux de recherche sur le photovoltaïque sont centrées sur les cellules organiques et plus particulièrement sur celles à base de polymères. L'état de l'art mondial de ce type de cellules ne cesse d'augmenter tous les ans. Il est, au jour où ce manuscrit est rédigé, de 8,3 % pour une cellule simple développée par l'IAAP de l'université de Dresde et la société Heliatek<sup>50</sup> et de 8,6 % pour une cellule tandem développée par le Pr Yang Yang de l'UCLA<sup>51</sup>.

#### **IV.4.1.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique et verrous scientifiques et technologiques**

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique est divisée en cinq étapes : absorption de photons, génération des excitons, diffusion des excitons, dissociation des excitons, transport et collection des charges aux électrodes (Figure 21a).

Dans les matériaux organiques l'énergie de liaison des excitons est de l'ordre de plusieurs centaines de meV (contre 14,7 meV pour le silicium). Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local est requise pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne. Pour y parvenir, la présence de deux matériaux avec des niveaux énergétiques différents est nécessaire. L'un est appelé matériau "donneur" (ou de type p) pour la capacité qu'il a à céder un électron, l'autre matériau étant appelé "accepteur" (ou de type n) pour la capacité qu'il a à accepter un ou plusieurs électrons.

Il existe deux grands types de structures de cellules organiques : les cellules bicouches (hétérojonctions planaires) et les hétérojonctions en volume. Un des inconvénients de la structure bicouche est que seuls les 10-20 nm de l'interface participent à la conversion photovoltaïque à cause d'une longueur de diffusion des excitons limitée. Le mélange physique du donneur et de l'accepteur a donc ensuite été envisagé afin de multiplier les zones interfaciales entre le donneur et l'accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface<sup>52,53,54</sup>. Les cellules à base de polymères fabriquées au laboratoire et dont je parlerai dans la suite de ce manuscrit correspondent à ce type d'hétérojonction en volume.

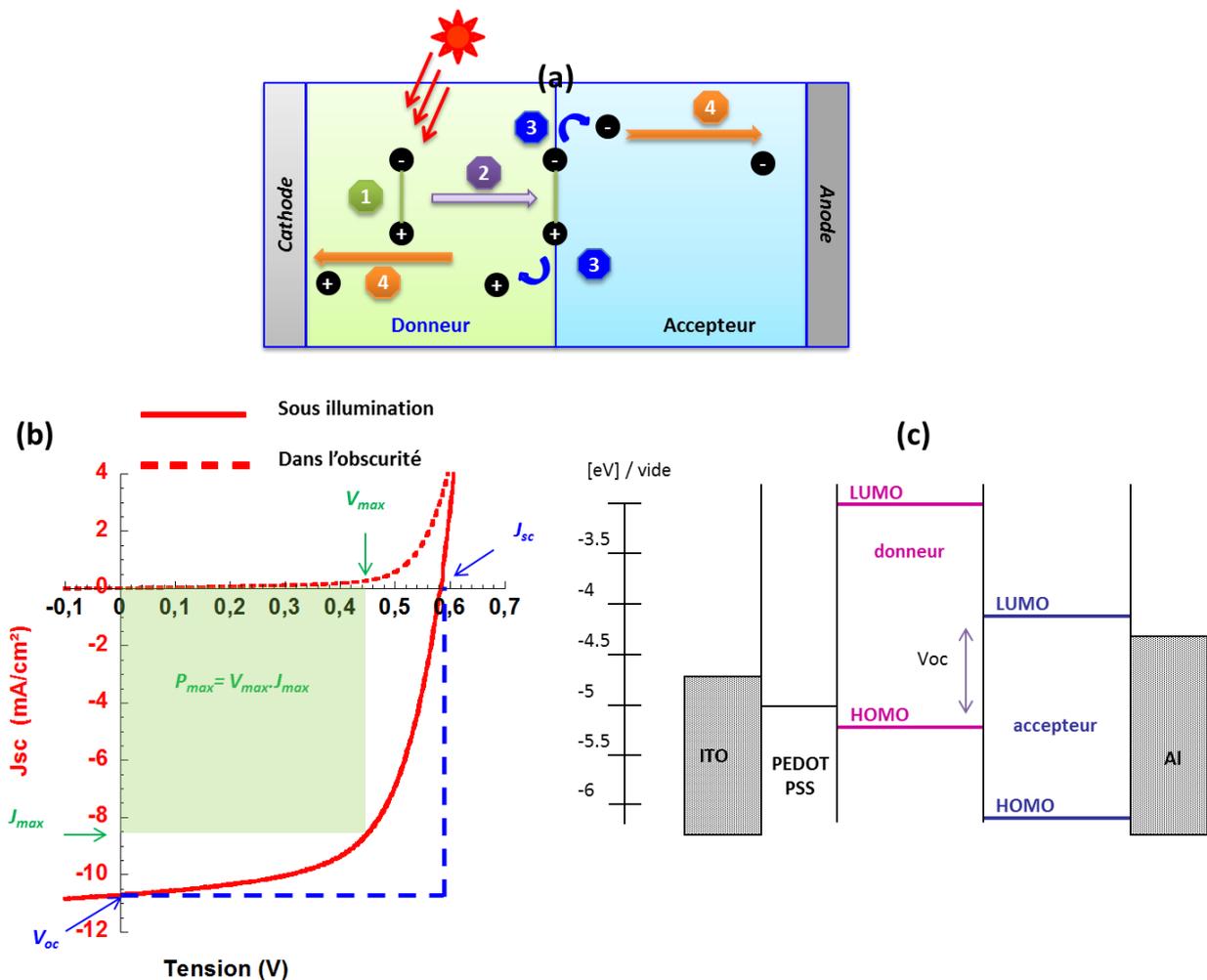


Figure 21 : (a) Principe de fonctionnement simplifié d'une cellule photovoltaïque organique; (b) Caractéristiques J-V dans le noir et sous éclaircissement; (c) Diagramme de bande dans le cas d'une structure bicouche

La caractérisation électrique des cellules photovoltaïques s'effectue par le tracé des courbes densité de courant-tension  $J$ - $V$  dans le noir et sous illumination (Figure 21b). Celles-ci permettent d'accéder aux paramètres fondamentaux des cellules photovoltaïques : la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ), la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le facteur de forme ( $FF$ ) et le rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$ .

- $J_{sc}$  est fonction de l'intensité d'illumination, de la température, de la mobilité et de la durée de vie des porteurs de charges. Il est donc très fortement corrélé à la morphologie de la couche active.
- $V_{oc}$  a comme valeur maximum la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur<sup>55,56</sup> (Figure 21c). De plus, les pertes de charges aux interfaces matériaux-électrodes peuvent également affecter la valeur du  $V_{oc}$ .
- Le facteur de forme  $FF$  rend compte de la qualité de la forme des courbes  $J$ - $V$ . Il est déterminé par l'équation suivante :

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

où  $J_{max}$  et  $V_{max}$  représentent respectivement la densité de courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{max}$ ) de la cellule.

Le  $FF$  résulte d'une compétition entre le transport de charges et leur recombinaison<sup>57, 58</sup>. Il dépend aussi de la qualité des interfaces entre les électrodes et la couche active<sup>57,59</sup>.

- Le rendement de conversion photovoltaïque  $\eta$  se définit comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{in}$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre d'air masse AM<sub>1,5</sub>. Le nombre d'air masse sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM1.5, une puissance incidente de 1000 W.m<sup>-2</sup> et une température de 25 °C et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné<sup>60</sup>.

Depuis la première cellule photovoltaïque organique bicouche comportant une couche de donneur et une couche d'accepteur<sup>61</sup>, de gros progrès ont été effectués quant aux systèmes donneur/accepteur pour l'application photovoltaïque pour atteindre des rendements de l'ordre de 8%<sup>50,51</sup>. Cependant l'obtention de rendements de conversion supérieurs à 10 % reste lié à l'optimisation des paramètres suivants : morphologie de la couche active, choix du couple donneur/accepteur, profil d'absorption des matériaux pour maximiser la collection de lumière, choix des électrodes afin d'obtenir de bons contacts ohmiques ...<sup>62</sup>. La surface active des cellules constitue également un paramètre fondamental en vue d'applications commerciales. Alors que la taille de la plupart des cellules fabriquées en laboratoire ne dépasse pas 1 cm<sup>2</sup>, la recherche devra s'attacher à résoudre certains verrous relatifs aux grandes tailles avec de faibles coûts de production.

Il est donc évident que l'obtention de rendements de conversion supérieurs à 10 % ne sera possible que par une approche pluridisciplinaire. Tous les aspects de la fabrication d'une cellule, du matériau à l'optimisation de la structure doivent être optimisés. C'est dans ce cadre que se situent mes travaux de recherche sur les cellules photovoltaïques organiques qui sont centrés autour de trois grandes thématiques :

- amélioration de la morphologie de la couche active par sa nano-structuration (utilisation de copolymères à blocs)
- cellules PV organiques flexibles et de grande surface

- nouvelles électrodes transparentes pour cellules PV organiques (exposées dans le projet de recherche)

#### IV.4.2. Amélioration de la morphologie de la couche active des cellules PV organiques

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le cadre des thèses de Mathieu Urien (soutenue en 2008) et de Harikrishna Erothu du LCPO (soutenue en 2011) et du projet ANR SOLCOP (2007-2010) en collaboration avec E. Cloutet du laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) qui s'est occupé de la synthèse des polymères.

##### IV.4.2.1. Influence de la régiorégularité du poly(3-hexylthiophène)

La thèse de Mathieu Urien a été la première au laboratoire sur les cellules photovoltaïques organiques. Nous avons donc dans un premier temps mis au point les procédés de fabrication de ces dispositifs. Les matériaux permettant d'obtenir les performances les plus élevées étaient en 2005 le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le PCBM (un dérivé ester du fullerène C<sub>60</sub>) dont les formules sont présentées en Figure 22<sup>63</sup>.

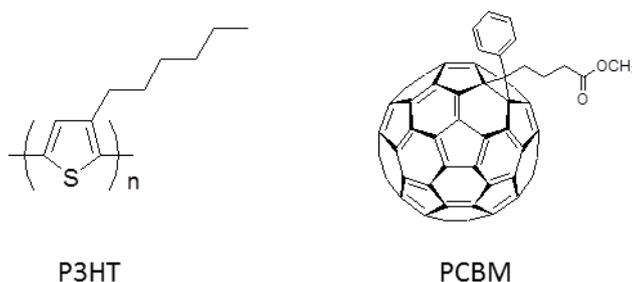


Figure 22 : Formules chimiques du P3HT et du PCBM

Nous avons donc travaillé sur l'influence de la régiorégularité du P3HT sur les performances des cellules photovoltaïques<sup>64</sup>. En effet, plusieurs paramètres du processus photovoltaïque, comme la diffusion et la dissociation de l'exciton, ainsi que le transport des charges, sont gouvernés par la morphologie de la couche active. Cette structure dépend en grande partie des propriétés d'auto-organisation du P3HT et donc de son degré de régiorégularité. Le but de ce travail était d'expliquer l'origine de l'effet bénéfique de ce paramètre sur les performances photovoltaïques de mélanges P3HT:PCBM par des mesures de spectroscopie UV-visible et de fluorescence, ainsi que la caractérisation des P3HTs en transistors à effet de champ organique (OFETs).

Il convient tout d'abord de définir la régiorégularité d'un polymère. Comme le 3-hexylthiophène n'est pas une molécule symétrique, il existe trois couplages possibles des unités entre elles lorsqu'elles sont liées par les positions 2- et 5-. Il s'agit des enchaînements Tête-Queue (T-Q ou 2,5'), Tête-Tête (T-T ou 2,2') ou bien Queue-Queue (Q-Q ou 5,5') comme le montre la Figure 23. La régiorégularité peut être définie comme le pourcentage d'enchaînements Tête-Queue des

unités 3-hexylthiophène entre elles et traduit un certain arrangement des chaînes polymères. Les P3HTs ayant peu d'enchaînement Tête-Queue sont qualifiés de faiblement régioréguliers et présentent de fortes distorsions des noyaux aromatiques entre eux ce qui provoque une diminution de la longueur de conjugaison<sup>65</sup>. Au contraire, les poly(3-hexylthiophène)s fortement régioréguliers (enchaînements tête-queue > 95%), adoptent une conformation très planaire ce qui augmente leur longueur de conjugaison. Ce paramètre de régiorégularité joue donc un rôle crucial sur les propriétés électroniques des P3HTs.

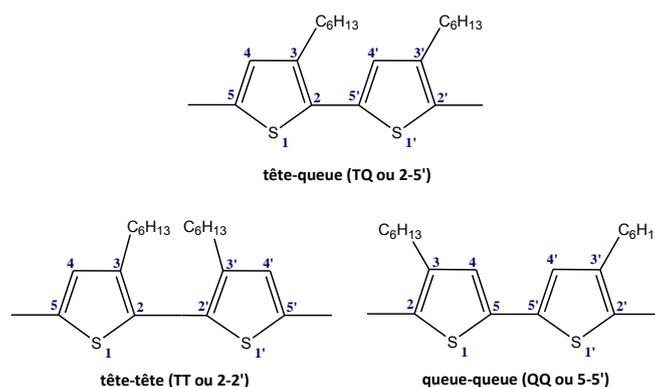


Figure 23 : Enchaînements possibles des poly(3-hexylthiophène)s (P3HTs)

Deux types de P3HTs avec des taux de régiorégularité différents ont été synthétisés par le LCPO et évalués dans des cellules photovoltaïques. Le premier type de polymère, présentant une régiorégularité de l'ordre 96 %, est appelé **P3HT<sub>H</sub>** (haute régiorégularité) et le second, présentant une régiorégularité d'environ 77 %, est appelé **P3HT<sub>F</sub>** (faible régiorégularité).

