



HAL
open science

Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes et les cellules solaires organiques

Habiba Bejbouji

► **To cite this version:**

Habiba Bejbouji. Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes et les cellules solaires organiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-01005217

HAL Id: tel-01005217

<https://theses.hal.science/tel-01005217>

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 : 3897

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE HASSAN PREMIER

Par **HABIBA BEJBOUJI**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Electronique**

OPTIMISATION DES MATERIAUX D'ELECTRODES DANS LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES ET LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

Soutenue le 04 décembre 2009

Après avis de :

M. M. E. Achour, Professeur, Université Ibn Tofail, Maroc	Rapporteur
M. K. Lmimouni, Maître de conférences (HDR), Université de Lille 1	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. M. E. ACHOUR, Professeur, Université Ibn Tofail, Maroc	Président
M. K. Lmimouni, Maître de conférences (HDR), Université de Lille 1,	Rapporteur
M. M. Harmouchi, Professeur, Université Hassan 1 ^{er} , Maroc	Examineur
M. J.L. Miane, Professeur-Industriel, Entreprise «Imiwave Technologie»	Examineur
M. E. Oualim, Professeur, Université Hassan 1 ^{er} , Maroc	Examineur
M ^{me} L. Vignau, Maître de conférences, Université Bordeaux 1	Examineur
M. J.P. Parneix, Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
M. A. Mouhsen, Professeur, Université Hassan 1 ^{er} , Maroc	Examineur

Table des matières

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués	7
1.1 Les polymères conjugués semi-conducteurs	8
1.1.1 Structure chimique	8
1.1.2 Les structures électroniques de quelques polymères conjugués	8
1.2 Les polymères conducteurs	12
1.2.1 Le processus de "dopage"	12
1.2.2 Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons	14
1.2.3 Un exemple de polymère conjugué : la polyaniline	16
Chapitre 2 : Applications potentielles des matériaux conjugués dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules photovoltaïques organiques.....	25
2.1 Un exemple de dispositif électronique organique : Les OLEDs	25
2.1.1 Introduction	25
2.1.2 Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques	28
2.1.3 L'injection des porteurs de charges	30
2.1.4 Création et désexcitation radiative de l'exciton	42
2.1.5 Molécules utilisées pour les structures multicouches	43
2.1.6 Dopage des couches organiques	45
2.1.7 Les rendements	45
2.2 Les cellules photovoltaïques organiques	47
2.2.1 Motivation et historique sur les OPVCs	47
2.2.2 Effet photovoltaïque et le rayonnement solaire	52
2.2.3 Paramètres des cellules photovoltaïques	55
2.2.4 Circuit équivalent d'une cellule solaire	57
2.2.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques	58
Chapitre 3 : Partie expérimentale.....	61
3.1 Réalisation des dispositifs (OLEDs et OPVCs)	61
3.1.1 Structure des dispositifs (OLEDs et OPVCs)	61
3.1.2 Gravure et traitement de l'ITO	62
3.1.3 Dépôt des couches organiques	62
3.1.4 Dépôt de la cathode métallique par évaporation sous vide	64
3.2 Caractérisation des composants	65
3.2.1 Caractéristiques électriques des OLEDs	65
3.2.2 Caractéristiques électriques des cellules solaires organiques	65
3.2.3 Mesure des épaisseurs	66
3.2.4 Microscopie à force atomique AFM	66
3.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-Visible	66
3.2.6 Diffraction des rayons X	66
3.2.7 Voltamétrie cyclique	67
3.3 Optimisation de la couche active pour les OPVCs	68
3.3.1 Effet du solvant	68
3.3.2 Utilisation du chlorobenzène (CB)	69
3.3.3 Utilisation du THN	76
3.3.4 Utilisation de l'ODCB	83
Chapitre 4 : Optimisation de l'anode dans les OLEDs et OPVCs rigides.....	85
4.1 Optimisation de l'anode dans les OLEDs	85
4.1.1 Polyaniline hydrosoluble	85
4.1.2 Polyaniline dispersée dans des solvants organiques	90
4.2 Optimisation de l'anode dans les cellules solaires organiques (OPVCs).....	96

4.2.1	Electrode à base de polyaniline et d'ITO	96
4.2.2	Electrode en Polyaniline et latex de PEDOT hydrosolubles	108
4.2.3	PANI ou latex de PEDOT seul conducteur sur du verre comme électrode dans les OPVCs	119
4.2.4	Evolution des performances des OPVCs dans le temps	121
Chapitre 5 : Optimisation des cellules flexibles		126
Introduction.....		126
5.1	Les nanotubes de carbone : généralités.....	127
5.1.1	Introduction aux NTC	127
5.2	Structure et morphologie.....	128
5.3	Les propriétés des NTC	130
5.3.1	Les propriétés électroniques	130
5.3.2	Les propriétés mécaniques	131
5.3.3	Propriétés thermiques	132
5.3.4	Méthodes de synthèse des NTC	132
5.3.5	Application potentielles des NTC comme électrode dans les dispositifs en optoélectronique	135
5.4	Procédure expérimentale.....	138
5.4.1	Purification des NTC.....	138
5.4.2	Séparation des NTC	139
5.4.3	Transfert du film.....	141
5.4.4	Les Résultats	142

Introduction

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) à l'université de Bordeaux 1 en France, et le laboratoire d'Optique Appliquée et Transfert d'Énergie à l'université Hassan 1 de Settat au Maroc. Mon travail de thèse consistait à optimiser les matériaux des électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques (PLEDs) et les cellules photovoltaïques organiques (OPVCs).

Les polymères conjugués ont suscité un intérêt croissant durant ces deux dernières décennies, grâce à leurs propriétés spécifiques électriques et optiques. En effet, ils combinent les propriétés des polymères à savoir leur facilité de mise en œuvre avec celles des semi conducteurs en l'occurrence, l'absorption et l'émission de la lumière ainsi qu'une possible variation de leur conductivité. Ceci les rend des bons candidats pour les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques

Dans ce travail une stratégie a été proposée et mise en œuvre pour optimiser des matériaux nouveaux comme électrode pour les PLEDs et les OPVCs afin d'accéder à des substrats flexibles. Plusieurs matériaux ont été testés provenant de deux sociétés (Paniplast-Rescoll et Ormecon), d'autres ont été élaborés en collaboration avec le laboratoire de Chimie de Polymères Organiques (LCPO) à l'université de Bordeaux1 en France. Les critères de choix tenaient compte de leurs bonnes propriétés de transport, de leurs spectres d'absorption optique et de leurs niveaux énergétiques. L'influence du pH, la conductivité, la nature du dopant, les niveaux HOMO et LUMO et le solvant sur les performances des dispositifs ont été étudiés. L'ensemble des travaux de recherche élaborés durant ces années de préparation de la présente thèse sont développés dans le présent manuscrit comme suit :

Le premier chapitre rappelle d'abord les généralités sur les matériaux conjugués, leurs propriétés et mécanismes de fonctionnement.

Le deuxième chapitre introduit les généralités sur les PLEDs et les OPVCs, les matériaux publiés par la communauté scientifique ainsi que la présentation des principaux travaux publiés dans ces domaines.

Le troisième chapitre traite des matériaux exploités dans ce travail et le dispositif expérimental mis en œuvre pour l'élaboration de composants, ainsi que de la description des techniques de caractérisations utilisées. Nous avons effectué dans cette partie une optimisation de la couche active en étudiant l'effet de la concentration du donneur et de l'accepteur, le solvant, le recuit sur les performances des OPVCs.

Les résultats de la caractérisation des matériaux et de l'étude des cellules photovoltaïques en configuration bicouche, en outre les caractérisations des PLEDs sont donnés dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre décrit l'utilisation des nanotubes de carbone comme électrodes dans les cellules solaires. On parle aussi de la purification et la séparation des nanotubes de carbone (NTC) [préparés dans le cadre de mon stage au Canada à l'université de Montréal (UDEM) et l'université du Québec à Montréal (UQAM)] en citant les travaux les plus importants et les plus récents qui traitent de l'utilisation des NTC dans l'optoélectronique (OLED, OPVCs et les transistors). Nous les avons caractérisés en faisant appel aux techniques d'analyse Raman, AFM, UV-Vis et TEM.

ABREVIATIONS

Général

PLED : Diode électroluminescente organique

OPVC : Cellule photovoltaïque organique

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus haute

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

Symboles

λ : Longueur d'onde

L_e : Efficacité lumineuse (Cd/A)

R_e : Efficacité énergétique (Lm/w)

E_g : Energie de la bande interdite (gap)

L : Luminance (Cd/m^2)

I : Courant (A)

V : Tension(V)

I_{sc} : Courant de court circuit (A)

V_{oc} : Tension à circuit ouvert (V)

FF : Facteur de forme

η : Rendement

J : Densité de courant (A/cm^2)

Δ : Décalage du niveau du vide du matériau organique par rapport à celui du métal

e : Epaisseur de l'échantillon (nm)

e^- : Electron

h^+ : Trou

Techniques Expérimentales

AFM : Microscopie à force atomique

TEM : Microscope électronique en transmission

VC : Voltamétrie cyclique

Matériaux utilisés

PANI : Polyaniline

PEDOT/PSS : Poly(éthylène dioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate)

ADS108GE : Poly(Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}]) end capped with DMP

P3HT : Poly(3-hexylthiophène)

PCBM : [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester

Py-PEO-Py : Pyrrole-Poly(ethylene oxide)-Pyrrole

Flu-PEO-Flu : Fluorene-Poly(ethylene oxide)-Fluorene

PVA-g-Py : Poly(vinyl alcohol)-modified-Pyrrole

PNVP-Co-PVA-g-Py : Pyrrole-modified-Poly(N-vinylpyrrolidone-co-vinyl alcohol)

PVA-g-aniline : Aniline-modified-Poly(vinyl alcohol)

Fe(OTS)₃ : Iron (III) p-toluensulfonate

PTSA : Paratoluene sulfonic acid

AgNO₃ : Nitrate d'argent

AuCl₃ : Trichlorure d'or (III)

CuSO₄ : Sulfate de cuivre

Chapitre 1 : Matériaux organiques conjugués

Introduction

L'évolution des polymères conducteurs organiques est amorcée par la découverte en 1977 du polyacétylène, un polymère organique conjugué, par le professeur Shirakawa et al¹. Le polyacétylène peut être rendu conducteur après exposition à des vapeurs de brome ou d'iode¹. Les études spectroscopiques qui ont suivi cette découverte ont montré sans aucune ambiguïté qu'il s'agissait d'une réaction d'oxydo-réduction. Elle consistait à la transformation des chaînes polymères neutres en polycarbocations avec une insertion simultanée d'un nombre précis d'anions Br₃⁻ ou I₃⁻ entre les chaînes du polymère pour neutraliser la charge positive imposée au polymère². Le polyacétylène montrait alors une conductivité de 10⁵ S/m. Par comparaison, le téflon a une conductivité de 10⁻¹⁶ S/m et l'argent 6.10⁷ S/m. Cette découverte suscitera l'intérêt de la communauté scientifique et ouvrira la voie à des matériaux associant à la fois des propriétés typiques des polymères comme leur facilité de mise en œuvre, stabilité environnementale, résistance à la corrosion, un faible coût de synthèse et les propriétés de conduction des métaux. Cet engouement permettra un progrès rapide dans le domaine des polymères conducteurs pour aboutir à l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 aux professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa.

La majorité des polymères conjugués sont dans leur état neutre des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10⁻¹² S/m à 10⁻⁷ S/m. Ces polymères semi-conducteurs trouvent leur application en tant que couche active dans des dispositifs de type diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors, capteurs ou mémoire en remplacement des semi-conducteurs inorganiques.

Cependant, la conductivité de ces polymères peut être augmentée comme dans le cas du polyacétylène, après oxydation ou réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion. Cette opération est souvent appelée par abus de langage, par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (10⁵ S/m pour les meilleurs polymères conducteurs)^{3,4}.

Ces polymères sont dits « Intrinsèques » (PCI) par opposition aux polymères conducteurs « Extrinsèques » qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

1.1 Les polymères conjugués semi-conducteurs

1.1.1 Structure chimique

Les polymères conjugués non substitués peuvent être répertoriés en plusieurs familles :

- systèmes polyéniques, comme le polyacétylène ;
- systèmes aromatiques, comme le pol(p-phénylène) ;
- systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène) ;
- systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane ;
- systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Le Tableau 1-1 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

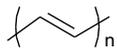
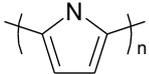
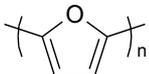
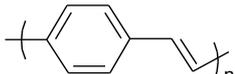
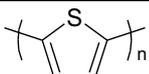
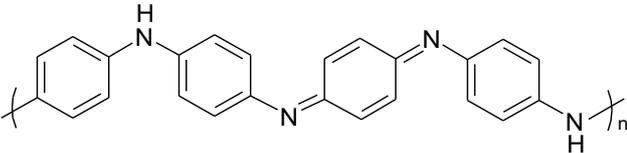
<i>Famille des polymères</i>	<i>Exemple</i>
Poly(acétylène)	
Poly(pyrrole)	
Poly(p-phénylène)	
Poly(furane)	
Poly(p-phénylène vinylène)	
Poly(thiophène)	
Polyaniline	

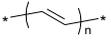
Tableau 1-1 : Structures chimiques de quelques familles de polymères conjugués

1.1.2 Les structures électroniques de quelques polymères conjugués

Pour comprendre la particularité de la structure électronique des polymères conjugués semi-conducteurs, nous étudierons comme exemple le poly(acétylène) qui est un polymère conjugué simple. Aussi depuis sa découverte, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées.

Les atomes de carbone de la chaîne polymère du poly(acétylène) sont hybridés sp^2 et possèdent un électron de valence non apparié dans une orbitale $2p_z$. Le recouvrement ou la conjugaison de ces orbitales va créer une "super orbitale" s'étendant tout au long de la chaîne (orbitale supra-moléculaire). Des électrons pourront se déplacer dans cette orbitale, donnant naissance à des phénomènes de conduction électronique le long de la molécule. Cependant, la délocalisation des électrons π du poly(acétylène) n'est généralement pas homogène. En effet, les liaisons doubles sont plus courtes que les liaisons simples car elles sont plus fortes. (Si une liaison double est «affaiblie», le réseau subira une distorsion appelée distorsion de Peierls).

La chaîne du poly(acétylène) peut exister sous deux formes équivalentes :

soit , soit  une barrière de potentiel séparant ces deux formes (voir Figure 1-2 qui sera expliquée à la fin de ce paragraphe). A température ambiante l'énergie d'agitation thermique est supérieure à la barrière de potentiel ce qui rend symétriques les deux liaisons et donne une certaine conductivité à la chaîne. Mais à basse température, la chaîne subira une distorsion qui la rend dissymétrique et isolante: c'est la transition de Peierls. Ce dernier a montré qu'une chaîne unidimensionnelle hypothétique d'atomes de sodium équidistants était instable et subirait une transition métal-isolant à basse température en changeant l'espacement entre les différents atomes. Cette distorsion structurale entraîne l'ouverture d'une bande d'énergie interdite ("gap") entre les niveaux d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) qui correspond au niveau électronique liant π [bande de valence par analogie aux semi-conducteurs inorganiques (BV), elle est pleine à température nulle] et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspondant au niveau électronique antiliant π^* [bande de conduction (BC), elle est vide à température nulle]. Dans le cas de l'éthylène la longueur de la conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* . En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande (limite de la chaîne infinie), il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure 1-1).

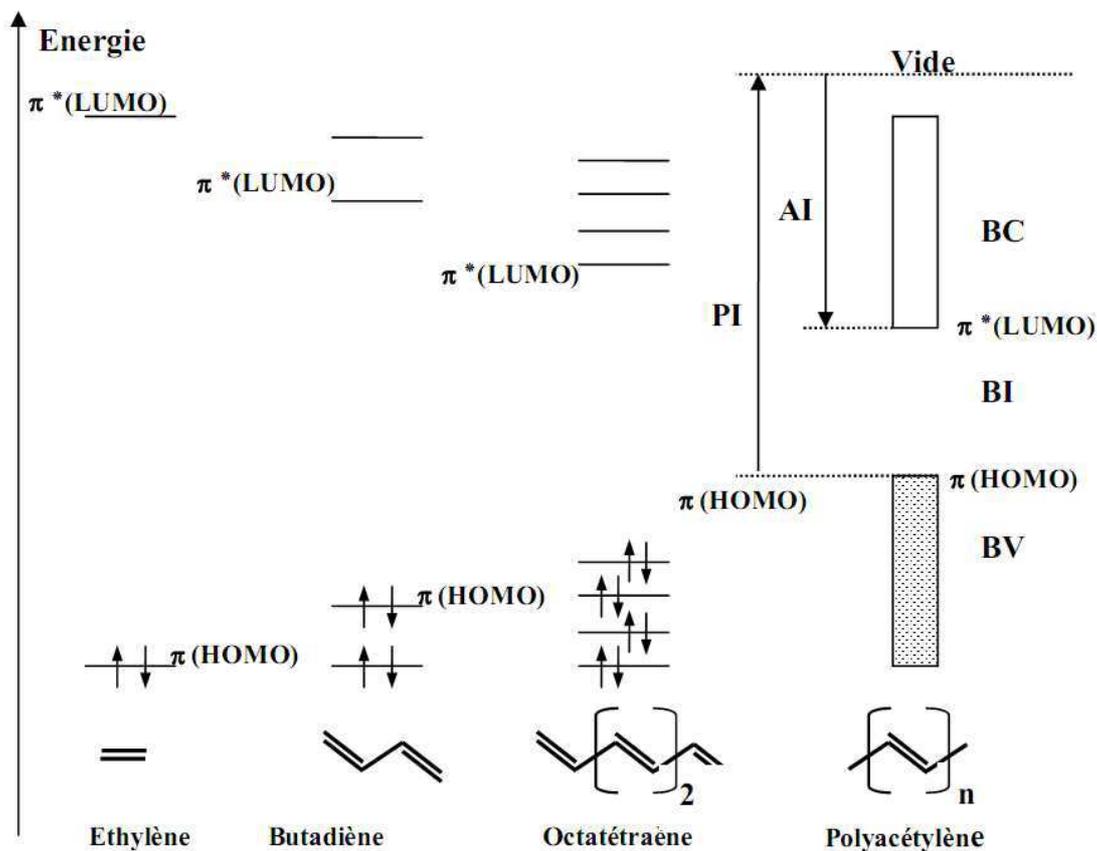


Figure 1-1 : Digramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyène conjugués⁵

La zone comprise entre la BV et la BC est appelée bande interdite ou «gap» en anglais. Elle est caractérisée par sa largeur notée E_g . On peut la définir aussi comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI) (l'énergie nécessaire pour céder un électron depuis le niveau HOMO) et l'affinité électronique (AE) (l'énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le niveau LUMO).

Rappelons que pour un isolant ou un semi conducteur, la bande de valence est complètement remplie. Cependant, des stimulations thermiques ou optiques peuvent propulser des porteurs de charge vers la BC dans le cas des semi-conducteurs dont l' E_g est comprise seulement entre 0 et 3 eV. Alors qu'elle est supérieure à 4 eV dans le cas des isolants, ce qui rend l'excitation par voie thermique des porteurs de charge dans la BC très difficile. Pour un métal, la BC est partiellement remplie

L'énergie de Fermi E_F peut être définie comme le niveau de plus haute énergie occupée par les électrons du système à $T=0$ K.

Les polymères conjugués peuvent être classés selon leur état fondamental en deux grandes catégories à savoir l'état fondamental dégénéré et l'état fondamental non dégénéré.

- **L'état fondamental dégénéré**

Il s'agit de deux structures différentes d'un polymère ayant pourtant la même énergie. C'est le cas du poly(acétylène) qui a deux structures (1) et (2) différentes, mais elles ont les mêmes niveaux énergétiques (Figure 1-2).

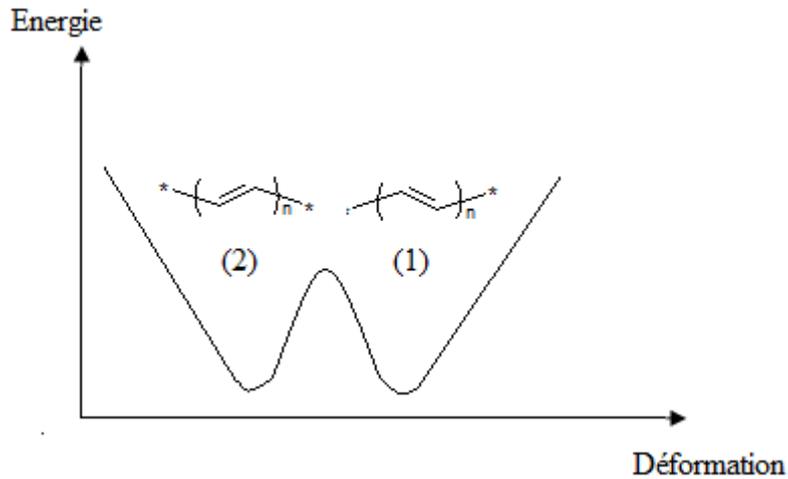


Figure 1-2 : Poly(acétylène) à l'état fondamental dégénéré

- **L'état fondamental non dégénéré dans les polymères**

Il s'agit de deux configurations résonantes d'un polymère, mais ayant deux énergies différentes. C'est le cas pour la forme aromatique (1) et quinoïdique (2) pour le poly(thiophène) (Figure 1-3). Ce cas correspond à la majorité des polymères conjugués.

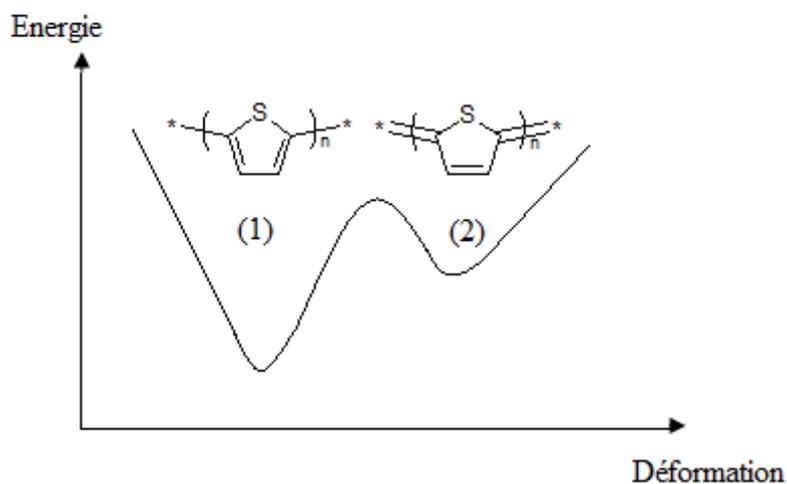


Figure 1-3 : Poly(thiophène) à l'état fondamental non dégénéré

On peut rendre ces polymères semi-conducteurs conducteurs, en effectuant une opération appelée dopage, c'est ce que nous allons voir par la suite.

1.2 Les polymères conducteurs

1.2.1 Le processus de "dopage"

Le dopage des semi-conducteurs inorganiques consiste à l'introduction d'impuretés donneuses (dopage n) ou accepteuses (dopage p) dans les matériaux par substitution des atomes d'origine. Ce qui se traduit par l'adjonction d'un électron dans la BC (dopage n) ou d'un trou dans la BV (dopage p), car le réseau cristallin est très rigide.

Dans le cas des semi-conducteurs organiques on parle également de "dopage" par abus de langage. Le "dopage" consiste en l'oxydation ou la réduction du polymère associée à l'insertion d'un contre-ion. Ce phénomène de "dopage" dans les semi-conducteurs organiques consiste à introduire des molécules liées à la chaîne polymère par transfert de charge ce qui engendre une déformation locale avec l'apparition d'un niveau d'énergie sur lequel l'électron ou le trou viennent se placer. On dit qu'il y a formation d'un polaron. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les molécules "dopantes" sont introduites en grande quantité (30 % dans le cas de la polyaniline).

Le "dopage" des matériaux organiques peut se faire par plusieurs méthodes parmi lesquelles on cite :

- dopage chimique ;
- dopage électrochimique ;

Le "dopage" chimique se fait par des réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes des polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères, cependant le "dopant" maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion (Figure 1-4).

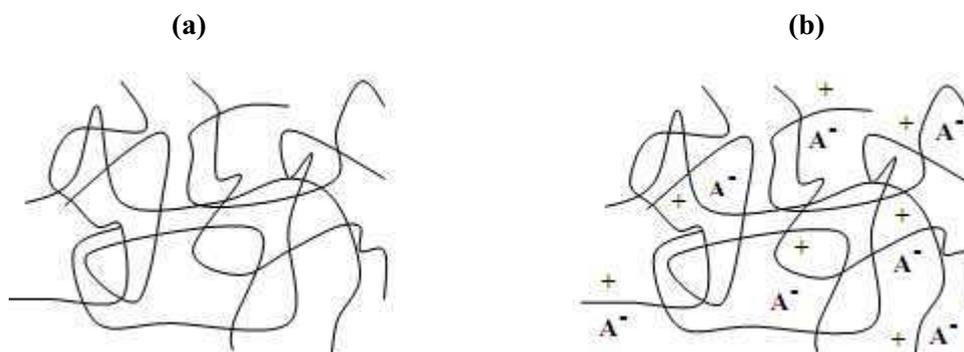


Figure 1-4 : Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) polymère conjugué dopé : sel conducteur (polymère chargé et le dopant)

Le "dopage" chimique peut se faire aussi bien pour les systèmes moléculaires que polymériques, il est efficace mais difficile à contrôler. En effet, le taux de "dopage" introduit dans le matériau ne

correspond pas toujours au taux de dopage souhaité. Toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision pour obtenir un matériau très conducteur.

Le dopage chimique a été le mécanisme utilisé dans la découverte des polymères conducteurs. Son utilisation dans le cas du trans-poly(acétylène) a permis de le rendre aussi conducteur que le cuivre⁶. Le "dopage" chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline. Le taux de "dopage" est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

Pour le "dopage" électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique.

Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dédopage".

Par ailleurs, il existe un autre type de dopage permettant l'augmentation de la conductivité des polymères, toutefois ce processus n'est pas fait par l'échange de charges. On l'appelle dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes qui permettent d'élever la conductivité d'un système dopé déjà une fois. L'introduction de solvants organiques va produire des changements divers dans les systèmes polymériques : changement dans la conformation de la chaîne, changement de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion ou changements dans la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire permet d'améliorer l'empilement des chaînes qui favorise le transfert des charges entre les chaînes des polymères (conductivité inter-chaînes).

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant métal. La Figure 1-5 donne la conductivité électrique de plusieurs polymères conducteurs, selon la méthode de "dopage", en les comparant à des matériaux classiques.