Les spectres d'absorption et de fluorescence de films de P3HT:PCBM mesurés à partir du P3HT<sub>H</sub> et P3HT<sub>F</sub> à différents ratios massiques de P3HT:PCBM ont été mesurés sur des films de 50 nm (Figure 24).

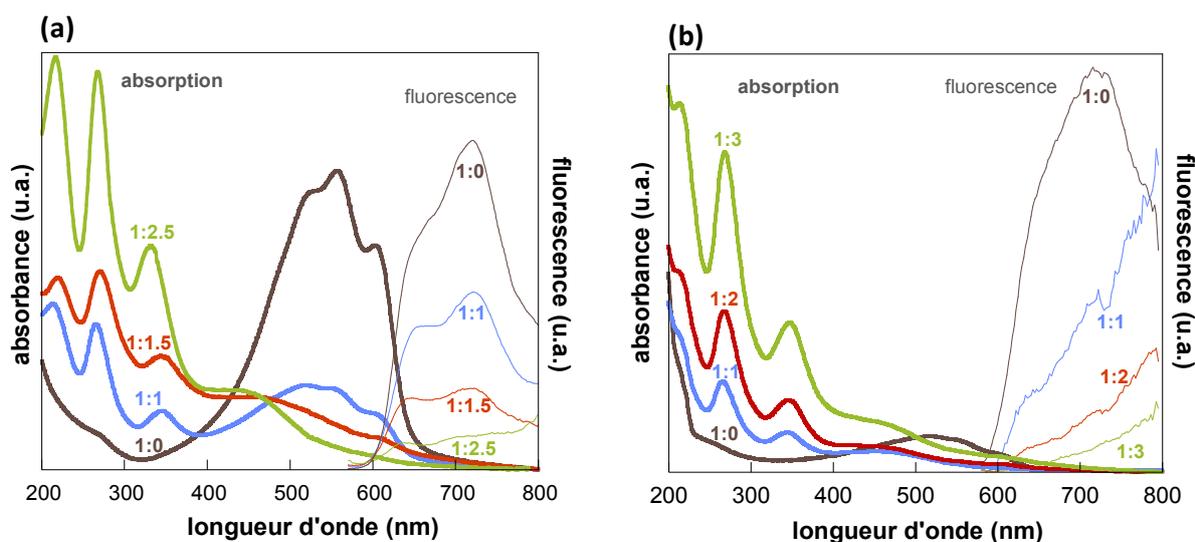


Figure 24 : Spectres d'absorption UV-visible et de fluorescence de films (50 nm) de P3HT<sub>H</sub> (a) et de P3HT<sub>F</sub> (b) pour différents ratios (P3HT:PCBM) sur lames de quartz

Si l'on compare les spectres d'absorption des deux polymères seuls (1:0) il est clair que le P3HT<sub>H</sub> absorbe beaucoup plus dans le domaine du visible que le P3HT<sub>F</sub> pour une même épaisseur de film. Les bandes d'absorption à 220 nm, 270 nm et 330 nm sont caractéristiques de l'absorption du PCBM. Pour les deux P3HTs, le fait d'augmenter la quantité de PCBM (de 1:1 à 1:3) a pour conséquence de réduire l'absorption dans le visible, particulièrement entre 450 nm et 650 nm, qui correspond à l'absorption du P3HT. En ce qui concerne le P3HT<sub>H</sub>, les mélanges 1:1 et 1:0 présentent des pics à 518 nm (épaulement), 550 nm (maximum) et une contribution à 600 nm (épaulement) attribuée à une interaction interchaîne, signifiant une meilleure organisation des chaînes polymères entre elles et donc un meilleur "π-stacking"<sup>66</sup>. Pour les ratios 1:1,5 et 1:2,5, on constate la perte de la contribution à 600 nm, ce qui signifie qu'à partir d'une certaine quantité de PCBM (dans ce cas 67 % en masse), l'auto-organisation et le "π-stacking" des chaînes de P3HT est perdu. Le PCBM, ajouté en trop grande quantité, a donc un impact dramatique sur l'auto-assemblage et donc sur l'absorption des mélanges P3HT:PCBM.

D'autre part, pour les deux P3HTs, l'émission de fluorescence des deux mélanges diminue avec l'ajout de PCBM et est presque complètement éteinte dans le cas des mélanges 1:2,5 et 1:3 pour les P3HT<sub>H</sub> et P3HT<sub>F</sub>. Ceci traduit, pour ces ratios, un transfert de charge très efficace entre le P3HT et le PCBM.

Puis, les mobilités des porteurs de charge dans chacun des deux P3HTs ont été déterminées en les utilisant comme couche active dans des transistors à effet de champ organiques (OFETs). La structure des OFETs fabriquée est de type "bottom gate, top electrode" présentée en Figure 25.

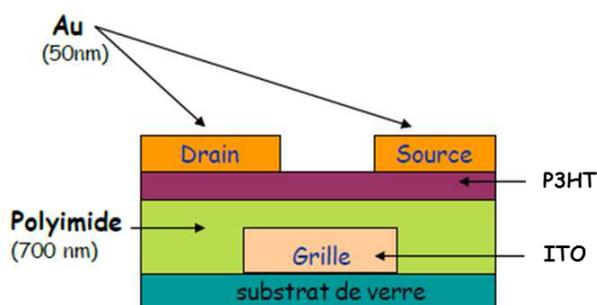


Figure 25 : Structure des OFETs dans la configuration "Bottom gate, top electrode"

Elle est constituée d'un substrat de verre, d'une grille en ITO, d'une couche diélectrique en poly(imide), d'une couche active constituée de P3HTs, ainsi que d'un drain et d'une source en or<sup>64,67</sup>. Les mobilités ont été extraites du régime de saturation des caractéristiques  $I_{DS}(V_{DS})$  pour différentes tensions de grille  $V_G$  des OFETs. Les mobilités obtenues sont  $\mu(\text{P3HT}_H) = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  et  $\mu(\text{P3HT}_F) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . La mobilité de P3HT<sub>H</sub> est donc cent fois supérieure à celle de P3HT<sub>F</sub>. Ce résultat montre que le fait d'accroître la régiorégularité du P3HT permet une amélioration significative du transport des charges dans celui-ci. Ceci s'explique par l'auto-organisation des chaînes de P3HT régiorégulier entre elles, qui a été expliqué par Kim *et al.*<sup>68</sup>. En effet, les chaînes de P3HT hautement régiorégulier tendent à s'empiler de façon planaire dans des structures lamellaires. Un important degré de régiorégularité permet donc un très bon

empilement des lamelles, ce qui conduit à de fortes interactions électroniques interchaînes et donc à l'augmentation des mobilités de charges dans le cas du P3HT<sub>H</sub>. Inversement, Siringhaus *et al.* ont expliqué que dans le cas de P3HTs présentant un faible taux de régiorégularité, les lamelles ne s'empilent pas de la même manière, à cause de la non-périodicité des enchaînements, ce qui limite les interactions interchaînes et affecte énormément le transport des charges dans le matériau<sup>69</sup>.

L'influence de la régiorégularité des P3HTs a été évaluée dans les cellules photovoltaïques organiques. La structure des cellules, consiste en une structure simple de type ITO / PEDOT-PSS / P3HT:PCBM / LiF / Al. Les caractéristiques J-V des cellules sont présentées en Figure 26 et les paramètres physiques des cellules ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ), déterminés à partir de ces caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 1.

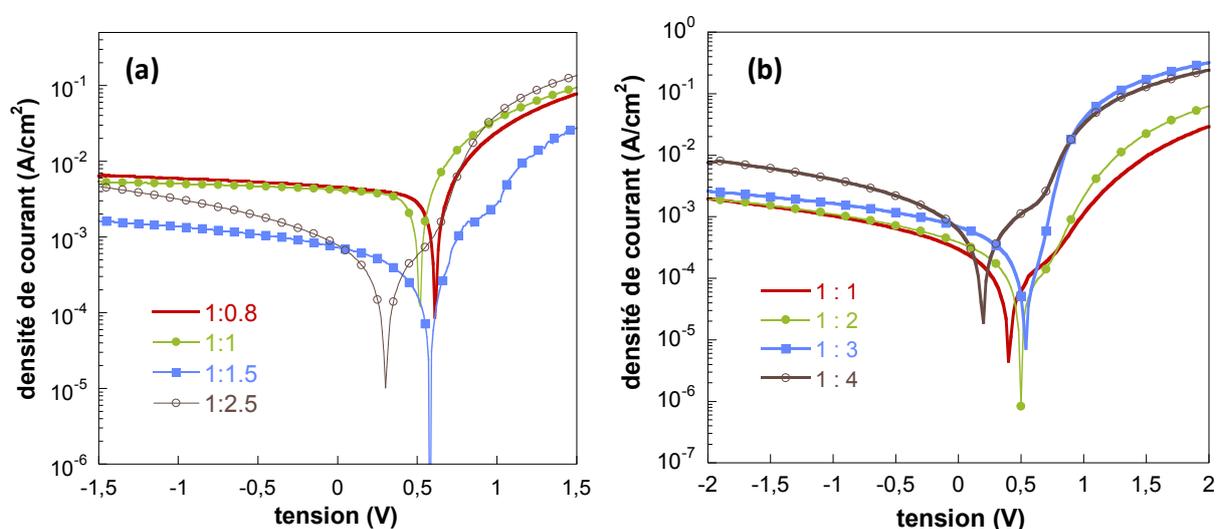


Figure 26 : Courbes J-V des cellules à base de P3HT<sub>H</sub>:PCBM (a) et de P3HT<sub>F</sub>:PCBM (b) pour différents ratios

	P3HT <sub>H</sub>				P3HT <sub>F</sub>			
<i>ratio</i>	1 : 0,8	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2,5	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
$V_{oc}$ (V)	0,61	0,50	0,58	0,34	0,40	0,50	0,54	0,20
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	4,56	4,57	0,73	0,80	0,30	0,38	0,69	0,60
<i>FF</i>	0,54	0,47	0,33	0,28	0,26	0,27	0,27	0,23
$\eta$ (%)	<b>1,49</b>	<b>1,35</b>	<b>0,16</b>	<b>0,08</b>	<b>0,035</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>

Tableau 1 : Paramètres photovoltaïques des cellules à base de P3HT<sub>H</sub>:PCBM et de P3HT<sub>F</sub>:PCBM

Tout d'abord, les performances des cellules à base de P3HT<sub>H</sub> sont largement supérieures à celles à base de P3HT<sub>F</sub>. En effet, la meilleure cellule à base de P3HT<sub>H</sub> fournit un rendement de conversion énergétique de 1,49 % alors qu'il n'est que de 0,11 % pour la meilleure cellule à base de P3HT<sub>F</sub>. Je tiens à mentionner ici qu'à l'époque où ces dispositifs ont été réalisés au laboratoire nous étions dans la phase de mise au point de la fabrication des cellules photovoltaïques organiques et que les rendements au laboratoire étaient de l'ordre de 1,5 % alors que l'état de l'art mondial se situait aux environs de 3 %.

Le P3HT<sub>H</sub>, présente globalement de meilleurs courants de court-circuit et de meilleurs facteurs de forme. Ceci peut s'expliquer à la fois par un très bon empilement des chaînes et une meilleure absorption des photons vers les fortes longueurs d'onde, ce qui conduit respectivement à une mobilité accrue et un plus grand nombre de porteurs de charges. Concernant les tensions à circuit ouvert, et contrairement aux autres paramètres photovoltaïques, la différence entre les deux P3HTs est moindre et atteint une valeur maximum de 0,61 V dans le cas de P3HT<sub>H</sub> et de 0,54 V dans le cas de P3HT<sub>F</sub>.

D'autre part, en ce qui concerne le P3HT<sub>H</sub>, le ratio P3HT:PCBM a une grande influence sur les performances photovoltaïques. En effet, le meilleur résultat est atteint pour un ratio 1:0,8 et le fait d'augmenter la proportion de PCBM diminue énormément le courant de court-circuit et le facteur de forme, et donc le rendement de conversion énergétique. L'augmentation de la proportion de PCBM provoque la désorganisation des chaînes de P3HT ce qui se traduit par une diminution significative du  $J_{sc}$ . Ce résultat peut être expliqué en prenant en compte la compétition entre plusieurs paramètres photovoltaïques, que sont l'absorption du rayonnement solaire, le transport des charges et la dissociation de l'exciton, qui n'évoluent pas de la même manière en fonction de la proportion de PCBM. D'un côté, l'augmentation de la quantité de PCBM améliore le transfert de charges et donc la dissociation de l'exciton mais désorganise les chaînes de P3HT ce qui réduit l'absorption et la mobilité des porteurs de charges. Les meilleures performances sont obtenues avec un mélange présentant un compromis entre tous ces paramètres et le ratio 1:0,8 semble correspondre à ce compromis.