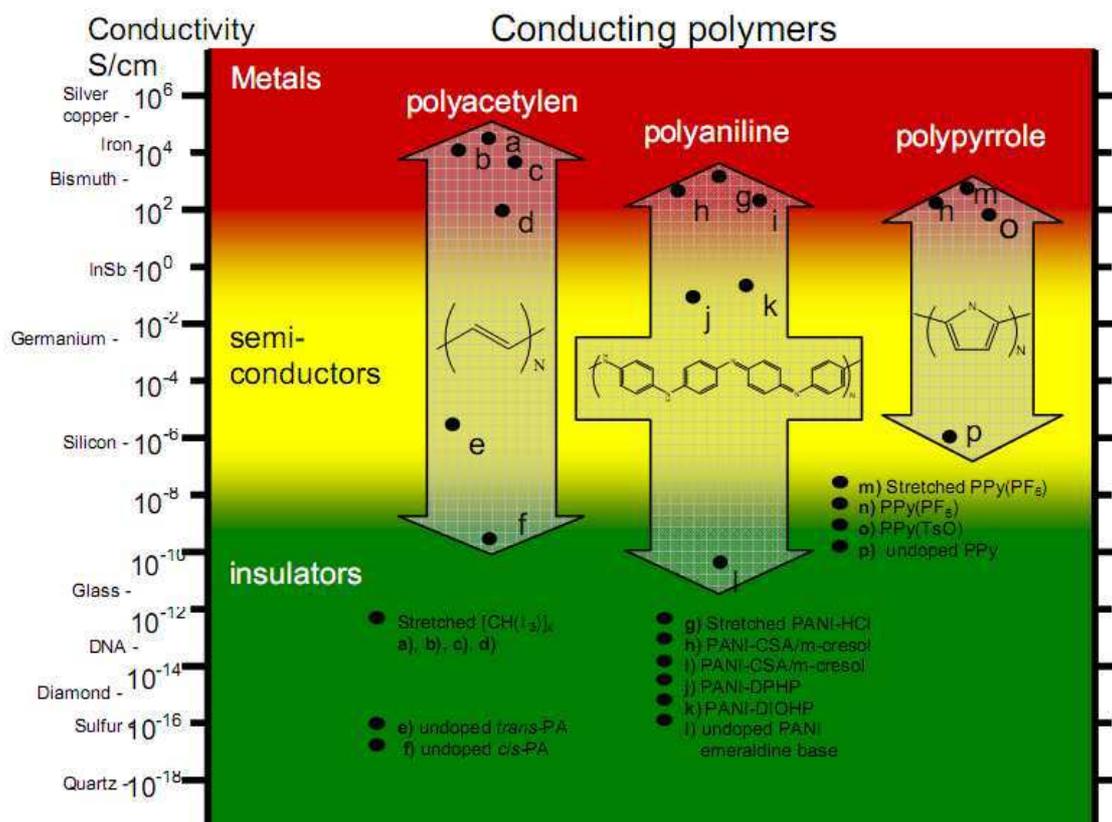


Figure 1-5 : Conductivité électrique de quelques polymères conducteurs d'après⁷

1.2.2 Les porteurs de charges : solitons, polarons, bipolarons

L'injection d'une charge, positive (oxydation) ou négative (réduction), dans les polymères conjugués peut être associée à une déformation locale de la chaîne, polaron ou soliton pour le physicien, qui peut se propager tout au long de la chaîne conjuguée ou de chaîne à chaîne, sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut est créé par la perturbation apportée à l'alternance des simples et doubles liaisons, du fait de l'association de la molécule "dopante" à la chaîne polymère et du transfert de charge consécutif. Cette distorsion perturbe la structure électronique, et entraîne la création de nouveaux états énergétiques dans la bande interdite Eg.

Comme il a été mentionné dans le paragraphe (I-1-2), les polymères conjugués peuvent avoir une structure dégénérée ou non dégénérée à l'état fondamental. Le premier cas correspond au trans-polyacétylène (Figure 1-6) où le défaut créé par l'injection de charges (positive ou négative) est appelé soliton. Le soliton est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie et est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants.

Le soliton peut être créé par une absorption de la lumière, ou par dopage, lors des procédés d'échange entre le polymère et le dopant (atome, molécule).

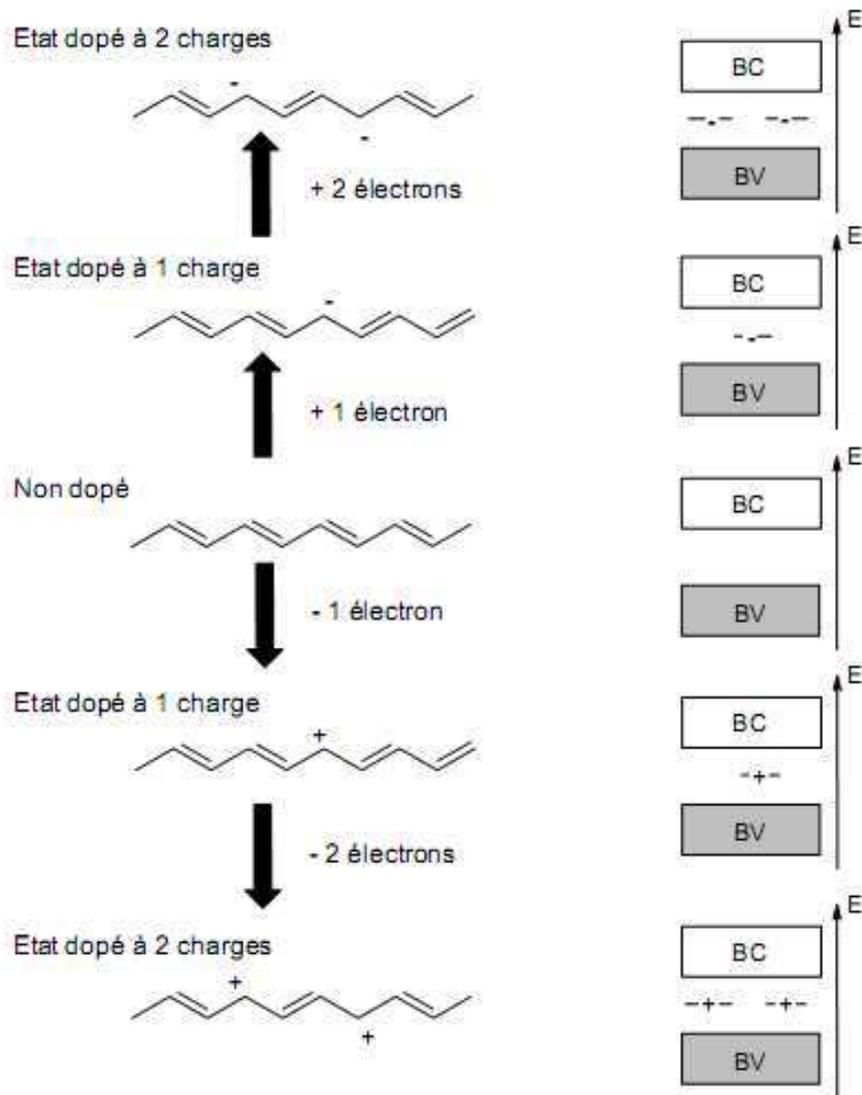


Figure 1-6 : Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly(acétylène) (système dégénéré)

Cependant la majorité des polymères conjugués ont des structures non dégénérées à l'état fondamental. Par conséquent, dans ces systèmes, la formation de solitons engendra la conversion de la géométrie du polymère à une structure plus quinoïdique (Figure 1-7). Ceci augmentera l'énergie totale de ces polymères. Cette augmentation de l'énergie va donc être proportionnelle à l'extension de la distorsion des liaisons. En d'autres termes, plus le polymère comporte des structures quinoïdiques, plus l'énergie totale augmentera. Il serait préférable énergétiquement de confiner la distorsion en réduisant la distance. Donc la configuration la plus stable comprendra deux défauts. Cette quasi particule est appelée polaron. Cette configuration correspond à deux nouveaux états dans la bande interdite. Si une seconde charge de même nature est injectée sur la même chaîne conjuguée, elles peuvent s'apparier pour former une nouvelle espèce de charge double et sans spin que l'on appelle bipolaron. Les configurations possibles sont illustrées par la Figure 1-7. Dans certains matériaux, la combinaison de deux polarons en un bipolaron entraîne la diminution de l'énergie totale⁸.

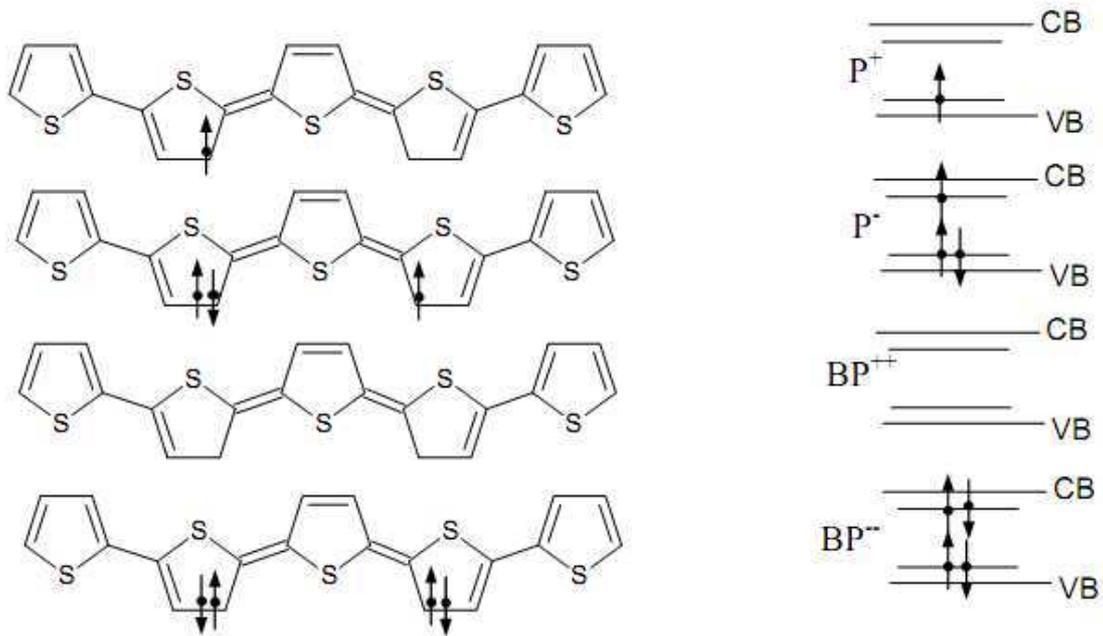


Figure 1-7 : Représentation schématique de quasi particule : polarons et bipolarons du poly(thiophène) (système non dégénéré)

1.2.3 Un exemple de polymère conjugué : la polyaniline

La polyaniline (PANI) a été étudiée intensivement depuis un peu plus de 100 ans. En effet, la première vraie description de la PANI, auparavant connue sous le nom « noir d'aniline » et utilisée principalement comme colorant synthétique dans l'industrie textile, a été faite par Green and Woodhead en 1910⁹. Elle a attiré l'attention des scientifiques pour plusieurs raisons parmi lesquelles on cite: le faible coût du monomère qui est l'aniline, la polymérisation est simple (par voie chimique ou électrochimique) et permet d'atteindre des rendements élevés. De plus, la PANI a une excellente stabilité⁶.

Les dernières investigations ont plutôt porté sur la conductivité électrique de la PANI, ainsi que d'autres propriétés telles que la possibilité de transition isolant-conducteur, électrochromisme etc¹⁰.

1.2.3.1 Synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode inerte. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités consécutives.

1.2.3.1.1 *Synthèse chimique*

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants comme : persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium etc¹¹, permet d'obtenir la PANI (sel d'émeraldine) ES ou (leuco eméraldine base) EB sous la forme d'une poudre verte. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides à pH compris entre 0 et 2. La concentration du monomère utilisé varie entre 0.01 et 1M. Généralement des équivalents des oxydants stœchiométriques sont utilisés pour éviter la dégradation du polymère¹¹. La polymérisation chimique oxydative se fait souvent à des basses températures (-15 °C à 5 °C) pour avoir une PANI ayant une masse moléculaire élevée.

La synthèse typique consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution 1 M d'acide protonique notamment HCl, H₂SO₄, HClO₄, etc. Puis celle-ci est refroidie entre 0 et 5 °C. La solution des oxydants (0,1 M) avec ou sans acide protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 min, la solution devient verte. Le précipité ES (vert/bleu) formé après 6 h est filtré. Il est ensuite lavé avec un excès d'acide dilué, puis avec des acides organiques et chauffé sous vide pendant 48 h. L'EB peut être obtenu en agitant la poudre d'ES dans une solution de NH₄OH (0,05 M) pendant environ 10-12 h. La poudre d'EB est lavée d'avantage avec NH₄OH et séchée sous vide. La PANI en solution sera obtenue en mélangeant l'EB avec le dopant et le solvant à l'Ultraturax.

Les dispersions de PANI utilisées dans ce travail ont été synthétisées par cette méthode.

1.2.3.1.2 *Synthèse électrochimique*

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc ont été utilisées¹¹.

Les deux principales voies électrochimiques employées sont les modes potentiostatique et le galvanostatique. L'oxydation anodique est réalisée dans une atmosphère inerte à température ambiante.

1.2.3.2 Structure de la polyaniline

Woodhead et Green^{9,12} ont été les premiers à montrer que la PANI est composée de chaînes de molécules d'aniline couplées tête à queue (Head to Tail, HT, en anglais) à la position para du benzène. La Figure 1-8 présente la structure générique du polymère (Avec $x=1-y$).

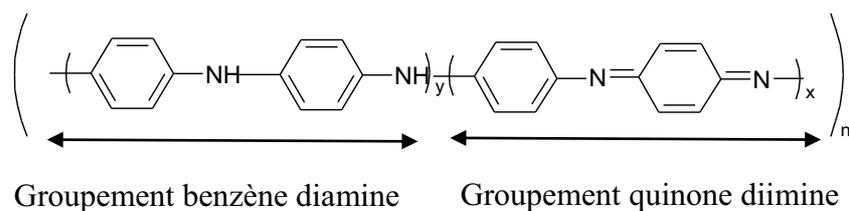


Figure 1-8 : Structure des différentes formes de la polyaniline $0 < y < 1$, $x + y = 1$

La polyaniline est constituée donc d'un enchaînement d'unités quinone diimine ou benzène diamine. La diversité des propriétés physico-chimiques de la PANI est due au groupement -NH-. La différence de la composition entre les groupements amine et imine de la PANI engendre plusieurs états d'oxydation allant de la leucoéméraldine qui illustre la forme complètement réduite de la PANI ($y=1$), à l'état entièrement oxydé qui est la pernigraniline ($y=0$) comme illustré par la Figure 1-9.

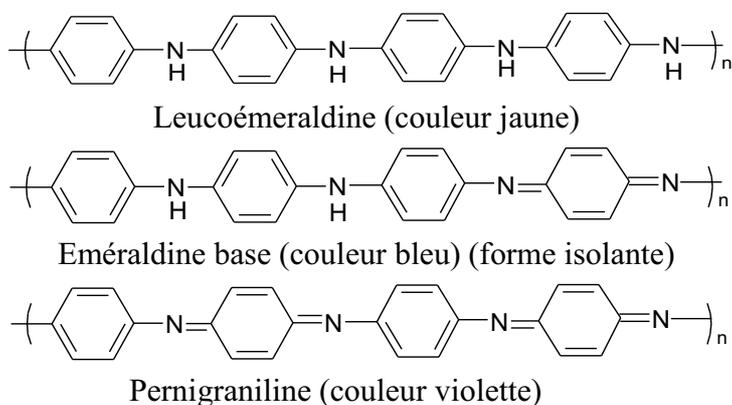


Figure 1-9 : Les différentes formes de la PANI : la leucoéméraldine, l'éméraldine et la pernigraniline

La forme la plus étudiée est la forme émeraude, correspondant à un taux d'oxydation de 50 %. En effet, les formes leucoéméraldine et pernigraniline sont instables à l'air ambiant, ce qui n'est pas le cas pour l'éméraldine.

1.2.3.3 "Dopage" de la PANI

La particularité de la PANI réside dans la possibilité du passage de l'éméraldine base (EB) (non conductrice) au sel d'éméraldine (ES) (forme conductrice) par dopage protonique de type acido-basique et ceci sans changer le nombre total des électrons associés à la PANI⁶.

D'autre part la PANI peut aussi être "dopée" par réaction d'oxydo-réduction chimique ou électrochimique. La Figure 1-10 illustre les deux méthodes de "dopage".

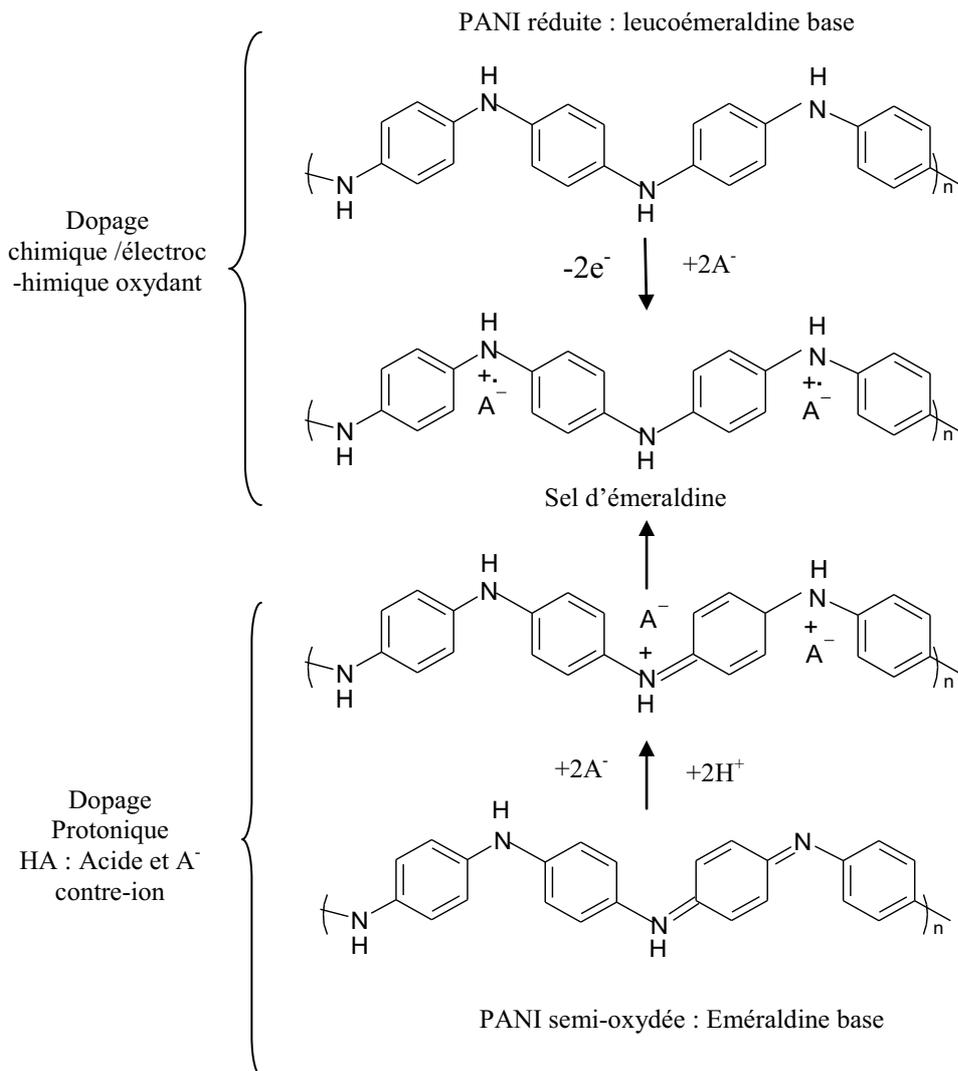


Figure 1-10 : Les deux mécanismes de dopage de la polyaniline

1.2.3.4 Solubilité de la polyaniline

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans leurs états dopés¹³. La PANI est aussi insoluble dans la majorité des solvants organiques communs, ceci est dû d'une part, à la rigidité de ses chaînes et aux interactions inter-chaînes. De plus la PANI a une tension de surface de l'ordre de 200 mN/m jusqu'à 2000 mN/m, aucun solvant n'a une telle tension de surface. De surcroît, Wessling et al en 1999¹⁴ a montré que la solubilité de la PANI est gouvernée par ses propriétés thermodynamiques, comme son entropie, défavorables à la dissolution. En outre, Gregory et al¹⁵ a attribué la non solubilité de la PANI à la non disponibilité de solvants pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophilique du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, l'EB non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)¹⁶, le diméthylsulfoxyde (DMSO)¹⁷ et le diméthyl-formamide (DMF)¹⁸.

Récemment plusieurs autres méthodes ont été proposées pour améliorer la solubilité de la PANI. Ceci inclut l'utilisation d'aniline substituée comme monomère, le mélange de la PANI avec des thermoplastiques conventionnels, la synthèse d'un copolymère d'aniline avec ses dérivés, le dopage par des acides de Lewis et le dopage de type n de la PANI...etc.

- **Dopage par des acides organiques fonctionnalisés**

Cette méthode est très intéressante pour solubiliser la PANI. En effet, les acides organiques fonctionnalisés contiennent des parties flexibles permettant entre autre de diminuer la rigidité des chaînes de la PANI.

C'est le cas de plusieurs dopants faisant partie de la famille des acides sulfoniques. Ceci a été effectué pour la première fois par Cao et al¹⁹. Ils ont utilisé l'acide 4-dodécylbenzènesulfonique (DBSA) ou l'acide camphre-sulfonique (CSA), pour rendre la PANI soluble dans plusieurs solvants, comme le chloroforme, le toluène, le xylène ou le méta-crésol, dans lesquels la PANI non dopée n'est pas soluble. Après évaporation du solvant du complexe liquide (PANI, dopant, solvant), on obtient des films conducteurs. Par exemple Adams et al²⁰ ont employé l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-N-propanesulfonique (AMPSA) comme dopant et l'acide 2,2-dichloroacétique (DCAA) comme solvant. D'où l'obtention de films très conducteurs (210 S/cm). Le complexe peut aussi être mélangé à des polymères en solution pour obtenir des composites conducteurs.

Les acides phosphoniques étant très acides, sont également de bons dopants pour la PANI. Toutefois, on n'a pas réussi à élaborer une PANI à la fois très conductrice et possédant de bonnes propriétés mécaniques avec ces dopants.

Enfin il existe des dopants plastifiants ou « plast-dopant », par exemple des acides diesters sulfophtaliques et sulfosucciniques, qui permettent d'une part, d'obtenir des conductivités élevées (par protonation de la polyaniline) et d'autre part, ils plastifient le système pour améliorer les propriétés mécaniques des films de PANI. Ces deux familles associent la possibilité de dopage de la PANI, à des propriétés plastifiantes. Dufour et al^{21,22} ont synthétisé différents 1,2-di(alkyl) ou di(alkoxy) esters de l'acide 4-sulfo-1,2-benzendicarboxylique, et les 1,2 di(alkyl) ou di(alkoxy) esters de l'acide 2-sulfo-butane-1,4-dioïque. Ils ont montré que ce type de dopant permet de solubiliser la PANI. De plus ils améliorent les propriétés mécaniques et la conductivité de la PANI. La Figure 1-11 regroupe des exemples d'acides protoniques utilisation pour la préparation de la PANI, et la Figure 1-12 rassemble différentes formules chimiques de plusieurs diesters porteurs de groupements latéraux alkyl ou alkoxy de longueurs variables selon les références^{21,22}.

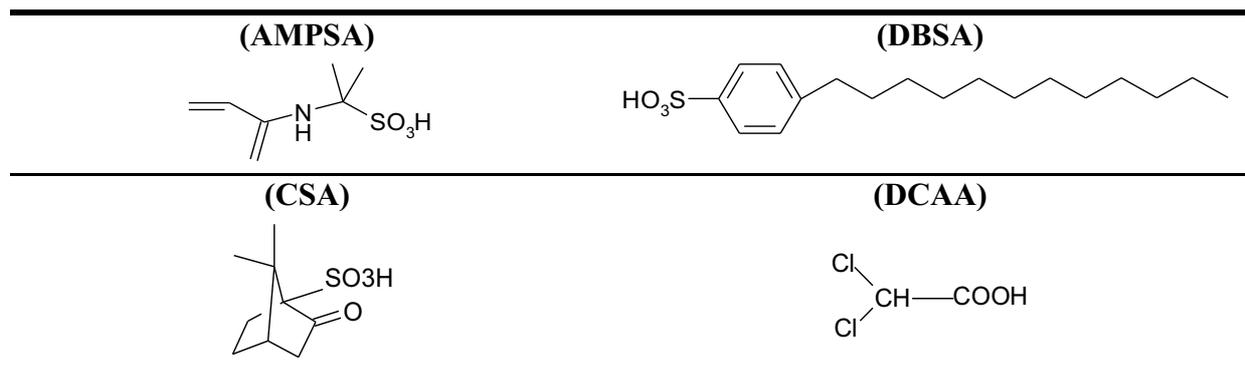


Figure 1-11 : Exemple d'acides protoniques utilisés pour la préparation de la polyaniline conductrice

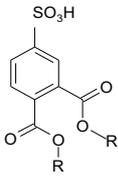
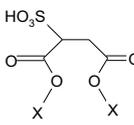
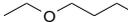
<i>Sulfophtalates</i>		<i>Sulfosuccinates</i>	
<i>R et abréviations</i>		<i>R et abréviations</i>	
	 DPEPSA		 DDoESSA
	 DOEPSA		 DBEESSA
	 DDeEPSA		 DBEEESSA
	 DDoEPSA		
	 DBEEPSA		 DEHESA
	 DBEEEPA		
	 DEHEPSA		

Figure 1-12 : Structure et abréviations des dopants utilisés

- **Dopage de type n de la polyaniline**

Ce type de dopage se fait à partir de la forme émeraude, par des bases fortes (par exemple NaH, KH)²³. La Figure 1-13 détaille le mécanisme du dopage.

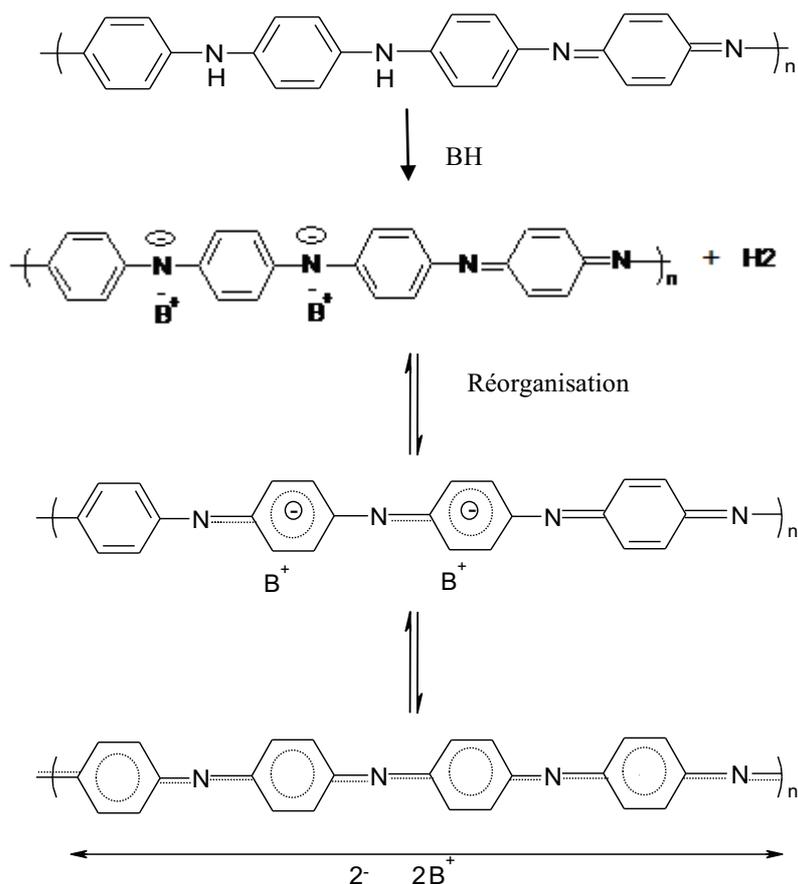


Figure 1-13 : Mécanisme de dopage n de la polyaniline selon²³

- **Polyaniline substituée**

La polymérisation de dérivés d'aniline peut améliorer la solubilité de la PANI, notamment par le choix des substituants qui ont un effet solubilisant. C'est le cas des groupements alkyle²⁴, alkoxy²⁵, des acides phosphoniques²⁶ et sulfonique²⁷. Les PANIs substituées par ces groupements sont plus solubles et ceux qui sont hydrosolubles ont montré une stabilité thermique. Le seul inconvénient de la PANI substituée réside dans l'augmentation de sa solubilité au détriment de la conductivité²⁸.

- **Dopage par des acides de Lewis**

La complexation de la PANI avec des acides de Lewis, en l'occurrence AlCl_3 , GaCl_3 , SnCl_4 ou FeCl_3 solubilise la PANI dans le nitrométhane ou l'acétonitrile. Ces acides ne dissolvent ni la PANI non dopée, ni sa forme protonée²⁹. Ces acides permettent de complexer les sites imines et les sites amines de la PANI. Cette propriété permet de diminuer très fortement les interactions interchaînes, de sorte que la PANI dopée soit soluble. Toutefois, cette méthode présente deux désavantages : la diminution de la conductivité des films obtenus et leur sensibilité à l'hydrolyse. Le dédopage qui en résulte limite les possibilités d'application de cette méthode.