En ce qui concerne le P3HT<sub>F</sub>, la tendance est différente et le ratio optimum n'est pas le même que pour le P3HT<sub>H</sub>. En effet, c'est le ratio 1:3 qui conduit au meilleur rendement de conversion avec une valeur de 0,11 %. Comme le P3HT<sub>F</sub> n'a pas la capacité à s'auto-assembler aussi bien que le P3HT<sub>H</sub>, l'ajout de PCBM ne provoque pas la désorganisation des chaînes et affecte donc très peu l'absorption ou la conduction des charges. Le facteur déterminant sera donc ici le transfert de charges, qui est très efficace pour le ratio 1:3 avec une extinction presque complète de la fluorescence du P3HT (Figure 24b). Cependant, pour un ratio 1:4, les performances chutent énormément (rendement de 0,03 %). Dans ce cas, la quantité de PCBM devient trop importante par rapport à la quantité de P3HT, ce qui conduit à un déséquilibre de la balance de charge entre le donneur et l'accepteur.

Cette étude a donc montré l'influence importante de la régiorégularité du P3HT sur les performances photovoltaïques de cellules à base de mélanges P3HT:PCBM. En effet, un fort taux de régiorégularité conduit à un très grand ordre moléculaire et un très bon arrangement des chaînes entre elles. Ceci conduit à un transport des charges et une absorption accrues et donc à des performances supérieures. En outre, cette étude montre que le ratio optimum n'est pas le même pour le P3HT<sub>H</sub> et le P3HT<sub>F</sub>, ceci dû encore une fois aux propriétés d'empilement différentes des deux polymères.

Le P3HT à forte régiorégularité présentant les meilleures performances, c'est celui qui sera utilisé dans le reste des études utilisant ce matériau.

#### IV.4.2.2. Amélioration de la morphologie via l'utilisation de copolymères à blocs comme compatibilisants de la couche active

Dans les cellules photovoltaïques organiques, la morphologie de la couche active est primordiale et conditionne plusieurs paramètres physiques du processus photovoltaïque. Les matériaux donneur et accepteur doivent former un réseau bi-continu avec des tailles de domaines deux fois plus grandes que la longueur de diffusion de l'exciton<sup>70</sup>. Ce type de morphologie permet la présence de nombreux interfaces donneur/accepteur favorisant la dissociation des excitons ainsi qu'un transport efficace des charges en créant des chemins de conduction vers les électrodes, comme le montre le schéma de la morphologie idéale en Figure 27.

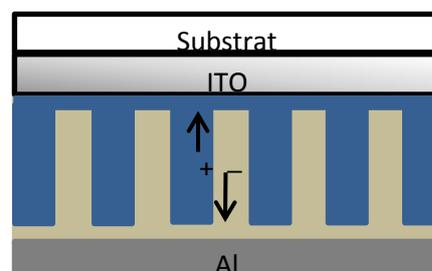


Figure 27 : Structure d'une cellule photovoltaïque idéale

Différentes voies peuvent être envisagées afin d'accéder aux morphologies idéales pour des cellules PV : le solvant utilisé (en fonction de son point d'ébullition), l'épaisseur de la couche active (dépendant de la concentration de la solution utilisée et la vitesse de dépôt), le ratio donneur/accepteur, la vitesse et/ou la température de séchage des films (recuit) et l'ajout d'un compatibilisant du couple donneur/accepteur dans la couche active. La voie que nous avons choisie d'étudier est celle des compatibilisants à base de copolymères à blocs. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Les copolymères à blocs sont constitués de deux homopolymères de nature chimique différente et thermodynamiquement incompatibles. Les blocs tendent à minimiser leur surface de contact mais, à l'inverse de simples mélanges, ils ne peuvent pas se séparer sur une échelle macroscopique et sont donc contraints de s'organiser en domaines de taille submicronique (10-50 nm). Ils vont donc s'assembler en nanostructures stables thermodynamiquement et parfaitement ordonnées<sup>71,72,73,74</sup>. Il est possible, à l'aide de ce type de matériau, d'accéder à des morphologies cubique, hexagonale, lamellaire dont la taille correspond à la longueur du bloc. Dans le cas de lamelles ou de cylindres possédant une orientation verticale, la morphologie est alors proche d'une cellule photovoltaïque idéale (Figure 27).

J'ai commencé à travailler sur ce type de matériau dans le cadre de la thèse de Mathieu Urien (soutenue en 2008), de celle de Harikrishna Erothu du LCPO (soutenue en 2011) et du projet ANR SOLCOP (2007-2010) en collaboration avec E. Cloutet du laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) qui réalise la synthèse des copolymères. Les résultats obtenus étaient alors très prometteurs je continue à travailler sur ces matériaux depuis l'arrivée de G. Hadziioannou au LCPO.

Les molécules sur lesquelles j'ai travaillé sont schématisées sur la Figure 28. Il s'agit de copolymères de type donneur d'électrons (Figure 28a) ou donneur-accepteur (Figure 28b et d). Le bloc rigide et le bloc flexible sont du poly(3-hexylthiophène) P3HT et du polystyrène (PS) respectivement alors que le bloc accepteur correspond à du C<sub>60</sub>. Ces types de polymères ont été testés dans des cellules PV.

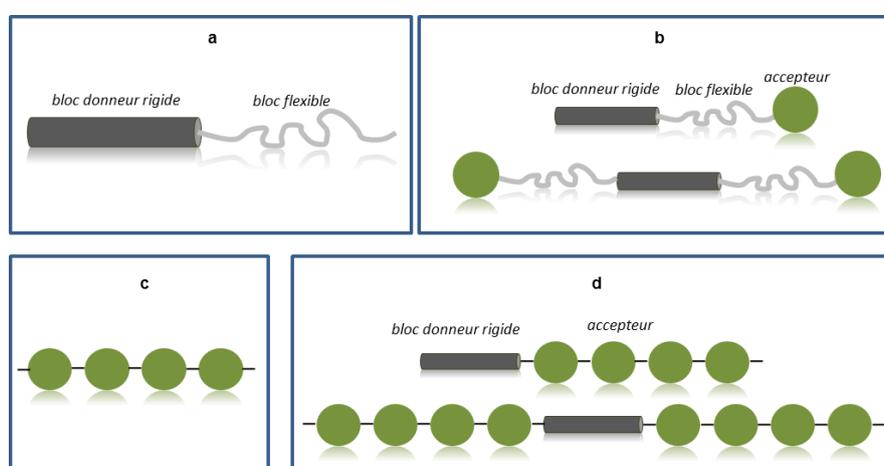


Figure 28 : Représentation schématique des molécules synthétisées.

#### □ Copolymères P3HT-*b*-PS et P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> utilisés comme compatibilisants de la couche active

Lors de la thèse de Mathieu Urien, puis du projet ANR SOLCOP nous avons mis en évidence une augmentation des performances des cellules PV lorsqu'un faible pourcentage de copolymère P3HT-*b*-PS et P3HT-*b*-PS-C<sub>60</sub> (Figure 28a et b) était ajouté des hétérojonctions en volume classiques de type P3HT:PCBM<sup>64,75</sup>. Bien que de nombreux polymères synthétisés aient été étudiés en mélange avec le PCBM ou en tant que compatibilisants, j'ai choisi de décrire les résultats les plus marquants obtenus avec les copolymères modèles de structure P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub>.

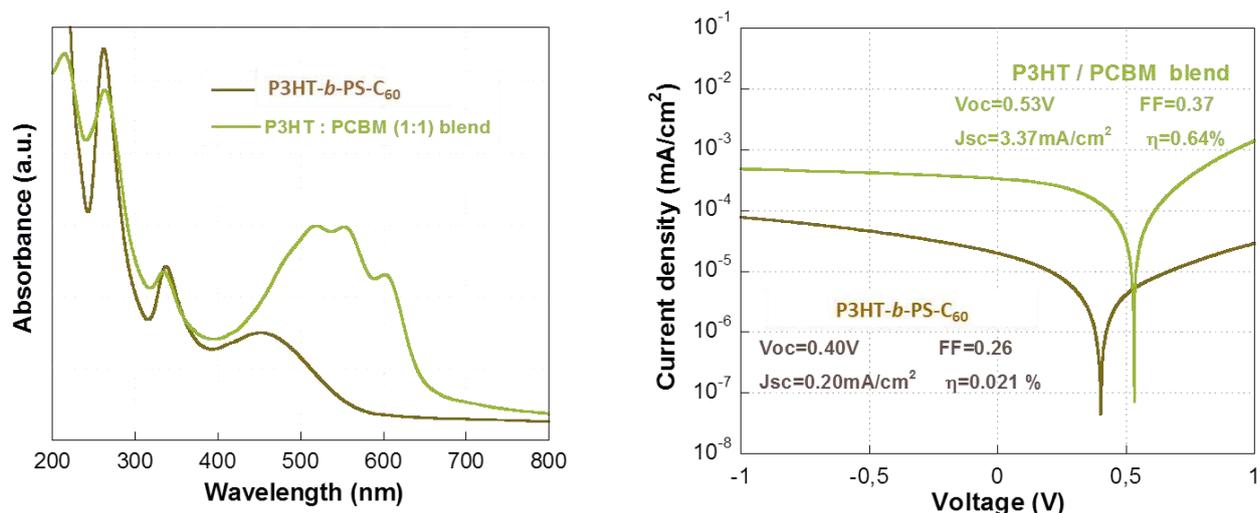


Figure 29 : Spectres d'absorption UV-visible (films de 50 nm) du copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> et du mélange P3HT:PCBM (1:1) (a) et courbes J-V des dispositifs à base du copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> et du mélange P3HT:PCBM (1:1) (b)

Le copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> possédant une partie acceptrice et donneuse il a dans un premier temps été étudié en tant que couche active dans une cellule de type : ITO / PEDOT-PSS / P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> / Al. Les caractéristiques J-V de ces cellules sont présentées en Figure 29 ainsi que le spectre d'absorption du film de copolymère.

Tout d'abord, le bloc P3HT du copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> perd une grande partie de son absorption, notamment au-dessus 550 nm, avec un décalage significatif de son maximum d'absorption vers le bleu de 65 nm (de 515 nm à 450 nm). Ceci constitue une perte substantielle des photons solaires et conduit à une diminution du nombre d'excitons créés, et donc des porteurs de charges générés, ce qui contribue à la baisse du courant de court-circuit. De plus, les épaulements à 550 nm et 600 nm attribués à des transitions inter-chaînes du P3HT, disparaissent complètement sur le spectre du copolymère. Ceci signifie la perte du bon empilement des chaînes de P3HT entre elles, et une baisse de la mobilité des porteurs dans la couche, ce contribue également à diminuer le courant de court-circuit. Le C<sub>60</sub> terminal du P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> désorganise donc complètement l'auto-assemblage des chaînes de P3HT, ce qui a une influence à la fois sur l'absorption et sur la mobilité des charges et conduit à une diminution de  $J_{sc}$  et du rendement de conversion.

Par ailleurs, dans le P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub>, le ratio donneur / accepteur, dont l'optimum a été observé pour 1:0,8 précédemment n'est dans ce cas pas respecté. En effet le nombre d'unités de P3HT est de 28 pour un seul C<sub>60</sub>. Le C<sub>60</sub> est donc en large déficit par rapport au P3HT, ce qui conduit à une augmentation du taux de recombinaisons et donc à une diminution du courant de court-circuit, mais aussi du facteur de forme par rapport au mélange P3HT:PCBM.

Une des pistes envisagée pour continuer ce travail est d'augmenter la quantité de C<sub>60</sub> au sein du copolymère. C'est ce que nous avons essayé de faire avec des copolymères de type P3HT-*b*-poly(fullérène) (Figure 28d) que je présenterai par la suite.

Les copolymères P3HT-*b*-PS et P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> ont également été insérés comme compatibilisants dans le mélange P3HT:PCBM. En effet il est nécessaire de contrôler la séparation de phase du donneur et de l'accepteur à l'échelle nanométrique<sup>76</sup> et les copolymères à blocs, de part leurs propriétés décrites un peu plus tôt, semblent être de bons candidats pour créer des nanostructures stables et de tailles régulières<sup>77,78</sup>. Le potentiel des copolymères à blocs a été montré à plusieurs reprises par les équipes du Pr Hadziioannou<sup>79,80</sup>, Frechet<sup>81</sup>, Wudl<sup>82</sup>, Tsai *et al.*<sup>83</sup>. Cependant ces études n'ont pas réellement montré les mécanismes liés à l'amélioration des performances photovoltaïques quand un copolymère est utilisé comme agent compatibilisant dans un mélange de P3HT:PCBM.

Le travail présenté ici ne constitue que le début de nos études sur les copolymères à blocs, qui sont encore en cours actuellement. Je ne présenterai que les résultats obtenus par Mathieu Urien et Harikrishna Erothu avec le P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> utilisé en tant que compatibilisant du mélange P3HT:PCBM.

Le P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> a donc été ajouté dans le mélange P3HT:PCBM à différents pourcentages massiques (entre 0% et 10%). La Figure 30 montre l'évolution des caractéristiques J-V lorsqu'un faible pourcentage de copolymère est ajouté au mélange P3HT:PCBM.

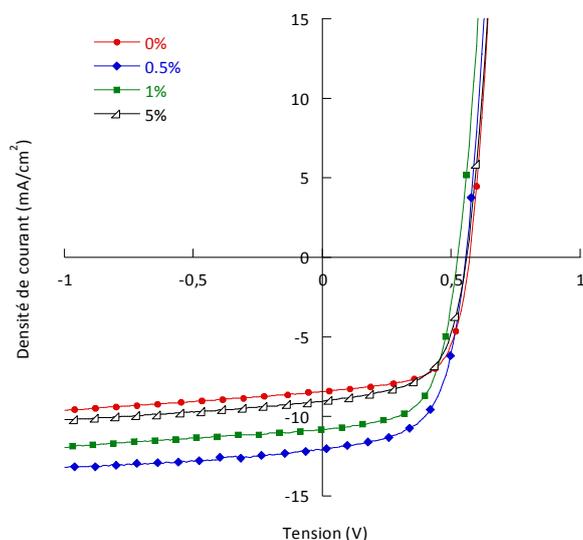


Figure 30 : Caractéristiques J-V sous éclaircissement en fonction du pourcentage massique de P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> dans le mélange P3HT:PCBM après recuit à 180°C.

Il est clair que lorsque 0,5 % massique de P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> est ajouté au mélange P3HT:PCBM le courant de court-circuit augmente fortement passant de 8,4 à 12 mA/cm<sup>2</sup>, laissant quasiment inchangés la tension de circuit ouvert et le facteur de forme. Cela résulte en une augmentation du rendement de conversion qui passe de 3% pour un mélange P3HT:PCBM à 4% lorsque 0,5 % de copolymère sont ajoutés au mélange (Figure 31).

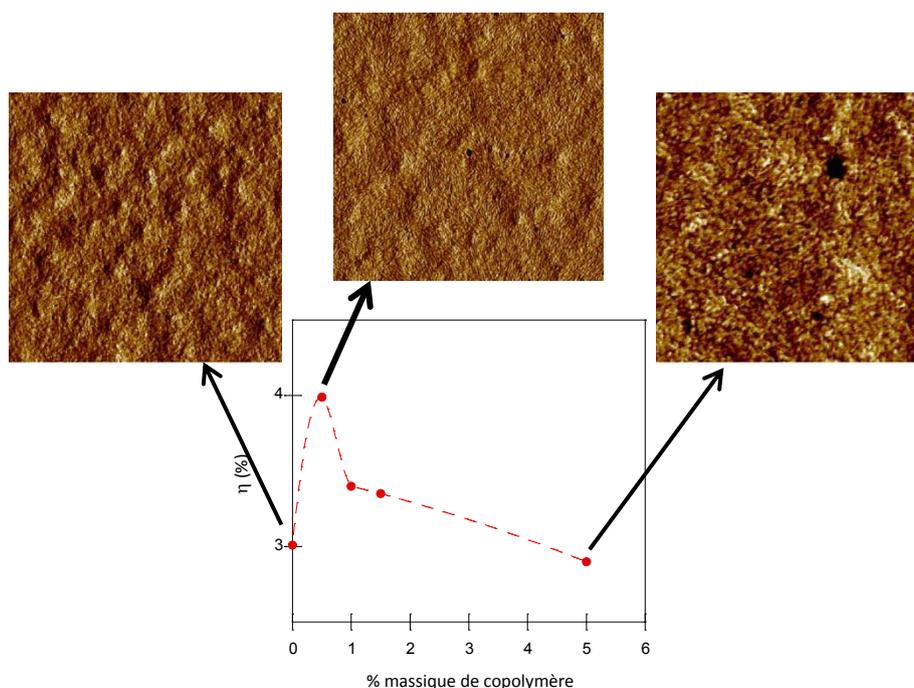


Figure 31 : Evolution du rendement de conversion photovoltaïque en fonction du pourcentage massique de P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> après recuit à 180°C et images AFM (phase) associées (3×3 μm)

La Figure 31 présente les images AFM (phase) des différents mélanges P3HT/ copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> / PCBM pour différents % massiques de copolymère dans le but de nous renseigner sur la structuration des chaînes de P3HT. Le mélange à 0,5 % de copolymère conduit à une amélioration de la morphologie, avec des fibrilles de P3HT mieux empilées, et dans laquelle les zones de désordre présentes pour le mélange à 0 % disparaissent. Cette structure, extrêmement régulière, et dont les domaines sont parfaitement définis, favorise la mobilité des charges et limite les recombinaisons excitoniques. De plus, cette structure apparaît peu rugueuse ce qui favorise le contact avec les électrodes. Ceci contribue à l'augmentation du courant de court-circuit et explique pourquoi le rendement de conversion énergétique maximum est obtenu pour le mélange à 0,5 %. Cet ordre moléculaire obtenu avec l'ajout de 0,5 % de copolymère, disparaît pour le mélange à 5 % ainsi que pour les suivants.

De plus, nous avons mesuré le spectre d'IPCE (Internal Photon to Current Efficiency) entre 350 et 800 nm en fonction du pourcentage de copolymère. Ce type de caractérisation permet de vérifier sur quelle gamme de longueur d'onde le rendement est le plus élevé. Le spectre présenté en Figure 32 montre clairement que dans le cas du mélange à 0,5 % de copolymère le rendement était plus élevé pour des photons de longueurs d'onde comprises entre 450 et 600 nm.

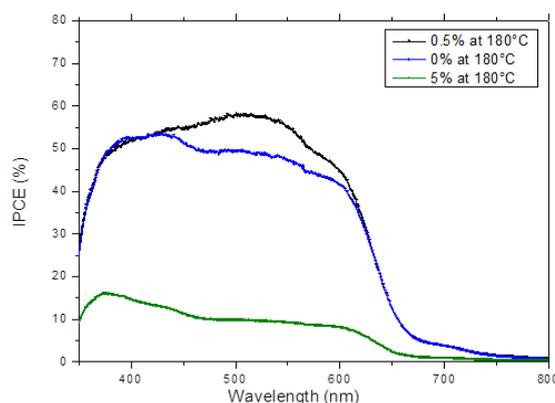


Figure 32 : Spectres d'IPCE du mélange P3HT:PCBM:P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub> en fonction du pourcentage massique de copolymère après recuit à 180°C.

Ces études sont encore en cours, en collaboration avec l'équipe du Pr Hadziioannou du LCPO avec d'autres de types de blocs rigides et flexibles. Récemment l'ajout d'un nouveau type de copolymère à blocs dans le mélange P3HT:PCBM nous a permis de passer d'un rendement de 3,5 % à 4,7 %<sup>84</sup>.

#### □ Copolymères P3HT-*b*-poly(fullérène)

Dans le but d'augmenter la quantité d'accepteur dans le copolymère P3HT-*b*-PS-*b*-C<sub>60</sub>, des poly(fullerènes) (que nous appellerons PFDP) ont tout d'abord été synthétisés (Figure 28c)<sup>85</sup>. Ils ont été par la suite greffés à la chaîne de P3HT pour fabriquer des copolymères à blocs donneur-accepteur de type P3HT-*b*-poly(fullérène) (Figure 28d)<sup>86</sup>. Ce travail a été réalisé par Roger Hiorns et Habiba Bejbouji qui étaient à ce moment-là en stage post-doctoral respectivement au LCPO pour la chimie et à l'IMS pour les dispositifs, financés par le projet ANR SOLCOP.

Dans un premier temps nous avons étudié le PFDP en mélange avec du P3HT, en remplacement de l'accepteur PCBM<sup>85</sup>. Les rendements obtenus sont encourageants, de l'ordre de 1,6%, avec des morphologies de couche active originales comportant des nodules quasi-idéaux pour l'application photovoltaïque de 2 nm de hauteur pour 30 nm de diamètre.

J'ai caractérisé les PFDP de la Figure 28c au niveau électrochimique pour vérifier si les propriétés électrochimiques du C<sub>60</sub> étaient conservées dans ce polymère. Les voltammogrammes, réalisés en boîte à gants pour pouvoir observer un maximum de réductions du C<sub>60</sub>, sont présentés en Figure 33. Les cinq réductions du C<sub>60</sub> observables à température ambiante sont également présentes dans le cas du PFDP, ce qui indique que les propriétés électroniques du C<sub>60</sub> sont conservées dans le polymère. Le niveau LUMO du PFDP a pu être estimé à 4,05 ± 0,05 eV à partir du pied du premier pic de réduction qui se situe à -0,35V/ECS<sup>85</sup>. Ce niveau est légèrement au-dessus de celui du PCBM (-4,3 eV). Le V<sub>oc</sub> correspondant en première approximation à la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur, une LUMO plus haute devrait permettre d'augmenter le V<sub>oc</sub>.

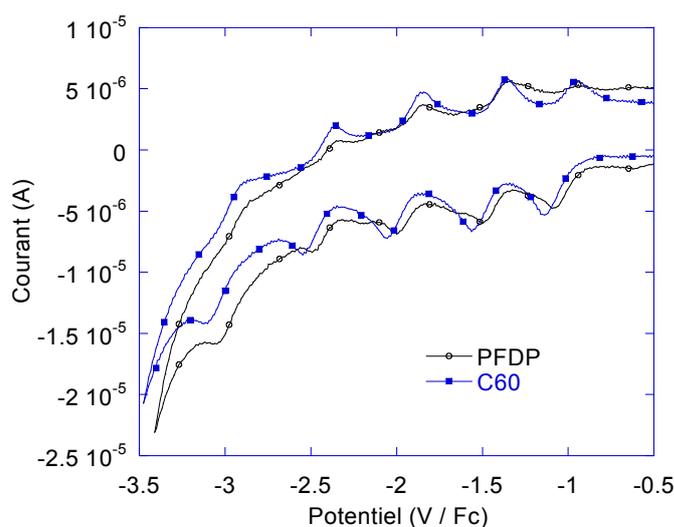


Figure 33 : Voltammogramme cyclique du PFDP et du C<sub>60</sub> dans du toluène/acétonitrile (4:1) avec pour électrolyte support le tétrabutylammonium hexafluorophosphate 0,1 M à une vitesse de 100 mV/s. Electrode de travail : Pt; Pseudo-référence : Ag calibrée par rapport au ferrocène (Fc); Contre-électrode : Pt

Les premières études réalisées sur les copolymères P3HT-*b*-poly(fullérène) ont montré que ce copolymère en film mince forme des domaines de tailles comparables à la longueur de diffusion des excitons<sup>86</sup>. De plus les mesures de fluorescence ont mis en évidence une extinction de fluorescence du bloc P3HT par rapport à au mélange P3HT/PFDP ce qui suggère un probable transfert d'électrons entre les 2 blocs, nécessaire pour l'application photovoltaïque<sup>86</sup>. Les performances des premières cellules photovoltaïques utilisant le P3HT-*b*-PFDP comme couche active se sont révélées décevantes avec des rendements de conversion de l'ordre de 0,03%. Des tests vont être réalisés afin d'utiliser ces architectures comme agents compatibilisants dans des hétérojonctions en volume de P3HT:PCBM.

#### IV.4.3. Cellules photovoltaïques organiques flexibles et de grande surface

L'intérêt des cellules photovoltaïques organiques repose sur leur dépôt possible en voie humide, sur support flexible, sur de très grandes surfaces et très rapidement. Mon activité sur les cellules PV flexibles et de grande surface a débuté en 2007 avec une collaboration avec le site de Sony Dax-Tec qui regroupait les activités de production, d'emballage et d'expédition de bandes magnétiques destinées au grand public (VHS, DV, 8mm) et aux professionnels (Betacam). Etant donnée la chute du marché des bandes magnétiques, le site de Sony Dax est entré dans une stratégie de diversification de son activité. La société disposant des moyens matériels adaptés à la production en masse et au développement de films enduits, les dirigeants ont décidé en 2006 de mettre à profit leurs équipements dans le domaine du photovoltaïque organique, identifié comme une des voies possibles de diversification. C'est dans ce contexte que la collaboration de Sony avec l'IMS ainsi que la thèse de Loïc Bailly sur les cellules photovoltaïques organiques de

grande surface ont débuté. Malheureusement la direction France de Sony a annoncé fin 2008 la fermeture du site, celle-ci ayant pris effet en avril 2009 et conduisant à l'arrêt des activités Sony sur le site et par suite à notre collaboration. Cependant un travail intéressant a pu être mené dans le cadre de cette thèse, qui n'a cependant pas abouti à des publications jusqu'à aujourd'hui pour cause de propriété intellectuelle, difficile à gérer suite à la fermeture du site.

Nous avons mis au point dans un premier temps la fabrication de cellules PV par la technique de la microgravure, procédé d'enduction dérivé de l'héliogravure et permettant d'accéder à de grandes surfaces. Dans ce procédé deux rouleaux viennent appuyer le film de part et d'autre du rouleau encreur qui trempe dans un bac contenant la solution/dispersion à enduire (Figure 34). Ce procédé de dépôt impose l'utilisation d'un substrat flexible. Nous avons choisi un substrat de poly(éthylène téréphtalate) sur lequel a été déposée une couche d'ITO à  $50 \Omega/\square$  fourni par la société Sheldhal.