- **Composites de polyaniline**

Un composite est défini comme un mélange de deux ou plusieurs polymères avec différentes compositions chimiques. L'idée de ce type de synthèse consiste à introduire une flexibilité et une dureté à la PANI pour la rendre industrialisable. Pourtant, une séparation de phase entre deux constituants du composite peut engendrer la diminution de la résistance mécanique du matériau³⁰. Toutefois, une composition contenant moins de 16 % de PANI, entraîne une bonne flexibilité³¹. Plusieurs composites conducteurs à base de PANI et de polymères thermoplastiques tels que le polystyrène³², le poly(chlorure de vinyle)³³ ont été étudiés.

1.2.3.5 PANI utilisée dans le cadre de ce travail de thèse

Dans le cadre de mon travail de thèse, deux types de polyanilines ont été utilisées. La première PANI provient de la société PANIPLAST qui a été intégrée depuis dans l'entreprise RESCOLL. Elle est dopée avec des dérivés d'acide sulfonique dont la masse molaire varie entre 398 g/mol (P2) et 500 g/mol (P5). Pour des raisons de confidentialité la nature de ces dopants ne sera pas donnée dans cette thèse. Cette PANI peut être rendue soluble dans des solvants aqueux et organiques. D'autres polyanilines ont été achetées à la société Ormecon.

- **PANI de PANIPLAST**

Deux types de dispersions de polyanilines ont été utilisés : La polyaniline hydrosoluble et celle dispersée dans des solvants organiques.

- PANI hydrosoluble

On a travaillé avec deux types de polyanilines l'une ayant un pH= 1.8 et l'autre 4.3. Les deux produits ont le même dopant qui est un dérivé d'acide sulfonique. L'eau étant le solvant utilisé pour les deux composés.

- PANI dans les solvants organiques

Le Tableau 1-2 résume les caractéristiques des différentes dispersions de polyaniline qui sont solubles dans des solvants organiques avec deux dopants (dérivés d'acide sulfonique) ayant deux masses molaires différentes.

<i>Echantillon</i>	<i>Solvants</i>	<i>Dopant</i>
TDMB- P2	- Tetrahydrofurane ($T_b= 67^\circ\text{C}$)	: 74%
	- DMSO ($T_b= 189^\circ\text{C}$)	: 12%
	- Alcool	: 12%
	- Extrait sec de PANI dopée	: 1-2%
EGDMB- P2	- Ethylene glycol diacetate ($T_b=186^\circ\text{C}$)	: 74%
	- DMSO ($T_b= 189^\circ\text{C}$)	: 12%
	-Alcool	: 12%
	- Extrait sec dans le PANI dopée	: 1-2%
HFI- P2/P5	-Hexafluoro isopropanol ($T_b= 59^\circ\text{C}$)	: 86%
	-1-ethoxy-2-propanol ($T_b=132^\circ\text{C}$)	: 12%
	- Extrait sec en PANI dopée	: 2%

Tableau 1-2 : Caractéristiques des dispersions de PANI en solvant organique utilisé dans ce travail de thèse.

- **PANI d'Ormecon**

De la PANI nous a également été fournie par la société Ormecon. Elles ont été choisies en fonction de leurs caractéristiques (conductivité, solvant etc) afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les performances des dispositifs optoélectroniques.

La polymaniline D1020 et D1005W (grade B) contient 2,25 % d'extrait sec. Les dopants utilisés dans les deux cas sont des acides sulfoniques. De plus le pH= 1 dans le cas de la D1005W (Tableau 1-3). Les propriétés de ces deux PANI sont regroupées dans le Tableau 1-3.

Echantillon	Conductivité (S/cm)	Solvant	Taille des particules (nm)
D1005W (Grade B)	10^{-2}	Eau	<100
D1020	200	Xylène	50 nm en moyenne

Tableau 1-3 : Caractéristiques des PANI d'Ormecon utilisées dans ce travail de thèse

Chapitre 2: Applications potentielles des matériaux conjugués dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules photovoltaïques organiques

L'utilisation des matériaux organiques conjugués (semi-conducteurs) conduit à beaucoup d'applications entre autres les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules solaires organiques (OPVCs) et les transistors. Dans ce chapitre nous nous contenterons sur l'étude des OLEDs et des OPVCs qui constitue l'objet de travail de cette thèse.

Lors de cette étude bibliographique nous cherchons à répondre à des questions simples sur les OLEDs et OPVCs : Comment fonctionnent-elles ? Quels sont les phénomènes et les processus physiques mis en jeu ? Dans un premier temps nous définirons les structures des OLEDs et OPVCs utilisées, puis nous analyserons de façon plus approfondie les différents processus mis en jeu.

2.1 Un exemple de dispositif électronique organique : Les OLEDs

2.1.1 Introduction

Un matériau est dit électroluminescent lorsqu'il émet de la lumière sous excitation électrique, et ce de façon non thermique. L'intérêt porté à la luminescence des matériaux organiques a débuté au cours des années 1960-1970^{34,35} avec la découverte de l'électroluminescence de monocristaux d'anthracène, de pyrène et de tétracène.

Les diodes électroluminescentes organiques suscitent un intérêt croissant du fait de leurs applications potentielles dans le domaine de l'affichage et de l'éclairage. Les écrans électroluminescents organiques (OLEDs) connaissent en effet depuis les années 90 un développement spectaculaire qui a permis la commercialisation d'afficheurs pour des applications nomades (lecteurs MP3, téléphonie mobile, appareils photographiques numériques, ...). L'intérêt suscité par les OLEDs

dans le domaine de l'affichage s'explique par les nombreux avantages présentés par cette technologie, à savoir :

- un fonctionnement en mode émissif (pas besoin de rétroéclairage)
- un grand angle de vue
- une faible tension de fonctionnement ($< 5V$)
- une émission possible dans tout le domaine du visible (par modification de la structure chimique du matériau)
- un accès possible aux écrans souples
- des coûts de production réduits



Fin 2007, un écran de télévision OLEDs 7" a été commercialisé par Sony au prix de 2500 \$. Il s'agit d'un écran ultra plat de 3 mm d'épaisseur, avec un angle de vision très étendu (160°) et un excellent contraste (1:1 000 000).



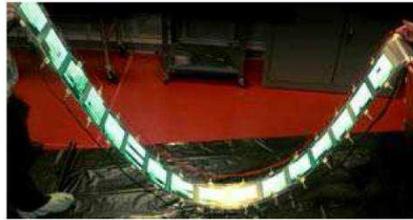
Sony a annoncé la commercialisation prochaine d'un écran 27" et Kodak d'un cadre photo numérique. De plus de nombreux prototypes d'écrans de grandes dimensions (par exemple Samsung, 40" en 2008) ont été présentés mais non commercialisés.

Samsung 2008 HD



Des prototypes d'écrans transparents (vitre OLEDs transparente à 30 % par Samsung) ou flexibles ont également été présentés (Dupont).

Dupont OLEDs



Néanmoins, un des points faibles de la technologie OLED reste la durée de vie différentielle des 3 couleurs R, G et B. Cela ne permet pas pour le moment, la commercialisation de dispositifs de grandes dimensions pour les applications PC et TV notamment.

En ce qui concerne l'utilisation des OLEDs dans l'éclairage, le principal enjeu est d'obtenir des composants qui puissent entrer en compétition avec les lampes halogènes tant au niveau de la luminance (50 à 100 Lm/W), que la durée de vie (5000 h). La société Konika Minolta a déjà annoncé des valeurs de 64 Lm/W à 1000 Cd/m². Pour sa part Osram publie 46 Lm/W à 1000 Cd/m² et une durée de vie supérieure à 5000 h. Quant à l'Universal Display. Ils ont annoncé en juin 2008 un record à 102 Lm/W à 1000 Cd/m². La Figure 2-1 montre deux prototypes d'OLEDs et l'évolution des performances des OLEDs.

Prototype de lampe à OLEDs (Osram)



Prototype Konika à 64 lm/W

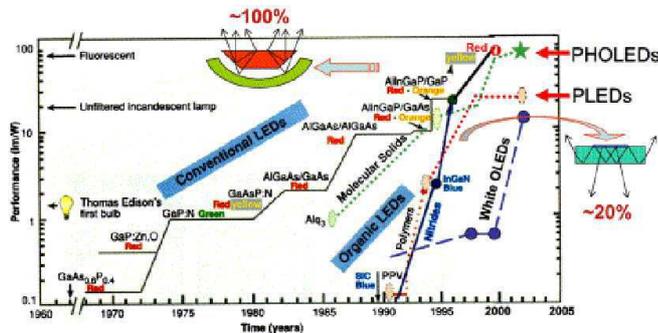
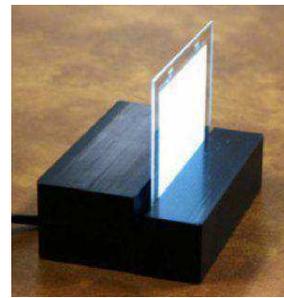


Figure 2-1 : L'évolution des performances des OLEDs

2.1.2 Structure et fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques

En 1987, il y a eu un grand tournant dans l'optoélectronique organique (OLEDs) dans les laboratoires de Kodak grâce à l'élaboration de la première diode électroluminescente organique par Tang et Van Slyke^{36,37}. Cette dernière fonctionnait efficacement sous faible tension (avec un rendement de 1.5 Lm/W sous une tension inférieure à 10 V). Le dispositif a été réalisé à base de deux électrodes inorganiques (ITO et un alliage de Mg/Ag), ainsi que deux couches organiques déposées successivement par évaporation sous vide. La première couche est composée d'une diamine aromatique, transporteuse de trous (HTL), alors que la deuxième couche est constituée du tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq₃), à la fois transporteur d'électrons (ETL) et couche émissive (Figure 2-2).

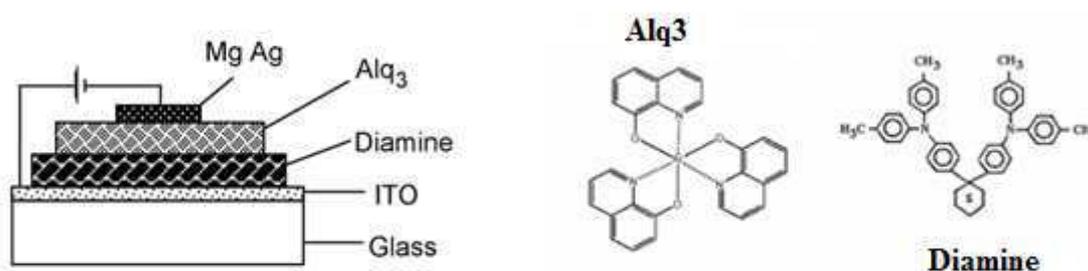


Figure 2-2 : Architecture de l'OLED conçue par Tang et Vanslyke³⁶ et structure des molécules

La structure simple de l'OLED précédemment citée a évolué vers des dispositifs multicouches plus complexes^{38,39}. L'incorporation de HTL et ETL permet d'équilibrer les porteurs de charges dans le dispositif⁴⁰. Dès lors, beaucoup d'investigations approfondies ont été menées pour l'amélioration des performances et des conditions opérationnelles des OLEDs⁴¹.

La possibilité d'utilisation des polymères comme matériau électroluminescent dans les diodes a été rapportée par l'équipe du professeur R.H. Friend de l'Université de Cambridge⁴². Le poly(p-phenylène vinylène), PPV qui possède un gap de 2,5 eV et une luminescence jaune-verte a été utilisée comme couche semi-conductrice insérée en sandwich entre deux électrodes. Après cette découverte, de nouveaux polymères ont été synthétisés et utilisés comme émetteurs. Par exemple, les polyfluorenes (PFO), les polyspiro^{43,44} et les polythiophènes. A la différence des petites molécules, les polymères sont généralement déposés par voie humide avec une tournette (spin coating) ou impression par jet d'encre. La configuration commune des diodes électroluminescentes polymères PLEDs est similaire à

celle des OLEDs. En effet, l'ITO est utilisé comme anode transparente sur laquelle est déposé le polymère électroluminescent. Enfin, la cathode est déposée par évaporation sous vide.

La structure chimique de la PLED utilisée dans ce travail est illustrée par la Figure 2-3. Le polymère électroluminescent choisi est un polymère commercial, le ADS108G (provenant de la société ADS American Dye Source). C'est un polymère fluorescent émettant dans le vert et présentant de bonnes performances d'électroluminescence. Son épaisseur est d'environ 100 nm. Il est déposé par spin-coating sur une électrode d'oxyde d'indium (ITO) transparente permettant à la lumière d'être émise à l'extérieur du dispositif. Pour finaliser le dispositif, l'électrode supérieure est déposée par évaporation sous vide (Ca, LiF/Al).

En appliquant un champ électrique, les trous sont injectés de l'anode et les électrons de la cathode. Dans le polymère électroluminescent, les porteurs de charge migrent jusqu'à la couche émissive et se recombinent pour former des excitons. Une partie de ces derniers vont ensuite s'annihiler et disparaître de façon radiative pour donner naissance au phénomène d'électroluminescence.

On utilise aussi une couche complémentaire de polymère conducteur (polyaniline, poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS), latex de PEDOT) entre l'anode et la couche active. Son intérêt sera décrit dans le paragraphe suivant.

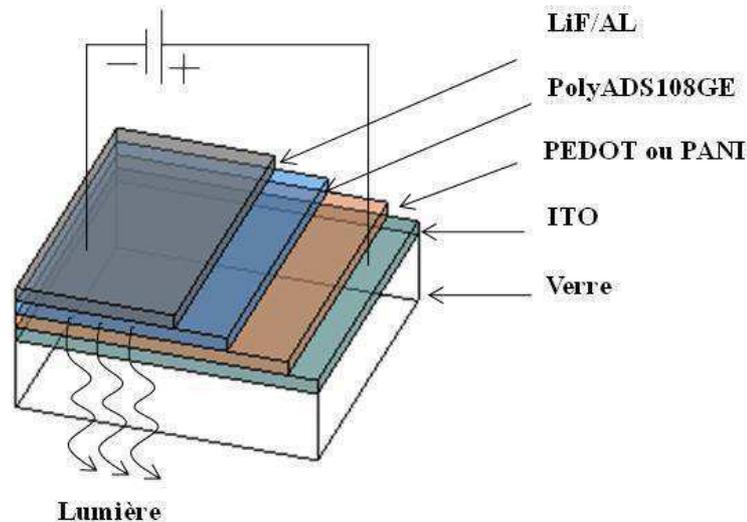


Figure 2-3 : Structure schématique d'une PLED fabriquée au laboratoire

On peut décrire le phénomène de l'électroluminescence dans les OLEDs décrites précédemment en 4 étapes successives représentées par la Figure 2-4:

- 1- l'injection des trous dans la bande HOMO et des électrons dans la bande LUMO de la couche organique ;
- 2- le transport des charges jusqu'à leur zone de recombinaison sous l'effet du champ électrique induit par la structure;
- 3- la formation des excitons (paire électron-trou) ;

4- la recombinaison et émission de la lumière de l'état excité par électroluminescence.