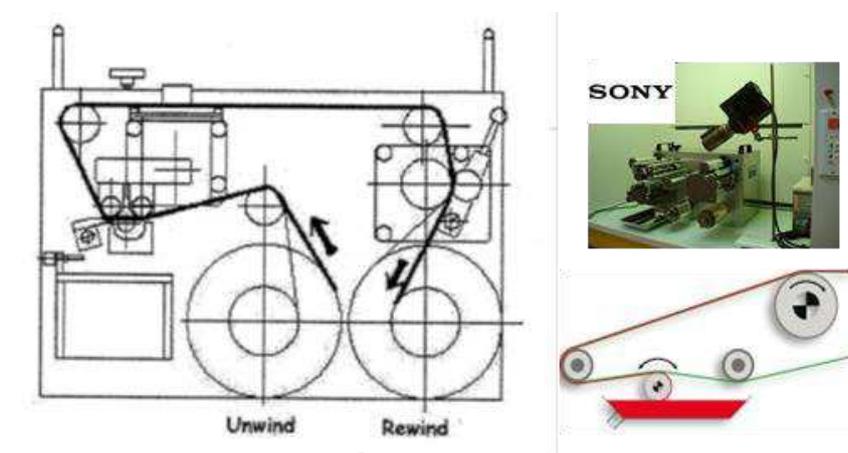


Figure 34 : Schéma de principe du procédé microgravure, dérivé du procédé d'héliogravure.

Les structures des cellules PV que nous avons étudiées sont classiques : ITO / PEDOT-PSS / P3HT:PCBM /Al. En revanche le procédé de dépôt par microgravure nous était complètement inconnu. Il a fallu mettre au point le dépôt de PEDOT-PSS puis celui de la couche de P3HT:PCBM, ce qui s'est révélé extrêmement délicat. De plus, contrairement aux cellules réalisées au laboratoire par spin-coating, toutes les étapes de fabrication ont été réalisées à l'air libre, ce qui a une influence non négligeable sur les durées de vie des dispositifs.

#### IV.4.3.1. Influence de la surface des cellules sur les performances photovoltaïques

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des cellules photovoltaïques sur les performances de celles-ci. Des cellules de tailles croissantes ( $0,1 \text{ cm}^2$ ;  $0,96 \text{ cm}^2$ ;  $8,5 \text{ cm}^2$ ;  $50 \text{ cm}^2$ ) ont été fabriquées selon les motifs décrits en Figure 35. La taille des cellules est définie par celle de l'électrode d'aluminium déposée au travers d'un masque par évaporation sous vide. Les performances photovoltaïques des cellules en fonction de leur surface sont présentées en Figure 36.

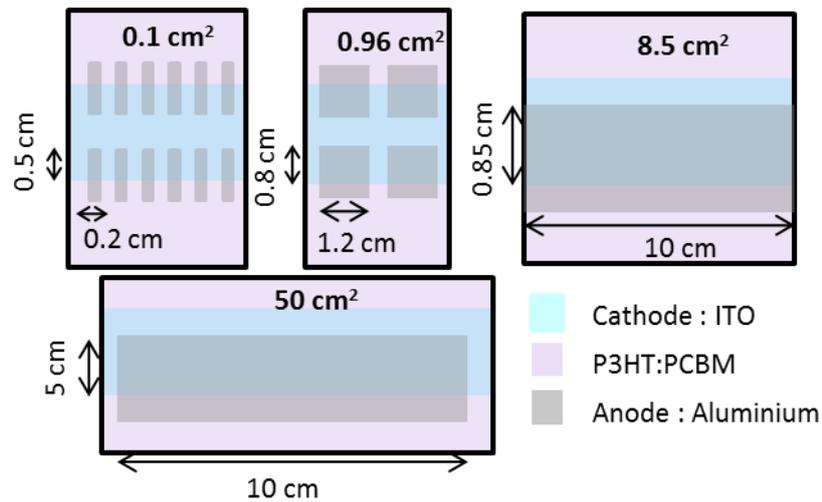


Figure 35 : Motifs des différentes cellules photovoltaïques organiques fabriquées en fonction de leur surface.

On observe que les rendements chutent très rapidement avec la surface des cellules, de 1 % à 0,014 % pour des cellules de 0,1 cm<sup>2</sup> à 50 cm<sup>2</sup> respectivement. Il faut préciser que le type de substrat utilisé (le PET) n'autorise pas les recuits de la couche active permettant d'obtenir des rendements à l'état de l'art pour le couple P3HT:PCBM (5%). De plus toutes les étapes de dépôt sont effectuées à l'air libre. Par comparaison, le rendement obtenu au laboratoire IMS sous boîte à gants dans le cas d'une cellule de 0,1 cm<sup>2</sup> sur verre et sans recuit est de l'ordre de 1%, ce qui rend très prometteurs les rendements obtenus sur PET, en utilisant la technique de la microgravure, à l'air libre et sans recuit.

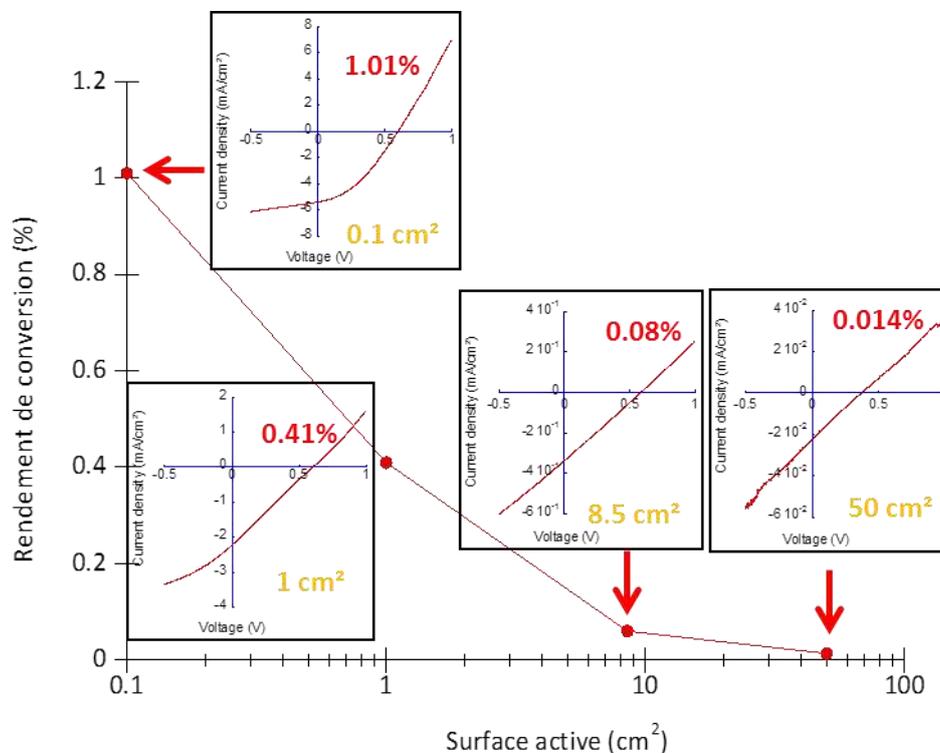


Figure 36 : Performances des cellules photovoltaïques réalisées par microgravure roll en fonction de leur surface.

La cellule de 1 cm<sup>2</sup> permet de fournir une tension de circuit ouvert de l'ordre de 0,5 V et un courant de court-circuit de 2,7 mA ce qui est insuffisant pour les applications courantes. Il est donc nécessaire d'augmenter ces paramètres en fabriquant des modules photovoltaïques comportant des cellules en série et/ou en parallèle. Nous avons mis en série nos cellules en connectant l'anode et la cathode de deux cellules adjacentes selon le processus décrit en Figure 37. Il s'agit d'un procédé complexe, qui pourrait être optimisé au niveau industriel, le point critique étant le nettoyage des contacts Al/ITO de deux cellules adjacentes.

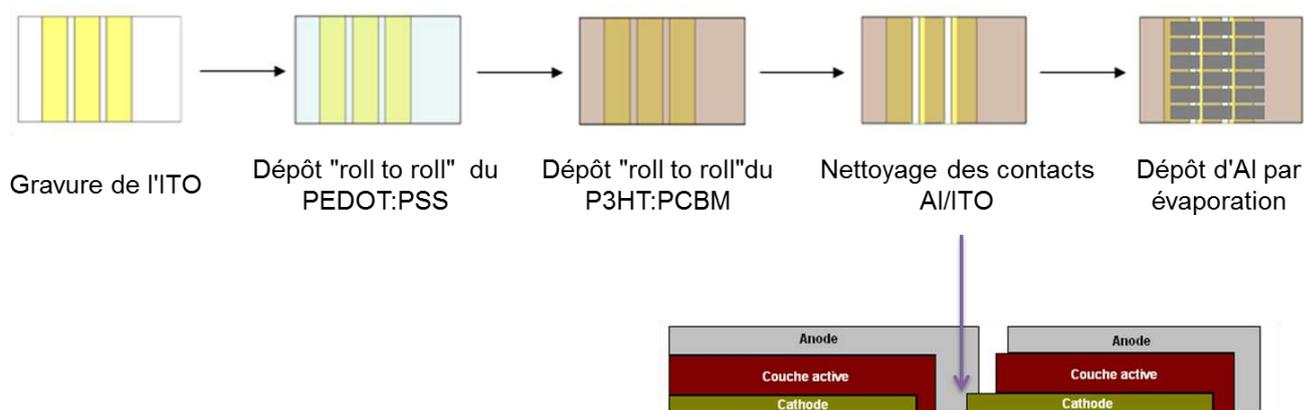


Figure 37 : Mise en série des cellules PV réalisées par héliogravure

Nous avons commencé par placer deux cellules en série et l'additivité des tensions de circuit ouvert a été vérifiée en passant de 0,5 V à 1 V. Une perte de courant a été observée de 2,7 mA à 2,4 mA, ce qui est attendu étant donnée la résistance des couches organiques composant les deux cellules. Des modules de 6 cellules en série de 8,2 cm<sup>2</sup> ont été fabriqués et ont permis d'obtenir un potentiel de 2,8 V, proche des 3 V théoriques attendus (Figure 38). Les performances de ce module sont à comparer avec ceux des cellules isolées de 8,5 cm<sup>2</sup> de la Figure 36 présentant un rendement de 0,08 %. On voit donc que la mise en série de cellules permet à la fois d'augmenter le potentiel mais également d'accéder à des modules de plus grande dimension avec une perte des performances modérée par rapport à une cellule unique.

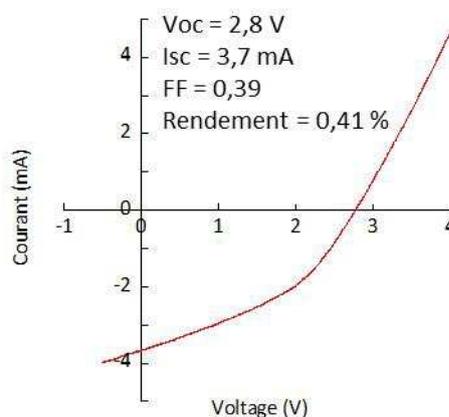
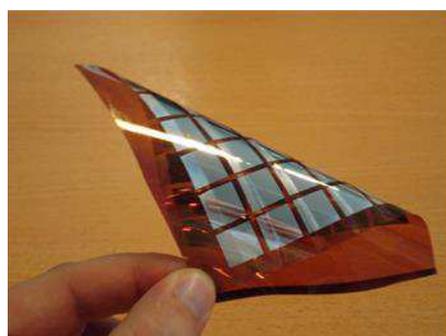


Figure 38 : Module photovoltaïque comportant plusieurs lignes de 6 cellules en série et caractéristique I-V associée

#### IV.4.3.2. Le recuit micro-ondes

Afin d'améliorer les performances des cellules PV organiques, il est couramment effectué un recuit en plaçant les échantillons sur une plaque chauffante ou dans un four entre 120°C et 180°C. Ce type de recuit est inadapté sur des substrats polymères transparents classiques de type PET ou PEN étant donnée leur faible stabilité thermique. Nous avons essayé de mettre au point un nouveau type de recuit n'altérant pas le substrat grâce à une source micro-ondes. Le montage expérimental est présenté en Figure 39. Il comprend une source micro-ondes à 2,45 GHz, une cavité résonante rectangulaire dans laquelle est placé l'échantillon et connectée à la source par un câble coaxial. Des puissances inférieures à 20W ont été utilisées sur des substrats en PET et jusqu'à 150 W pour des substrats en verre.

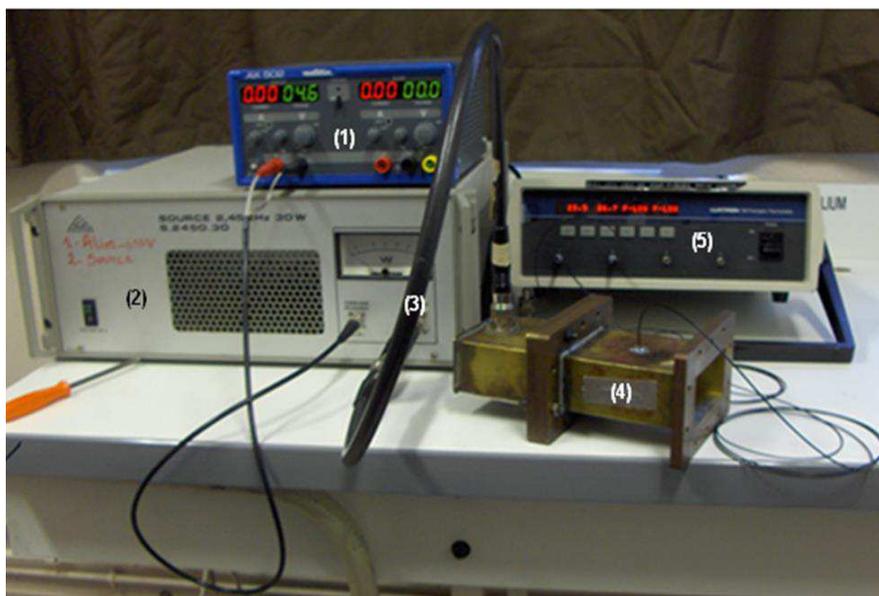


Figure 39 : Montage expérimental utilisé pour les recuits micro-ondes

L'effet du recuit micro-ondes sur le spectre d'absorption dans le visible du film de P3HT:PCBM et sur les performances photovoltaïques est présenté en Figure 40. Le recuit micro-ondes entraîne un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption (de 490 nm à 517 nm) associé à l'apparition de maxima secondaires traduisant une réorganisation des chaînes de P3HT vers un meilleur recouvrement des orbitales moléculaires et permettant les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  interchaînes autrement interdites. Celles-ci sont associées à de meilleures performances photovoltaïques qui passent de 0,8 à 1,15 % en fonction de la puissance de la source micro-ondes.

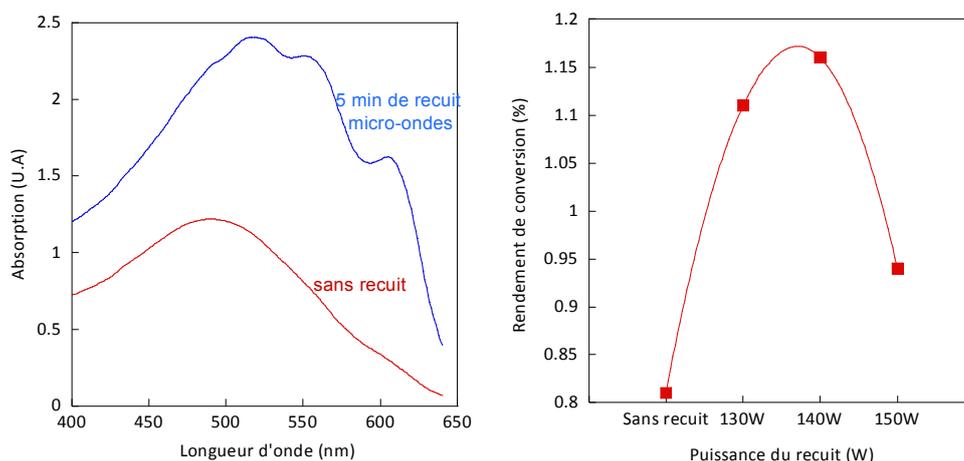


Figure 40 : Spectres d'absorption du P3HT:PCBM sans recuit et avec recuit micro-ondes et évolution du rendement de cellules PV sur verre en fonction de la puissance du recuit

Nous avons donc mis au point une technique innovante permettant d'effectuer des recuits même sur substrat polymère. Il s'agit ici de résultats préliminaires qui mériteraient d'être poursuivis.

La fabrication de cellules flexibles de grande surface étant un sujet très recherché fondamental dans le domaine du photovoltaïque organique, je poursuis mes recherches dans ce sens. Deux thèses devraient démarrer fin 2011 et en 2012 sur cette thématique. La première, sur un financement Région/IPB, traitera de l'amélioration de la stabilité des cellules sur substrat flexible en utilisant des structures originales. La seconde, qui devrait démarrer fin 2011-début 2012 aura pour but de fabriquer des cellules solaires organiques par la technique du jet d'encre et de les intégrer dans un circuit électronique simple.

Par ailleurs, les substrats souples sont très peu compatibles avec l'utilisation d'une électrode d'ITO, couramment utilisé actuellement en électronique organique. Je travaille donc sur le remplacement de l'ITO qui est présenté dans le chapitre suivant.

## **V. Projet de recherche : Vers l'électronique organique flexible et de grande surface**



## V.1. Nouvelles électrodes transparentes pour les OLEDs et le photovoltaïque organique

---

Les composants optoélectroniques nécessitent l'existence d'au moins une électrode transparente pour pouvoir échanger la lumière avec le milieu extérieur. Actuellement, cette électrode consiste en une couche d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). S'il s'agit de l'oxyde transparent conducteur donnant les meilleurs résultats il n'est pas sans présenter certains inconvénients : technique d'obtention haute température et/ou destructrice des matériaux organiques, propriétés mécaniques inadaptées aux substrats flexibles, stabilité chimique limitée, rareté de l'indium.....

Afin de pallier ces inconvénients il convient de remplacer l'ITO par une électrode originale dont la structure est obtenue à partir d'une technologie qui permette de réaliser une couche mince transparente et conductrice ne nécessitant pas de traitement haute température ni de procédé agressif pour le composant en cours de réalisation et qui soit compatible avec l'utilisation d'un substrat plastique flexible.

Je me suis intéressée à des électrodes tout-polymère à base principalement de poly(aniline) (PANI) lors de la thèse de Habiba Bejbouji. Avant de substituer totalement l'électrode d'ITO nous avons travaillé sur la compréhension du rôle du poly(éthylène dioxythiophène) couramment appelé PEDOT-PSS dans les composants organiques. Celui-ci est déposé sur l'électrode d'ITO et joue un rôle essentiel dans les performances des dispositifs. Nous avons substitué le PEDOT-PSS commercial par la PANI synthétisée par nos collaborateurs d'une petite entreprise PANIPLAST, depuis intégrée dans la société RESCOLL, afin de réaliser une étude sur l'influence du pH, du contre-ion, de la cristallinité, de la conductivité et du solvant dans cette couche sur les performances des dispositifs. Nous avons montré que des dispersions de poly(aniline) pouvaient sérieusement concurrencer les dispersions de PEDOT couramment utilisées dans les OLEDs<sup>87</sup> et cellules PV<sup>88</sup>.

Cependant les dispersions de polymères permettent difficilement d'atteindre des conductivités suffisantes pour remplacer l'ITO. Je me suis donc intéressée aux électrodes à base de nanotubes de carbone (NTC). Ce travail a débuté en 2006 par une collaboration avec l'Université du Québec à Montréal financée par un contrat de coopération de recherche scientifique et technologique franco-qubécoise. Depuis, je poursuis cette thématique grâce à des collaborations avec le LCPO et le CRPP au niveau local lors des projets ANR IMPEC et IMAGE coordonnées par le LCPO (E. Cloutet et G. Hadziioannou respectivement). Ces projets ont débuté en 2010 mais quelques résultats intéressants ont déjà été obtenus.

Des films transparents conducteurs ont été élaborés au CRPP par une méthode originale de dissolution douce des NTC à partir de sels alcalins de nanotubes. Cette technique permet de

préparer des films sur tout type de substrat présentant une résistance surfacique d'environ  $100 \Omega/\square$  pour 80 % de transmittance, c'est à dire qu'ils se placent dans la gamme de performance de l'ITO et permettent d'envisager des applications en électronique organique. Nous avons transféré ces films de NTC sur des substrats de verre de taille adéquate pour nos caractérisations et élaboré des cellules PV de structure verre/NTC/PEDOT/P3HT:PCBM/Al. Ces cellules présentent des résultats encourageants :  $V_{oc} = 0.5V$ ,  $I_{sc} = 7.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 37\%$ ,  $\eta = 1.2\%$ . Le faible facteur de forme observé provient de la rugosité élevée des films de NTC qui rend par ailleurs indispensable la présence de la couche de PEDOT-PSS. Cependant cette technique présente quelques inconvénients :

- la surface est limitée à celle du filtre (quelques  $\text{cm}^2$ ).
- le procédé implique d'immerger un substrat dans de l'eau (saline) pour y déposer le film de nanotube. Ceci pose un problème pour de nombreux substrats, pour lesquels le milieu aqueux, aggravé de la présence de sels, peut être rédhibitoire.

Une voie possible pour s'affranchir de ces inconvénients est de réaliser des électrodes à base de composites polymères/NTC. Ces composites présentent l'avantage de pouvoir être déposés par des techniques d'impression compatibles avec les grandes surfaces. Les chimistes des projets IMPEC et IMAGE (LCPO et CRPP) développent des dispersions stables de NTC fonctionnalisés en surface à l'aide de surfactants ou de latex de polymères dans différents types de solvants. Je travaille ensuite à la fabrication de films conducteurs et transparents à partir de ces encres.

Au cours de la première année du projet nous réalisons un travail préliminaire sur des électrodes réalisées à partir de dispersions de NTC par un tensio-actif moléculaire, le SDS. Les meilleurs films obtenus jusqu'à maintenant sont élaborés par la technique du "spray" avec les performances maximales suivantes :  $50 \Omega/\square$  avec 30 % de transmission. Nous avons mis au point un procédé de fabrication de cellules PV en utilisant ces films en tant que cathode dans une cellule photovoltaïque et les premiers résultats obtenus à l'aide d'électrodes similaires à  $260 \Omega/\square$  et 72 % de transmission présentent des performances très encourageantes ( $V_{oc}=0,4 \text{ V}$ ;  $I_{sc}=7,3 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF=0,53$  et  $\eta=1,5\%$ ) comme le montre la Figure 41. L'optimisation du procédé ainsi que d'autres tests sont actuellement en cours.

Les électrodes ainsi réalisées sont cependant très rugueuses avec des pics de l'ordre de 100 nm, ce qui est très problématique pour des applications en électronique organique où les couches actives sont du même ordre de grandeur. L'étape suivante est donc d'arriver à disperser les NTC à l'aide de polymères (latex ou copolymères), ce qui devrait permettre de diminuer la rugosité.

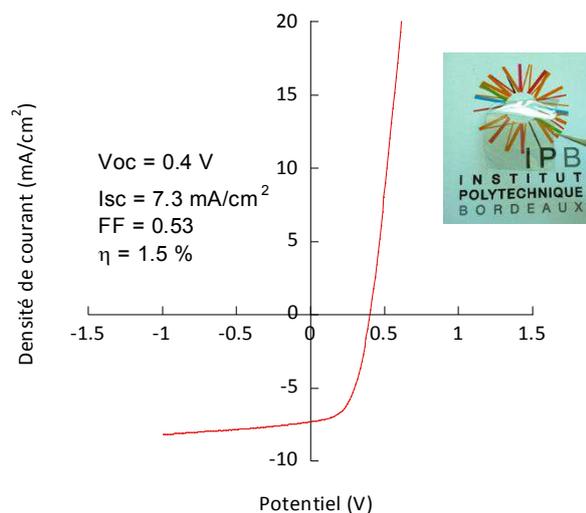


Figure 41 : Caractéristique I-V d'une cellule de structure verre/NTC/P3HT:PCBM/Al réalisée à l'aide d'une électrode à base de NTC avec les caractéristiques suivantes :  $260 \Omega/\square$  et 79 % de transmission.

Par ailleurs, j'envisage de remplacer également l'électrode supérieure des cellules photovoltaïques et/ou des OLEDs par ce type d'électrode. En effet l'aluminium est déposé par évaporation sous vide, ce qui limite la taille des dispositifs et en augmente le prix. L'idéal serait de fabriquer des cellules entièrement par voie "humide" ce qui est le thème de la partie suivante.

## V.2. Cellules photovoltaïques inverses imprimables sur de grandes surfaces

Comme indiqué précédemment, l'état de l'art mondial montre des rendements de l'ordre de 8 % pour les cellules photovoltaïques organiques mais sur des surfaces qui restent en général faibles ( $< 1 \text{ cm}^2$ ).

Les défis à relever concernent la réalisation de cellules de plus grande surface avec des rendements acceptables et stables dans le temps. En effet, ces rendements records ne font en général pas état de leur durée dans le temps. Parallèlement, diverses études de durées de vie sont menées et annoncent une stabilité de 2 à 3 ans, mais sur une base de rendements plus faibles. Par conséquent, les défis pour le développement de la filière photovoltaïque organique, sont d'améliorer les rendements et les durées de vie sur des dispositifs grande surface. Dans ce contexte les actions à mener, outre l'élaboration de nouveaux matériaux pour la couche active et pour les électrodes, de films barrières à haute imperméabilité à l'oxygène et de matériaux d'interface, sont le développement de procédés pour préparer ces matériaux à grande échelle, les formuler en encres et les déposer sur des grandes surfaces.

Dans ce cadre, Frédéric Guillain va démarrer sa thèse le 1<sup>er</sup> octobre 2011. Il sera co-encadré par G. Wantz et moi-même. Nous avons choisi d'orienter ses recherches vers les cellules inverses entièrement élaborées par des procédés de dépôt en voie "humide".