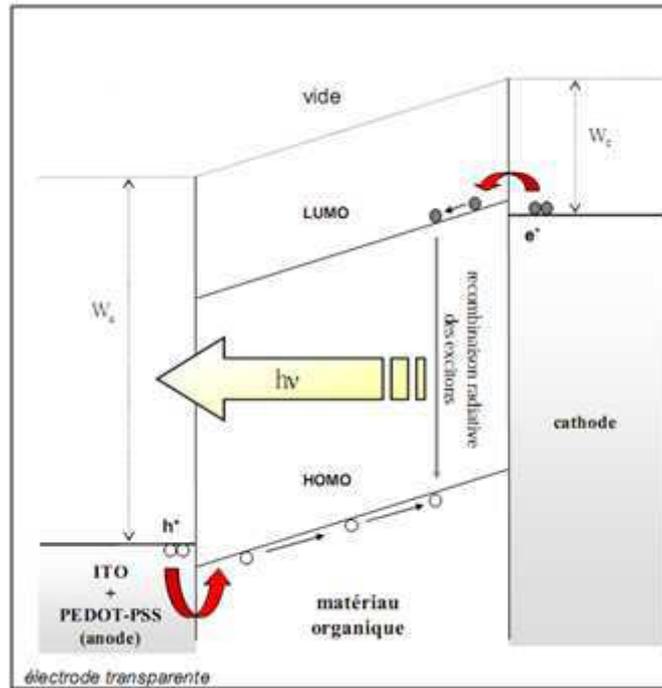


Figure 2-4 : Phénomène mis en jeu dans le processus de l'électroluminescence à base de matériau fluorescent

Ce sont ces différentes étapes qui vont être successivement détaillées par la suite.

2.1.3 L'injection des porteurs de charges

2.1.3.1 Le rôle de l'interface dans l'injection des charges

La première étape de l'électroluminescence consiste à l'injection des porteurs de charges qui est un problème essentiel. En effet, l'obtention d'un bon rendement passe par l'injection équilibrée des deux types de porteurs, sans quoi les porteurs majoritaires n'auront que peu de chances de se recombiner et produiront essentiellement de la chaleur par effet joule. Pour injecter efficacement les porteurs, il faut minimiser la barrière énergétique aux interfaces électrode- couche organique. En particulier, le travail de sortie de l'anode et de la cathode doivent respectivement être proches des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique.

Par ailleurs, lors de l'évaporation des couches organiques sur les métaux il y a création d'une couche dipolaire à l'interface métal-organique. Plusieurs mécanismes ont été cités pour l'expliquer : transfert de charges à travers l'interface, réaction chimique à l'interface, ainsi que d'autres types de réarrangement de charges⁴⁵. Par conséquent, on a une déviation du niveau du vide qui traduit la formation du dipôle à l'interface noté Δ ⁴⁶⁻⁴⁹. Lorsque $\Delta=0$, on a une continuité du niveau du vide telle qu'il est illustré par la Figure 2-5. En revanche, la Figure 2-6 montre l'influence de la déviation du

vide sur la grandeur des barrières énergétiques. En d'autres termes, on remarque l'existence d'une chute de potentiel brutale à travers la couche dipolaire, engendrant un décalage Δ du niveau du vide à l'interface.

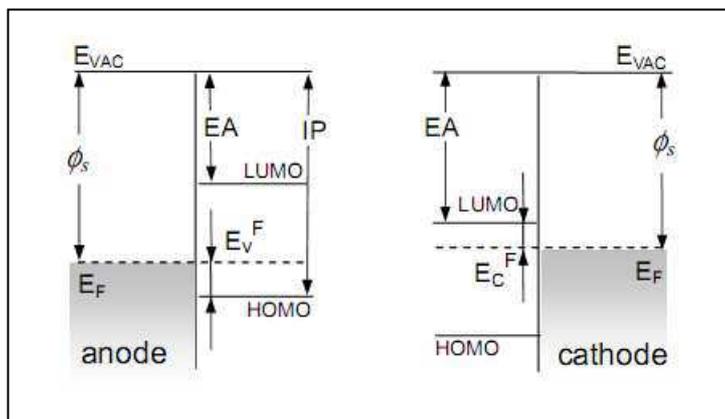


Figure 2-5 : Image schématique qui montre l'alignement des niveaux énergétiques à l'interface de l'électrode et du matériau organique. Dans ce cas $\Delta=0$

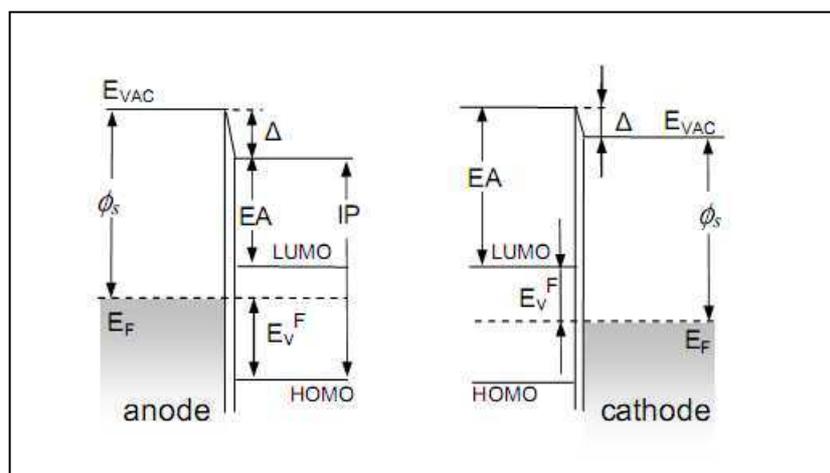


Figure 2-6 : Image schématique qui montre l'alignement des niveaux énergétiques à l'interface de l'électrode du matériau organique

Dans certains cas, même si le travail de sortie du substrat ϕ_s est égal à celui du potentiel d'ionisation (IP) ou l'affinité électronique (EA) du matériau organique, il y aura une barrière à surmonter à l'interface. L'existence de cette dernière a un impact sur les caractéristiques des dispositifs. En effet, un effet dipolaire important entraîne une faible injection des charges à des tensions données. De la sorte, la tension appliquée doit être plus élevée pour avoir la luminescence souhaitée.

Suivant la nature de la jonction matériau organique-métal et la hauteur de la barrière à l'interface, divers mécanismes sont responsables de l'injection de charges au sein du matériau organique:

- l'injection peut se faire par effet thermoélectronique (appelé aussi thermo-ionique), c'est-à-dire qu'une excitation thermique propulse les porteurs au dessus de la barrière de potentiel d'interface dans les bandes LUMO et HOMO du matériau;

- l'injection peut se faire par émission de champ (émission Schottky) avec le passage dans les bandes LUMO et HOMO du matériau suite à la diminution de la barrière de potentiel d'interface par l'application d'un champ électrique faible;

- l'injection peut aussi être réalisée par effet tunnel avec le passage des porteurs de charge directement à travers la barrière de potentiel pour rejoindre des niveaux polaroniques.

2.1.3.2 Le choix des électrodes

Dans cette partie, nous aborderons les différents types d'électrodes utilisées pour les OLEDs en détaillant plus ce qui a été fait du côté de l'anode. Car l'objectif de cette thèse consiste à modifier la nature de l'anode pour trouver un composé qui pourrait substituer ou trouver un équivalent du PEDOT généralement utilisé dans les OLEDs afin d'améliorer le rendement des dispositifs.

• L'anode

L'efficacité d'injection des charges à partir des électrodes influence fortement la tension de fonctionnement et l'efficacité de luminance. Par conséquent, le choix des électrodes doit se faire de façon à réduire les barrières d'injection de charges pour diminuer la tension à appliquer aux bornes du dispositif.

Le matériau d'anode le plus utilisé est l'ITO, Oxyde d'Indium et d'Etain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) qui possède la particularité d'être très transparent ($> 80\%$ entre 400-800 nm). Il a une résistance comprise entre 10-20 Ω/\square appropriée pour son utilisation dans les PLEDs et il possède un travail de sortie élevé ($\phi_{\text{ITO}} = 4.5-5.3$ eV) proche de la HOMO des polymères conjugués. Toutefois, une migration de l'indium ou d'oxygène de cet oxyde est possible au sein du dispositif, ce qui cause sa détérioration^{50,51}. De plus, sa surface est souvent rugueuse et inhomogène. Ces effets peuvent être atténués par l'utilisation de polymères conducteurs comme le PEDOT/PSS [poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate)]⁵², la PANI^{53,54} ou le polypyrrole⁵⁵ qui ont été utilisés comme couche "tampon" entre l'anode et la couche active. Ces matériaux sont également utilisés comme injecteur de trous (HIL). En effet ils possèdent en général un travail de sortie un peu plus élevé que l'ITO (5.1 eV pour le PEDOT)^{43,56} permettant de diminuer la barrière énergétique à l'injection des trous. Par conséquent le rendement est amélioré en facilitant l'injection des trous⁵⁰.

Le matériau d'injection de trous le plus utilisé est le PEDOT/PSS. Il présente plusieurs avantages, comme son travail de sortie élevé⁵⁷, sa transparence et son effet potentiel d'écran à l'oxygène qui peut diffuser de l'anode au sein du dispositif⁵⁸. En revanche, il est très acide, à cause du contre-ion poly

(styrène sulfonate) (PSS). Par conséquent, il peut y avoir détérioration de l'anode et introduction de l'indium dans le dispositif d'où sa dégradation. Récemment, l'équipe de Crispin et al⁵⁹ a montré que l'utilisation du PEDOT comme HIL dans les OLEDs peut être l'une des raisons de leur défaillance. Enfin le PEDOT est sensible à l'UV⁶⁰ ce qui justifie les recherches menées pour l'amélioration de ses caractéristiques ou pour trouver un autre polymère plus approprié.

La PANI est apparue comme un très bon candidat, vu sa transparence, sa stabilité chimique, sa facilité de synthèse et sa conductivité relativement élevée.

Le groupe de Gustafsson et al^{61,62} ont été les premiers à démontrer que la PANI déposée sur du verre ou sur un substrat « plastique », améliore l'efficacité de l'anode pour les PLEDs. Ils ont fabriqué une PLED avec une tension de fonctionnement de 2- 3 V et un rendement quantique de 1 %. La PANI utilisée était très conductrice et transparente dans le visible (Figure 2-7). D'autres groupes ont également confirmé ses observations⁵⁴.

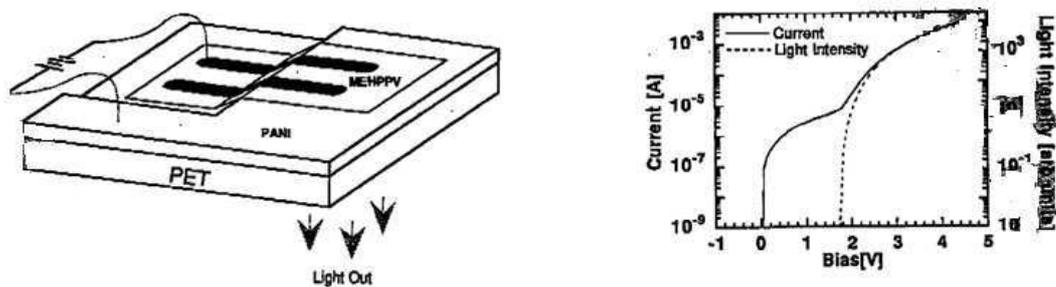


Figure 2-7 : A gauche la structure d'une PLED flexible et à droite les caractéristiques I-V-L de cette PLED selon⁶²

De plus, la PANI, comme le PEDOT/PSS agit comme un écran à l'oxygène⁶³. Elle a aussi pour effet d'aplanir les couches pour éviter les courts circuits et améliorer la durée de vie^{54,63}.

Un effet majeur de la PANI sur les performances des OLEDs est la réduction de la tension de fonctionnement par rapport à l'ITO seul^{53,64,65}. Young et al^{53,64} ont montré par exemple une réduction de 30 à 50 % de celle-ci avec de la PANI-CSA (acide comphorsulfonique) (ou un composite PANI-CSA avec des polymères comme le polyestère) déposé sur l'ITO. Ils ont démontré que les dispositifs élaborés à base de la PANI-ITO comme anode exhibent des meilleures performances que ceux conçus à base d'ITO seulement (Figure 2-8 et Figure 2-9).

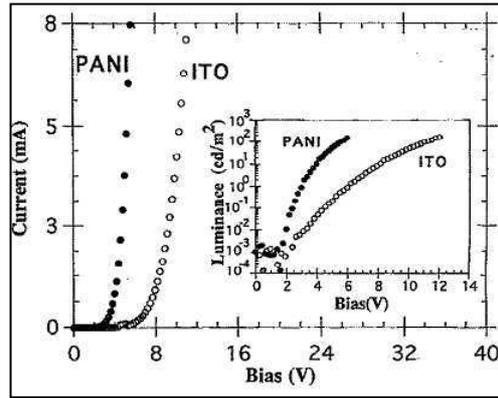


Figure 2-8 : Caractéristiques I-V-L des dispositifs ITO/MEH-PPV/Ca et ITO/PANI/MEH-PPV/Ca⁵³

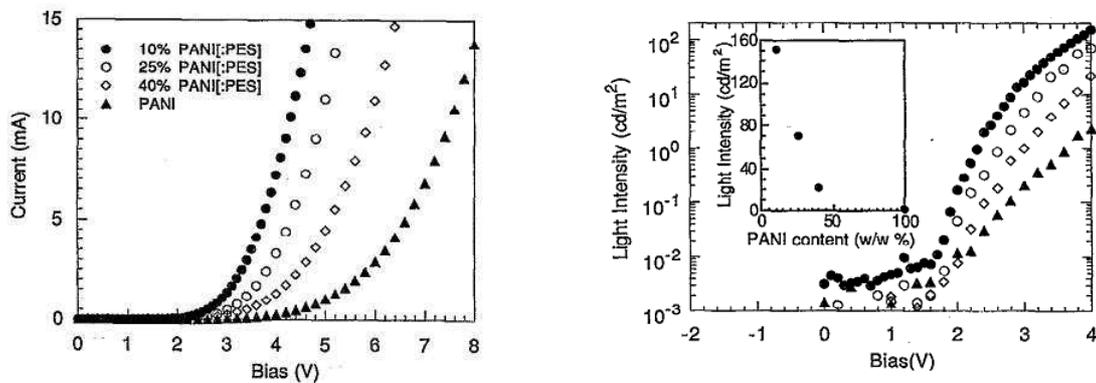


Figure 2-9 : Caractéristiques I-V et L-V des dispositifs ITO/PANI/MEH-PPV/Ca avec différentes concentrations de la PANI-CSA dans le mélange avec PANI : PES⁶⁴

De bonnes durées de vie ont également été obtenues avec de la PANI comme dans les travaux de Yu et al⁶⁶ qui ont décrit la réalisation d'une PLED comprenant de la PANI comme HIL ayant une durée de vie de 2000 h à 35 mA/cm² (condition du courant constant).