Les cellules directes de type ITO/PEDOT-PSS/couche active/Al (Figure 42) ne sont pas stables à l'air. Différentes raisons ont été évoquées pour expliquer cette instabilité : l'instabilité à l'air de l'électrode d'Al<sup>89</sup> ou la présence de PEDOT-PSS qui, de par son acidité, dégraderait l'électrode d'ITO<sup>90</sup>. Les structures inverses sont de type : ITO/TiO<sub>x</sub>/couche active/MoO<sub>3</sub>/Ag, le TiO<sub>x</sub> pouvant également être remplacé par un autre oxyde de type ZnO (Figure 42). Dans ce type de cellule le TiO<sub>x</sub> joue le rôle de collecteur d'électrons et la couche de MoO<sub>3</sub> de collecteur de trous. Les électrodes sont alors inversées, l'électrode inférieure étant alors l'anode (électrode susceptible de capter des électrons) et l'électrode supérieure la cathode (électrode susceptible de capter céder des électrons).

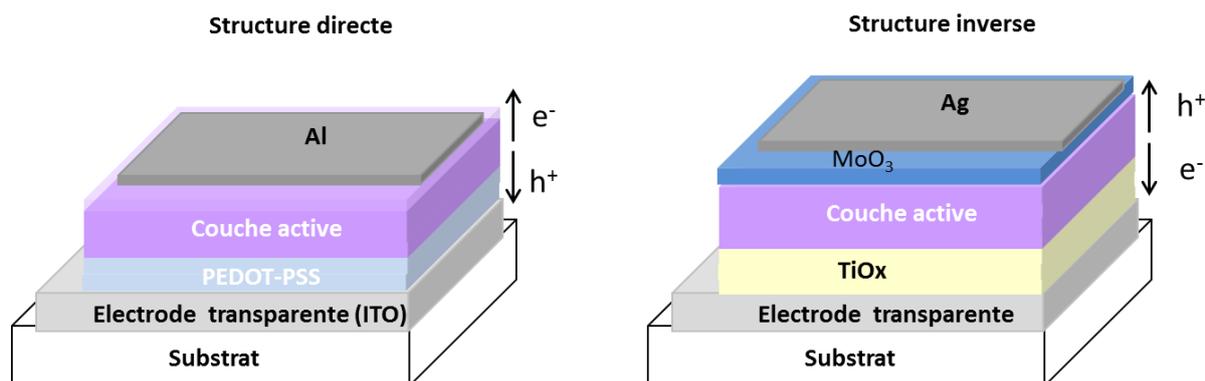


Figure 42 : Structures directe et inverse de cellules photovoltaïques organiques

Les cellules inverses présentent l'avantage d'être beaucoup plus stables que les directes<sup>91,92</sup>. En effet, l'interface couche active/Al instable ainsi que la couche de PEDOT-PSS sont supprimés. De plus l'Ag présente l'avantage d'augmenter son travail de sortie de 4,3 à 5 eV quand il est oxydé, ce qui rend plus favorable la collection des trous<sup>93</sup>.

Les rendements des cellules inverses sont encore inférieurs à celui des cellules directes mais l'écart se réduit de plus en plus. Récemment Hsieh et al. ont obtenu un rendement de 4,4% sur des cellules inverses avec une bonne durée de vie sans encapsulation<sup>94</sup>. Le consortium IMEC/Plextronics/Solvay vient également d'annoncer en septembre 2011 des progrès remarquables dans les performances des cellules inverses avec un rendement de 6,9%<sup>95</sup>. Un module photovoltaïque de 25 cm<sup>2</sup> avec un rendement de 5% a également été annoncé, ce qui représente une avancée spectaculaire dans le domaine.

Sylvain Chambon de notre équipe a récemment mis au point et optimisé la fabrication de cellules inverses au laboratoire. Des cellules très performantes de rendement 3,6 %, dont la caractéristique J-V est présentée en Figure 43 ont récemment été obtenues, ce qui prouve que nous maîtrisons la technologie.

Mon objectif maintenant est de remplacer les deux phases d'évaporation sous vide du procédé de fabrication des cellules inverses que sont les dépôts de MoO<sub>3</sub> et de la cathode d'Ag par des dépôt par voie "humide". Nous envisageons de déposer MoO<sub>3</sub> (ou un autre oxyde de type V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) par un procédé sol-gel. L'électrode d'argent évaporée devra quant à elle être remplacée par une encre métallique. Des encres commerciales, de type nanofils d'argent, pour lesquelles des tests

ont déjà été réalisés seront utilisées en premier lieu. La plus grosse problématique va résider dans la compatibilité des solvants des différentes couches et dans la qualité des interfaces.

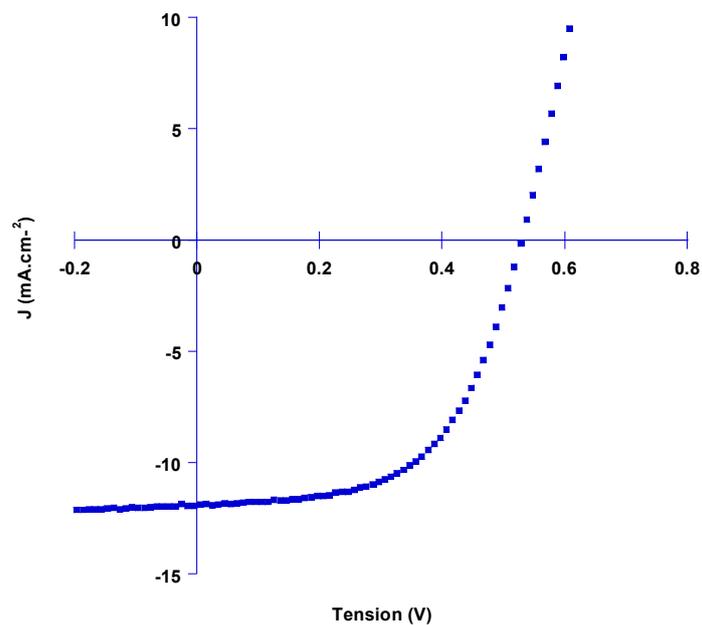


Figure 43 : Caractéristique J-V d'une cellule inverse ITO/TiO<sub>x</sub>/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag

J'envisage également d'utiliser la technique du dépôt par jet d'encre dans le but de réaliser des cellules photovoltaïques imprimables et de les intégrer dans un circuit électronique simple comportant également un ou deux transistors.



# Références

- 1 Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16), 578-580 (1977).
- 2 Inokuchi Hiroo, "The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow," *Organic Electronics* **7** (2), 62-76 (2006).
- 3 A.-J. Attias, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques," *Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique* **E 1862**, 1-20 (2002).
- 4 A. Rajagopal, C. I. Wu, and A. Kahn, *Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions*. (AIP, 1998).
- 5 E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, and A. Kahn, "Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals: PTCDA," *Chemical Physics Letters* **360** (1-2), 47-52 (2002).
- 6 Claudia M. Cardona, Wei Li, Angel E. Kaifer, David Stockdale, and Guillermo C. Bazan, "Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications," *Advanced Materials* **23** (20), 2367-2371 (2011).
- 7 Tomas Johansson, Wendimagegn Mammo, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, and Olle Inganäs, "Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes," *Journal of Materials Chemistry* **13** (6), 1316-1323 (2003).
- 8 Brian W. D'Andrade, Shubhashish Datta, Stephen R. Forrest, Peter Djurovich, Eugene Polikarpov, and Mark E. Thompson, "Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors," *Organic Electronics* **6** (1), 11-20 (2005).
- 9 M. Pope, "Electroluminescence in Organic Crystals," *J. Chem. Phys.* **38** (8), 2042-2043 (1963).
- 10 W. Helfrich and W. G. Schneider, "Recombination Radiation in Anthracene Crystals," *Physical Review Letters* **14** (7), 229-231 (1965).
- 11 C. Tang, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.* **51** (12), 913 (1987).
- 12 Bradley D. D. C. Brown A. R. Marks R. N. Mackay K. Friend R. H. Burn P. L. Burroughes J H and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature* **347** (6293), 539-541 (1990).
- 13 [www.novaled.com](http://www.novaled.com).
- 14 Sebastian Reineke, Frank Lindner, Gregor Schwartz, Nico Seidler, Karsten Walzer, Bjorn Lussem, and Karl Leo, "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency," *Nature* **459** (7244), 234-238 (2009).
- 15 B. D'Andrade, J. Esler, C. Lin, M. Weaver, and J. Brown, "Late-news paper: Extremely long lived white phosphorescent organic light emitting device with minimum organic materials," *Digest of Technical Papers - SID International Symposium* **39**, 940-942 (2008).
- 16 Brien D. F. You Y. Shoustikov A. Sibley S. Thompson M. E. Baldo M A and S. R. Forrest, "Nature," **395** (6698), 151 (1998).
- 17 G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J. F. Silvain, A. S. Barriere, and J. P. Parneix, "Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes," *Thin Solid Films* **485** (1-2), 247-251 (2005).
- 18 G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A. S. Barriere, and J. P. Parneix, "Temperature-dependent electroluminescence spectra of poly(phenylene-vinylene) derivatives-based polymer light-emitting diodes," *Journal of Applied Physics* **97** (3) (2005).
- 19 O. J. Dautel, G. Wantz, D. Flot, J. P. Lere-Porte, J. J. E. Moreau, J. P. Parneix, F. Serein-Spirau, and L. Vignau, "Confined photoactive substructures on a chiral scaffold: the design of an

- electroluminescent polyimide as material for PLED," *Journal of Materials Chemistry* **15** (41), 4446-4452 (2005).
- 20 G. Wantz, O. Dautel, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J. P. Lere-Porte, L. Hirsch, J. J. E. Moreau, and J. P. Parneix, "Polymer light-emitting diodes with a phenyleneethynylene derivative as a novel hole blocking layer for efficiency enhancements," *Synthetic Metals* **156** (9-10), 690-694 (2006).
- 21 O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J. P. Lere-Porte, J. P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, and J. J. E. Moreau, "Nanostructuring of phenylenevinylenediimide-bridged silsesquioxane: From electroluminescent molecular J-aggregates to photoresponsive polymeric H-aggregates," *Journal of the American Chemical Society* **128** (14), 4892-4901 (2006).
- 22 A. Chaieb, L. Vignau, R. Brown, G. Wantz, N. Huby, J. Francois, and C. Dagron-Lartigau, "PL and EL properties of oligo(p-phenylene vinylene) (OPPV) derivatives and their applications in organic light-emitting diodes (OLED)," *Optical Materials* **31** (1), 68-74 (2008).
- 23 Kohei Tamao, Shigehiro Yamaguchi, Makoto Shiozaki, Yoshiki Nakagawa, and Yoshihiko Ito, "Thiophene-silole cooligomers and copolymers," *Journal of the American Chemical Society* **114** (14), 5867-5869 (1992).
- 24 L. Aubouy, P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, and J. M. Janot, "Synthesis of new dipyritylphenylaminosiloles for highly emissive organic electroluminescent devices," *New Journal of Chemistry* **28** (9), 1086-1090 (2004).
- 25 L. Aubouy, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Guerin, and P. Gerbier, "Dipyritylphenylaminosilole: a case of luminescence enhancement by chromophoric synergism," *Comptes Rendus Chimie* **8** (8), 1262-1267 (2005).
- 26 L. Aubouy, P. Gerbier, C. Guerin, N. Huby, L. Hirsch, and L. Vignau, "Study of the influence of the molecular organization on single-layer OLEDs' performances," *Synthetic Metals* **157** (2-3), 91-97 (2007).
- 27 P. Gerbier, L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, and L. Vignau, "Silole derivatives: relationships between molecular arrangement and OLED efficiency - art. no. 61923A", in *Organic Optoelectronics and Photonics II* (2006), Vol. 6192, pp. A1923-A1923.
- 28 N. Huby, L. Hirsch, G. Wantz, L. Vignau, A. S. Barriere, J. P. Parneix, L. Aubouy, and P. Gerbier, "Injection and transport processes in organic light emitting diodes based on a silole derivative," *Journal of Applied Physics* **99** (8) (2006).
- 29 Chang-Gua Zhen, Zhi-Kuan Chen, Qin-De Liu, Yan-Feng Dai, Richard Yee Cheong Shin, Soon-Yee Chang, and John Kieffer, "Fluorene-Based Oligomers for Highly Efficient and Stable Organic Blue-Light-Emitting Diodes," *Advanced Materials* **21** (23), 2425-2429 (2009).
- 30 K. T. Wong, Y. Y. Chien, R. T. Chen, C. F. Wang, Y. T. Lin, H. H. Chiang, P. Y. Hsieh, C. C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G. H. Lee, and S. M. Peng, "Ter(9,9-diarylfuorene): Highly efficient blue emitter with promising electrochemical and thermal stability," *Journal of the American Chemical Society* **124** (39), 11576-11577 (2002).
- 31 Andrew Grimsdale and Klaus Müllen, "Polyphenylene-type Emissive Materials: Poly(para phenylene)s, Polyfluorenes, and Ladder Polymers," *Advances in Polymer Science* **199**, 1-82 (2006).
- 32 C. Poriel, J. J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barriere, N. Cocherel, A. M. Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraz, N. Audebrand, L. Vignau, N. Huby, G. Wantz, and L. Hirsch, "Dispirofluorene-indenofluorene derivatives as new building blocks for blue organic electroluminescent devices and electroactive polymers," *Chemistry-a European Journal* **13** (36), 10055-10069 (2007).
- 33 David Horhant, Jing-Jing Liang, Morgane Virboul, Cyril Poriel, Gilles Alcaraz, and Joël Rault-Berthelot, "Dispirofluorene-indenofluorene (DSFIF): Synthesis, Electrochemical, and Optical Properties of a Promising New Family of Luminescent Materials," *Organic Letters* **8** (2), 257-260 (2005).

- 34 R. Pudzich, T. Fuhrmann-Lieker, and J. Salbeck, "Spiro Compounds for Organic Electroluminescence and Related Applications," *Advances in Polymer Science* **199**, 83-142 (2006).
- 35 N. Cocherel, C. Poriel, J. Rault-Berthelot, F. Barriere, N. Audebrand, A. M. Z. Slawin, and L. Vignau, "New 3 pi-2Spiro Ladder-Type Phenylene Materials: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications in OLEDs," *Chemistry-a European Journal* **14** (36), 11328-11342 (2008).
- 36 N. Cocherel, C. Poriel, L. Vignau, J. F. Bergamini, and J. Rault-Berthelot, "DiSpiroXanthene-IndenoFluorene: A New Blue Emitter for Nondoped Organic Light Emitting Diode Applications," *Organic Letters* **12** (3), 452-455 (2010).
- 37 Cyril Poriel, Nicolas Cocherel, Joëlle Rault-Berthelot, Laurence Vignau, and Olivier Jeannin, "Incorporation of Spiroxanthene Units in Blue-Emitting Oligophenylene Frameworks: A New Molecular Design for OLED Applications," *Chemistry – A European Journal*, in press (2011).
- 38 Lewis J. Rothberg and Andrew J. Lovinger, "Status of and prospects for organic electroluminescence," *Journal of Materials Research* **11** (12), 3174-3187 (1996).
- 39 Bernard Geffroy, Philippe le Roy, and Christophe Prat, "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies," *Polymer International* **55** (6), 572-582 (2006).
- 40 Baldo M. A. Thompson M. E. Adachi C and S. R. Forrest, "J. Appl. Phys.," **90** (10), 5048 (2001).
- 41 Lixin Xiao, Zhijian Chen, Bo Qu, Jiaxiu Luo, Sheng Kong, Qihuang Gong, and Junji Kido, "Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices," *Advanced Materials* **23** (8), 926-952 (2011).
- 42 Fang-Ming Hsu, Chen-Han Chien, Ya-Jou Hsieh, Chen-Hao Wu, Ching-Fong Shu, Shun-Wei Liu, and Chin-Ti Chen, "Highly efficient red electrophosphorescent device incorporating a bipolar triphenylamine/bisphenylsulfonyl-substituted fluorene hybrid as the host," *Journal of Materials Chemistry* **19** (42), 8002-8008 (2009).
- 43 Wen-Yi Hung, Tsung-Cheng Tsai, Sung-Yu Ku, Liang-Chen Chi, and Ken-Tsung Wong, "An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures," *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (38), 5822-5825 (2008).
- 44 Liang-Chen Chi, Wen-Yi Hung, Hao-Chih Chiu, and Ken-Tsung Wong, "A high-efficiency and low-operating-voltage green electrophosphorescent device employing a pure-hydrocarbon host material," *Chemical Communications* (26), 3892-3894 (2009).
- 45 A.E. **Becquerel**, "Mémoires sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* **9**, 561-567 (1839).
- 46 D. Chapin, "A New Silicon pn Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power," *J. Appl. Phys.* **25** (5), 676 (1954).
- 47 "<http://www.photovoltaique.info/-Contexte-mondial-.html>."
- 48 "[http://www.firstsolar.com/Downloads/pdf/FastFacts\\_PHX\\_FR.pdf](http://www.firstsolar.com/Downloads/pdf/FastFacts_PHX_FR.pdf)."
- 49 "<http://www.spectrolab.com/>."
- 50 "<http://www.heliatek.com>."
- 51 Yang Yang, in *Enermat workshop* (Bordeaux, France, 2011, Sept 12th).
- 52 J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks," *Nature* **376** (6540), 498-500 (1995).
- 53 G. Yu, "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions," *J. Appl. Phys.* **78** (7), 4510 (1995).
- 54 S. Shaheen, "2.5% efficient organic plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **78** (6), 841 (2001).
- 55 M. C Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J Heeger, and C. J Brabec, "Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency," *Advanced Materials* **18** (6), 789-794 (2006).
- 56 C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sanchez, and J. C. Hummelen, "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells," *Advanced Functional Materials* **11** (5), 374-380 (2001).

- 57 Dhritiman Gupta, Sabyasachi Mukhopadhyay, and K. S. Narayan, "Fill factor in organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (8), 1309-1313 (2010).
- 58 Myung-Su Kim, Bong-Gi Kim, and Jinsang Kim, "Effective Variables To Control the Fill Factor of Organic Photovoltaic Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces* **1** (6), 1264-1269 (2009).
- 59 G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, "'Solvent Annealing' Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes," *Advanced Functional Materials* **17** (10), 1636-1644 (2007).
- 60 L. Protin; S. Astier, "Convertisseurs photovoltaïques," *Techniques de l'Ingénieur* **D3360**, 1-18 (1997).
- 61 C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Applied Physics Letters* **48** (2), 183-185 (1986).
- 62 Niyazi Serdar Sariciftci, "Plastic photovoltaic devices," *Materials Today* **7** (9), 36-40 (2004).
- 63 Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz, "P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research," *Advanced Materials* **23** (31), 3597-3602 (2011).
- 64 M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, and J. P. Parneix, "Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performance of organic photovoltaic devices," *Polymer International* **57** (5), 764-769 (2008).
- 65 Richard D. McCullough, "The Chemistry of Conducting Polythiophenes," *Advanced Materials* **10** (2), 93-116 (1998).
- 66 Peter J. Brown, D. Steve Thomas, Anna Köhler, Joanne S. Wilson, Ji-Seon Kim, Catherine M. Ramsdale, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend, "Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)," *Physical Review B* **67** (6), 064203 (2003).
- 67 M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail, and J. P. Parniex, "Field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene): Effect of impurities," *Organic Electronics* **8** (6), 727-734 (2007).
- 68 Youngkyoo Kim, Steffan Cook, Sachetan M. Tuladhar, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, James R. Durrant, Donal D. C. Bradley, Mark Giles, Iain McCulloch, Chang-Sik Ha, and Moonhor Ree, "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells," *Nat Mater* **5** (3), 197-203 (2006).
- 69 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers," *Nature* **401** (6754), 685-688 (1999).
- 70 A. J. Moulé and K. Meerholz, "Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures," *Advanced Materials* **20** (2), 240-245 (2008).
- 71 M. Muthukumar, C. K. Ober, and E. L. Thomas, "Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials," *Science* **277** (5330), 1225-1232 (1997).
- 72 Samson A. Jenekhe and X. Linda Chen, "Self-Assembly of Ordered Microporous Materials from Rod-Coil Block Copolymers," *Science* **283** (5400), 372-375 (1999).
- 73 Ph Leclère, V. Parente, J. L. Brédas, B. François, and R. Lazzaroni, "Organized Semiconducting Nanostructures from Conjugated Block Copolymer Self-Assembly," *Chemistry of Materials* **10** (12), 4010-4014 (1998).
- 74 Nicolas Sary, Laurent Rubatat, Cyril Brochon, Georges Hadziioannou, Janne Ruokolainen, and Raffaele Mezzenga, "Self-Assembly of Poly(diethylhexyloxy-p-phenylenevinylene)-b- poly(4-vinylpyridine) Rod-Coil Block Copolymer Systems," *Macromolecules* **40** (19), 6990-6997 (2007).
- 75 M. Urien, H. Erothu, E. Cloutet, R. C. Hiorns, L. Vignau, and H. Cramail, "Poly(3-hexylthiophene) based block copolymers prepared by "click" chemistry," *Macromolecules* **41** (19), 7033-7040 (2008).
- 76 Jong Soo Kim, Youngmin Lee, Ji Hwang Lee, Jong Hwan Park, Jin Kon Kim, and Kilwon Cho, "High-Efficiency Organic Solar Cells Based on End-Functional-Group-Modified Poly(3-hexylthiophene)," *Advanced Materials* **22** (12), 1355-1360 (2010).

- 77 Rachel A. Segalman, Bryan McCulloch, Saar Kirmayer, and Jeffrey J. Urban, "Block Copolymers for Organic Optoelectronics," *Macromolecules* **42** (23), 9205-9216 (2009).
- 78 Manas Shah and Venkat Ganesan, "Correlations between Morphologies and Photovoltaic Properties of Rod-Coil Block Copolymers," *Macromolecules* **43** (1), 543-552 (2009).
- 79 Nicolas Sary, Fanny Richard, Cyril Brochon, Nicolas Leclerc, Patrick L  v  que, Jean-Nicolas Audinot, Solenn Berson, Thomas Heiser, Georges Hadziioannou, and Raffaele Mezzenga, "A New Supramolecular Route for Using Rod-Coil Block Copolymers in Photovoltaic Applications," *Advanced Materials* **22** (6), 763-768 (2010).
- 80 Nicolas Sary, Laurent Rubatat, Cyril Brochon, Georges Hadziioannou, and Raffaele Mezzenga, "Self-Assembly of Rod-Coil Block Copolymers for Photovoltaic Applications," *Macromolecular Symposia* **268** (1), 28-32 (2008).
- 81 K. Sivula, Z. T Ball, N. Watanabe, and J. M J Fréchet, "Amphiphilic Diblock Copolymer Compatibilizers and Their Effect on the Morphology and Performance of Polythiophene:Fullerene Solar Cells," *Advanced Materials* **18** (2), 206-210 (2006).
- 82 Changduk Yang, Jae Kwan Lee, Alan J. Heeger, and Fred Wudl, "Well-defined donor-acceptor rod-coil diblock copolymers based on P3HT containing C60: the morphology and role as a surfactant in bulk-heterojunction solar cells," *Journal of Materials Chemistry* **19** (30), 5416-5423 (2009).
- 83 Jung-Hsun Tsai, Yi-Cang Lai, Tomoya Higashihara, Chih-Jung Lin, Mitsuru Ueda, and Wen-Chang Chen, "Enhancement of P3HT/PCBM Photovoltaic Efficiency Using the Surfactant of Triblock Copolymer Containing Poly(3-hexylthiophene) and Poly(4-vinyltriphenylamine) Segments," *Macromolecules* **43** (14), 6085-6091 (2010).
- 84 C. Nicolet D. H. Deribew, C. Renaud, G. Fleury, C. Brochon, E. Cloutet, L. Vignau, H. Cramail, G. Hadziioannou, "Rod-Coil Block Copolymers for enhanced Performances in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: Correlation between Morphology and Photovoltaic Characteristics," to be published (2011).
- 85 R. C. Hiorns, E. Cloutet, E. Ibarboure, L. Vignau, N. Lemaitre, S. Guillerez, C. Absalon, and H. Cramail, "Main-Chain Fullerene Polymers for Photovoltaic Devices," *Macromolecules* **42** (10), 3549-3558 (2009).
- 86 R. C. Hiorns, E. Cloulet, E. Ibarboure, A. Khoukh, H. Bejbouji, L. Vignau, and H. Cramail, "Synthesis of Donor-Acceptor Multiblock Copolymers Incorporating Fullerene Backbone Repeat Units," *Macromolecules* **43** (14), 6033-6044 (2010).
- 87 H. Bejbouji, L. Vignau, J. L. Miane, T. Olinga, G. Wantz, A. Mouhsen, E. Oualim, and M. Harmouchi, "Influence of the nature of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances," *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **166** (3), 185-189 (2010).
- 88 H. Bejbouji, L. Vignau, J. L. Miane, M. T. Dang, E. Oualim, M. Harmouchi, and A. Mouhsen, "Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (2), 176-181 (2010).
- 89 Mikkel J  rgensen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **92** (7), 686-714 (2008).
- 90 M. De Jong, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.* **77** (14), 2255 (2000).
- 91 Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, and Alex K. Y. Jen, "A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture," *Polymer Reviews* **50** (4), 474-510 (2010).
- 92 Fujun Zhang, Xiaowei Xu, Weihua Tang, Jian Zhang, Zuliang Zhuo, Jian Wang, Jin Wang, Zheng Xu, and Yongsheng Wang, "Recent development of the inverted configuration organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (7), 1785-1799 (2011).
- 93 M. S. White, "Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer," *Appl. Phys. Lett.* **89** (14), 143517 (2006).
- 94 Chao-Hsiang Hsieh, Yen-Ju Cheng, Pei-Jung Li, Chiu-Hsiang Chen, Martin Duboscq, Ru-Meng Liang, and Chain-Shu Hsu, "Highly Efficient and Stable Inverted Polymer Solar Cells Integrated

- with a Cross-Linked Fullerene Material as an Interlayer," Journal of the American Chemical Society **132** (13), 4887-4893 (2010).
- 95 "<http://www.osa-direct.com/osad-news/innovative-organic-photovoltaic-cell-architecture-achieves-69-power-conversion-efficiency.html>."