La nature du dopant (petite molécule ou polymère) a également une grande importance. L'équipe de Karg et al⁵⁴, a montré que la PANI dopée avec un polymère (le PSS (polystyrene sulfonic acid)) entraîne une meilleure planéité des couches, ce qui évite les courts circuits et augmente la durée de vie des dispositifs tout en améliorant la luminescence et l'efficacité des PLEDs. Les travaux de Carter et al⁶³ ont également démontré que la PANI dopée avec des polymères [PSS et polyacrylamidopropane sulfonic acid (PAPSA)] conduit à de meilleures performances que la PANI dopée avec des petites molécules (acide acrylamidopropane sulfonique APS), ceci indépendamment du solvant, de la conductivité et de la nature du polymère conducteur (les résultats ont été aussi bons avec le PEDOT). Le Tableau 2-1 résume les résultats obtenus avec les différents polymères utilisés comme HIL par Carter et al⁶³.

Dopant-polymer/ solvent ^b	$\sigma(\Omega\text{cm})^{-1}$	%QE at 7 V	L (cd/m ²) at 7 V fresh	L (cd/m ²) 200 h at 7 V
PSS-PAni/H ₂ O	0.1	1.4	4000	30 w/ITO ^c
PSS-PAni/NMP	0.1	1.0	1500	
PAPS-PAni/H ₂ O	discontinuous	1.1	1200	
APS-PAni/FA	100	0.4	3000	
CSA-PAni/FA	200	0.3	1000 w/Au 1800	50 w/Au
PSS-PEDT/H ₂ O	2	1.3	4000 w/ITO 300 w/Au 180 none	30 w/ITO 35 w/Au 60 none

^aAll error bars are $\pm 20\%$ of value. With ITO underlayer unless otherwise noted.

^bPSS=polystyrenesulfonic acid, PAPS=polyacrylamidopropanesulfonic acid, APS=acrylamidopropanesulfonic acid, CSA=camphor sulfonic acid, NMP=*n*-methyl pyrrolidinone, FA=fluorinated alcohol.

^cw/TTO=with ITO, w/Au=with thin Au stripes, non=polymer anode only.

Tableau 2-1 : Performances des PLEDs avec différents anodes polymères (100 nm MEH-PPV) selon la référence⁶³

Dans le groupe de Monkman et al⁶⁷ il a même été montré que des PLEDs à base de la PANI-PSS, dépassent les performances de celles élaborées avec du PEDOT/PSS comme anode (Tableau 2-2).

HTL	HTL Thickness [nm]	Abs EQE [%]	Relative to PEDOT:PSS Standard
PEDOT:PSS with MEH-PPV	30	0.4231	-
with MeL-PPP		0.1492	-
PANI:CSA (45%)	0.2 wt.-%	35	0.2573
	0.3 wt.-%	35	0.2377
	0.5 wt.-%	70	0.2623
	1 wt.-%	140	0.2500
PANI:CSA (60%)	0.2 wt.-%	35	0.2717
	0.3 wt.-%	35	0.2813
	0.5 wt.-%	70	0.1190
	1 wt.-%	140	0.0800
PANI:AMPSA (60%)	0.2 wt.-%	30	0.1709
	0.3 wt.-%	30	0.2118
	0.5 wt.-%	60	0.1522
	1 wt.-%	180	0.1051
PANI:PSSA (1:1)	5.0 wt.-%	25	0.5468
with MeL-PPP Active Layer			0.0190
PANI:PSSA (1:2)	5.0 wt.-%	25	0.4457
with MeL-PPP Active Layer			0.0124
PANI:PSSA (1:5)	5.0 wt.-%	25	0.6362
with MeL-PPP Active Layer			0.0168
PANI:PSSA (1:10)	5.0 wt.-%	25	0.4657
with MeL-PPP Active Layer			0.0516

Tableau 2-2 : Performances de toutes les PLEDs utilisées selon la référence⁶⁷

Dernièrement Jang et ses collaborateurs ont montré qu'un film de PANI-PSS déposé sur ITO a une faible rugosité, un travail de sortie élevé et une transparence améliorée par rapport au PEDOT-PSS⁶⁸ (Figure 2-10).

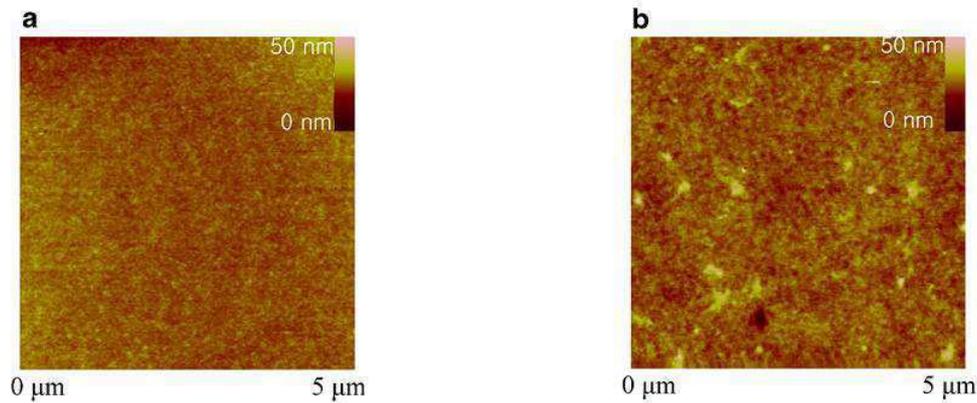


Figure 2-10: Image AFM de la PANI-PSS (a) et (b) PEDOT-PSS sur ITO ⁶⁸

D'après la (Figure 2-11) la tension de seuil de l'OLED utilisant PANI-PSS est réduite de 40 % comparée à l'ITO seul et de 15 % par rapport au PEDOT-PSS. La luminance des dispositifs à base de PANI-PSS augmente de 30 % et 150 % par rapport à ceux à base de PEDOT-PSS et d'ITO seul respectivement. Il a été rapporté par Chen et ses collaborateurs qu'une faible rugosité permet d'augmenter les performances, car plus la surface est plane, plus les trous vont migrer facilement à partir de l'interface ITO/HIL ⁶⁹ (Figure 2-11).

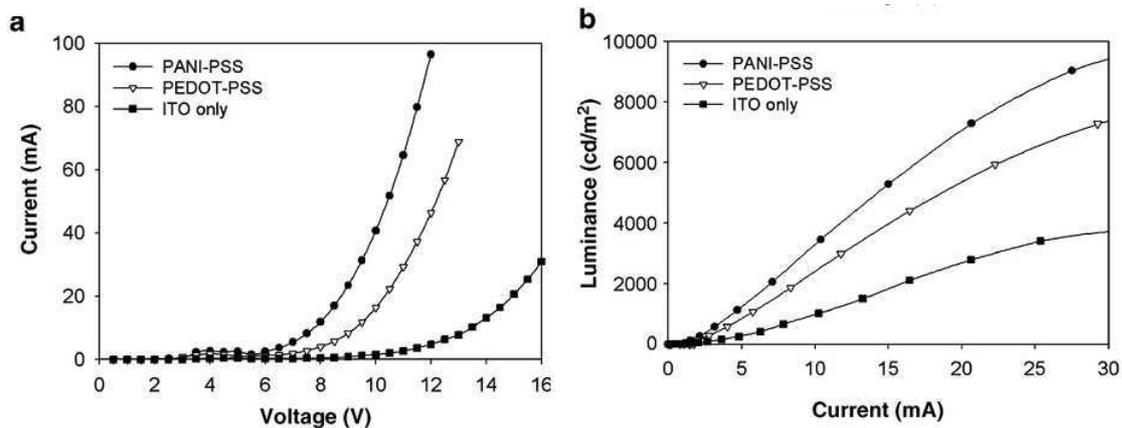


Figure 2-11 : Caractéristiques (a) I-V et (b) L-I de l'OLED ayant PANI-PSS, PEDOT-PSS et l'ITO seul comme HIL

D'autres types de polymères que le PSS ont été également utilisés comme dopants. Récemment, Tengstedt et al⁵⁸ ont montré qu'une polyaniline dopée au poly(acrylamido-2-méthyl-1-propansulfonic acid) et mélangée avec du poly(acrylamide) présente une efficacité de 8 Cd/A, similaire au dispositif à base du PEDOT. Toutefois la tension de fonctionnement de la PANI était un peu plus grande, à cause du poly(acrylamide) qui migre à la surface du film (PANI/ poly(acrylamido-2-méthyl-1-propansulfonic acid)/ poly(acrylamide)).

Quant à J.R. Posderfer et ses collaborateurs⁷⁰, ils ont démontré la nécessité d'un minimum de conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm et un optimum pour le travail de sortie de la PANI dopée au PSS utilisée comme HIL dans les PLEDs.

D'après la Figure 2-12 la conductivité ne peut être le seul facteur responsable de dispositifs ayant de bonnes performances, car le travail de sortie a une influence similaire. Sinon en fonction de l'épaisseur de la HIL l'efficacité de la PLED diminue et la tension de fonctionnement augmente.

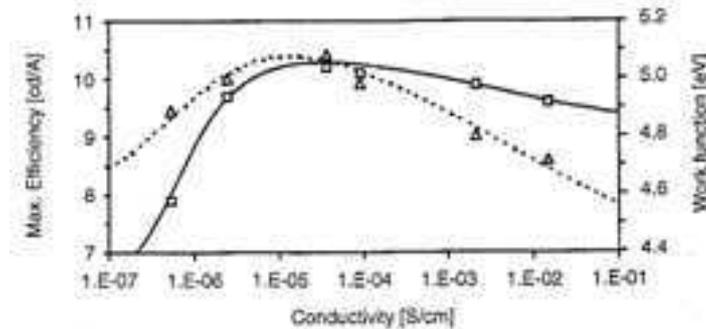


Figure 2-12 : Dépendance de l'efficacité (Δ) et du travail de sortie (□) en fonction de la conductivité⁷⁰

La SPANI (sulfonated polyaniline) est un polymère conducteur auto-dopé, c'est pourquoi il n'est pas nécessaire de la doper avec des matériaux dopants. La synthèse du SPANI ainsi que ses propriétés électriques ont été décrites par plusieurs groupes⁷¹⁻⁷³. Onda et Yoshino ont démontré la possibilité d'utilisation de la SPANI comme anode dans les PLEDs⁷⁴. La SPANI permet d'avoir un contact ohmique avec différents métaux (Al, Cu, et Au). D'où son utilisation comme HIL par Roman et ses collaborateurs⁷⁵. Les performances obtenues par la SPANI (sulfonated polyaniline) comme couche transporteuse de trous pour les PLEDs sont comparables à celles obtenues par le PEDOT utilisé comme anode⁷⁶. Adriano et ses collaborateurs ont aussi utilisé la SPANI comme couche transporteuse de trous, l'efficacité obtenue était de 0,79 Cd/A à 14,5 mA/cm²⁷⁷.

Récemment, le groupe de Huh et al⁷⁸ a pu utiliser un nouveau copolymère de polyaniline greffée auto dopée avec du PSS (Figure 2-13). Les caractéristiques I-V-L étaient très similaires à celles obtenues avec le PEDOT. L'utilisation de PSS a montré de meilleures performances (Figure 2-14).

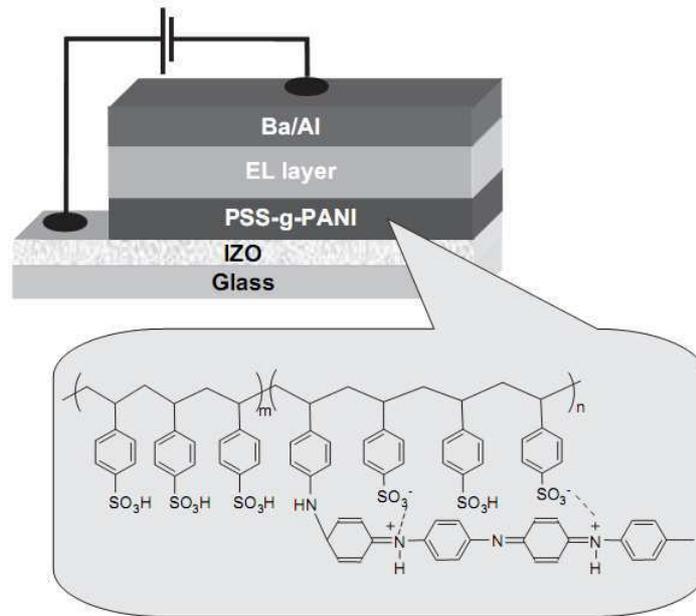


Figure 2-13 : Structure chimique du PSS-g-PANI et structure d'une PLED à base du PSS-g-PANI comme HIL⁷⁸

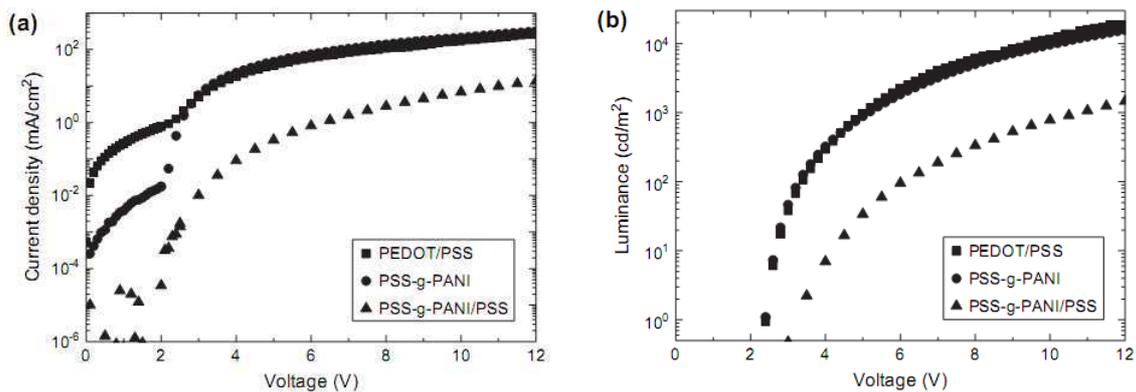


Figure 2-14 : Caractéristiques I-V-L d'une PLED utilisant PEDOT/PSS, PSS-g-PANI et PSS-g-PANI/PSS comme HIL (a) : densité de courant et (b) : luminance en fonction de la tension⁷⁸

Santos et al ont étudié une PLED constituée de couches alternées de polyaniline et de Ni-tetrasulfonated phthalocyanine (PANI/Ni-Ts-PC) utilisées comme HIL dans les PLEDs. Les résultats ont montré que le film de PANI/Ni-Ts-PC réduit la résistance de contact entre ITO/MEH-PPV, ce qui justifie son utilisation comme HIL dans les PLEDs⁷⁹.

• Cathode

La cathode doit avoir un faible travail de sortie afin de minimiser la barrière à l'injection des électrons. Le calcium ayant un travail de sortie de 2,9 eV reste la cathode métallique la plus utilisée.

Elle permet de réaliser des dispositifs ayant les meilleures durées de vie. En revanche, étant donnée la forte réactivité du Ca elle doit toujours être encapsulée pour être protégée de l'air.

On peut aussi insérer une couche fine de LiF (~ 1 nm) entre la couche active et l'Al. Elle facilite l'injection des électrons, car le LiF permet d'aligner le niveau de Fermi de l'Al avec la LUMO de la couche active (par exemple Alq₃). La dissociation du LiF libère des atomes de lithium, ce qui permet de doper la couche active⁸⁰ et améliore considérablement les performances des OLEDs. L'influence des travaux de sortie de différents métaux allant de 2,63 à 4,7 eV a été montrée par Stossel et al⁸¹. Ils ont confirmé que la luminance du dispositif diminue quand le travail de sortie de la cathode augmente (Figure 2-15 et Tableau 2-3).

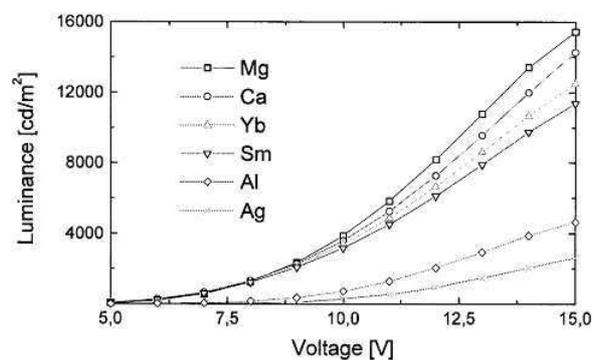


Figure 2-15 : Caractéristiques I-V de dispositifs utilisant différentes cathodes métalliques⁸¹

Element	Work function /eV
Yb	2.63
Sm	2.73
Li	2.95
Ca	3.00
Mg	3.70
Al	4.30
Ag	4.32
Zn	4.47
Cu	4.70

Tableau 2-3 : Travail de sortie des différentes cathodes utilisées dans la référence⁸¹

2.1.3.3 Transport de charge

Nous avons présenté dans le paragraphe 2.1.3.1 l'injection des porteurs de charges. Si les contacts entre les semi-conducteurs et les électrodes sont ohmiques ou quasi ohmiques, le courant traversant les diodes électroluminescentes n'est plus limité par l'injection, mais par le transport des porteurs de charges (défaut de charge localisés : polarons ou bipolarons) dans les polymères conjugués. Le déplacement est réalisé selon différents mécanismes comme par exemple des sauts (hopping) entre

états électroniques localisés sur les molécules, ou sur les chaînes de molécules dans le cas des polymères⁸².

Plusieurs cas peuvent être envisagés selon la nature de la diode :

- **Structure à couche simple**

Dans ce type de structure (Figure 2-16), une seule couche organique du matériau émetteur est placée entre la cathode et l'anode. Le transport des trous et des électrons n'est pas équilibré à cause de leurs différences de mobilité. Cette particularité détermine la région où aura lieu le phénomène de recombinaison. La concentration des porteurs de charge ainsi que leur mobilité sont deux paramètres importants à prendre en considération lors du transport.

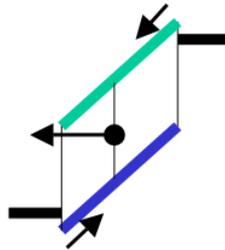


Figure 2-16 : Structure à couche simple

Le phénomène de recombinaison se produit au voisinage de l'interface de l'injection des porteurs lents. Pour éviter la recombinaison avec les nombreux défauts de l'interface, il faudrait faire en sorte que la recombinaison se produise à une distance suffisante de cette interface.

Dans le cas des molécules organiques, il y a un faible recouvrement des orbitales moléculaires d'où la production de bandes permises très étroites. Par conséquent, les porteurs de charges présentent des faibles mobilités. Dans ce cas là, la théorie du transport dans les isolants peut être appliquée. De la sorte, le courant est limité non pas par des électrodes, mais par le volume du matériau organique. Deux théories ont été décrites pour le transport dans les isolants à savoir le SCL ("Space Charged Limited" current) et TCL ("Trap Charge Limited" current). Une charge d'espace est une accumulation de charges due à l'injection de ces dernières lors de leur mise en contact avec le métal ou générée par l'absorption des photons, et qui ne s'évacuent pas rapidement sous l'effet de champ interne en raison de leur mobilité réduite dans le matériau. Il y a création d'un champ par cette charge d'espace, champ qui augmente le temps de transit des charges entre les électrodes du dispositif. C'est le courant limité par la charge d'espace (SCL). Cette loi est relative à un milieu exempt de piège, sinon la mobilité diminue. De la sorte, en l'absence de piège et pour un champ électrique important la densité de courant limité par la charge d'espace sans piège ou en présence de niveaux de pièges peu profonds, situés au dessus du niveau de Fermi du semi-conducteur, est donnée par l'équation de Mott- Gurney⁸³:

$$J_{\text{sclc}} = \frac{9}{8} \cdot \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot V^2$$

V est la tension appliquée, μ est la mobilité des porteurs, L et ϵ sont respectivement, l'épaisseur et la constante diélectrique relative de la couche du matériau et ϵ_0 est la permittivité du vide.

En présence de niveaux de pièges discrets profonds, la densité de courant varie selon une loi SCLC avec piège de la forme :

$$J_{\text{SCLC(P)}} = \frac{9}{8} \cdot \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot \theta \cdot V^2$$

$$\theta = n / (n + n_t)$$

n est la densité de porteurs libérés générés dans le volume de l'échantillon. n_t est la densité de charges piégées.

Quand la densité des porteurs générés thermiquement est supérieure à la densité des porteurs injectés et piégés dans le dispositif, la conduction ohmique est alors prépondérante. La conduction s'exprime alors comme suit :

$$J_{\Omega} = e \cdot n \cdot \mu \cdot \frac{V}{L}$$

Pour une distribution exponentielle de pièges, la mobilité des porteurs est indépendante du champ électrique⁸⁴. Lorsque le champ électrique augmente, le niveau de Fermi se déplace vers le bas de la bande de conduction, remplissant au fur et à mesure les pièges. Le nombre de pièges vides se réduit progressivement et les nouvelles charges injectées se répartissent de plus en plus vers les états libres. La mobilité effective croît avec V selon une loi en puissance élevée (V^{m+1}), m étant caractéristique de la profondeur moyenne des niveaux pièges E_t ($E_t = kT_t = kmT$) (K la constante de Boltzmann et T la température absolue). On obtient une loi dite loi du courant limité par les pièges (TCL) de la forme :

$$J_{\text{TCLC}} \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}$$

Une fois que tous les pièges sont remplis, alors le courant suit la loi SCLC sans piège.

Pour palier au problème de différences de mobilités entre les trous et les électrons, une solution consiste à réaliser des diodes bi et multicouches possédant des couches permettant d'éviter les recombinaisons au niveau des interfaces métal/matériau organique. En outre, elles favorisent l'accumulation en volume des porteurs.

- **Structure bi- couche :**

Un meilleur équilibre peut s'obtenir en utilisant deux couches organiques, l'une optimisée pour l'injection et le transport des trous avec l'anode et l'autre optimisée pour l'injection et le transport des électrons avec la cathode (Figure 2-17). Ainsi, il y a une amélioration du transport et de l'injection des porteurs de charges en accumulant les charges à l'interface de deux couches organiques actives. Les

charges de signes opposés sont bloquées à l'interface entre les deux couches organiques. La recombinaison et la formation de l'exciton intervient dans le matériau possédant le plus faible gap d'énergie.

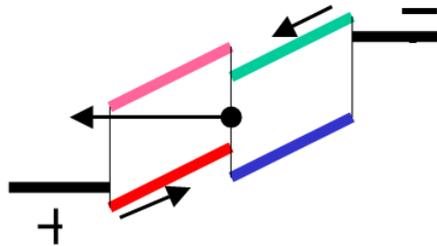


Figure 2-17 : Structure bi-couche

- **Structure multicouche**

Une autre amélioration consiste à introduire un matériau spécialement choisi pour l'efficacité de sa luminescence. D'où la possibilité d'une optimisation séparée entre les trois matériaux organiques pour le transport de trous, transport des électrons et pour la luminescence (Figure 2-18). Cette structure peut améliorer non seulement les performances d'émission, mais aussi la durée de vie.

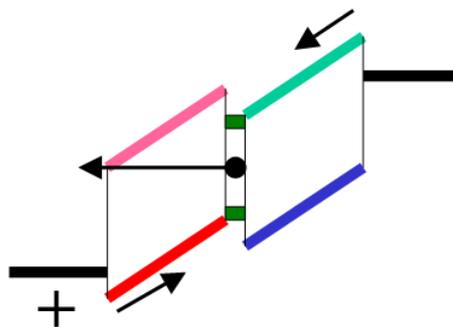


Figure 2-18 : Structure multicouche

2.1.4 Création et désexcitation radiative de l'exciton

Après l'injection de charges, les porteurs de charges opposés se rencontrent au sein du matériau pour former un exciton. Ce dernier influence fortement l'électroluminescence, c'est sa désexcitation qui est responsable d'une émission radiative ou non radiative.

Durant l'excitation électrique, un seul exciton singulet est créé pour trois excitons triplet. La différence capitale entre ces deux excitons, c'est que le singulet possédant un spin nul peut se relaxer de façon radiative vers l'état fondamental. Par contre, le triplet possédant un spin égal à 1 se relaxe de façon non radiative uniquement. Donc 75 % des paires électrons- trous, correspondant aux excitons

triplets, se recombinent non radiativement. Le rendement interne d'une OLED fluorescente est alors limité à 25 %. Cependant, plusieurs recherches ont montré que le nombre de singulets ne peut excéder le nombre de triplets et qu'en conséquence le processus de recombinaison est une fonction de spin. Par ailleurs, il a été constaté que ce rapport est très peu dépendant de l'épaisseur des couches, du champ électrique et de la température mais qu'il est plus important pour les OLEDs à base de polymères que pour de petites molécules^{85,86}.

2.1.5 Molécules utilisées pour les structures multicouches

Une OLED à hétérojonction multiple peut être constituée de plusieurs semi-conducteurs organiques qui se subdivisent en plusieurs catégories selon leur fonction, ceci permet d'atteindre des rendements assez élevés pour leur application en visualisation ou en éclairage. Ce qui n'est pas le cas pour des structures simples d'OLEDs. Ainsi les principales couches utilisées dans les OLEDs à hétérojonction multiples sont retracées ci-dessous et les principales molécules sont présentées en Figure 2-20.

Matériaux injecteurs de trous (Hole injection layer, **HIL**) : Ils permettent de réduire la barrière d'énergie à l'interface avec l'ITO. Plusieurs exemples peuvent être cités : les couches de phtalocyanine de cuivre (CuPc)⁸⁷, le SiO₂⁸⁸. En outre, des HIL dopées avec des accepteurs comme le tetra(fluoro)-tetra(cyano) quinodimethane (F4-TCNQ)⁸⁹ peuvent également être utilisés pour l'injection des trous.

Parmi les polymères les plus utilisés comme HILs et qui sont utilisés dans ce travail il y a le PEDOT-PSS ou la polyaniline qui permettent de réduire les probabilités de court-circuit et diminuent la tension de fonctionnement comme indiqué dans un chapitre précédent⁹⁰.

Matériaux transporteurs de trous (Hole Transport Layer, **HTL**) : Ils ont un niveau HOMO proche du travail de sortie de l'anode et une mobilité élevée de charges. Par conséquent, l'injection des trous dans le matériau électroluminescent est plus aisée. Les plus connus de ces matériaux sont le NPB (4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phénylamino]biphényl) et le TPD (N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine).

Matériaux transporteurs d'électrons (Electron Transport Layers **ETLs**) : Ils sont utilisés pour améliorer le transport des électrons et très souvent comme des couches actives. C'est le cas du tris-hydroxy quinoline aluminium (Alq₃). C'est l'un des matériaux les plus utilisés dans le contexte des OLEDs, car il possède plusieurs avantages comme sa stabilité thermique, la facilité de synthèse et une fluorescence verte efficace.

Matériaux bloqueurs de trous (Hole Blocking Layers, **HBLs**) : Ils ont un niveau LUMO ayant une faible énergie et un niveau HOMO de forte énergie. En l'occurrence, le BCP (2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline)⁹¹. Il y a aussi ce qu'on appelle les bloqueurs des électrons (**EBL**) comme le Irppz⁹².

La Figure 2-19 illustre quelques couches importantes constituant une OLED à hétérojonction multiples.

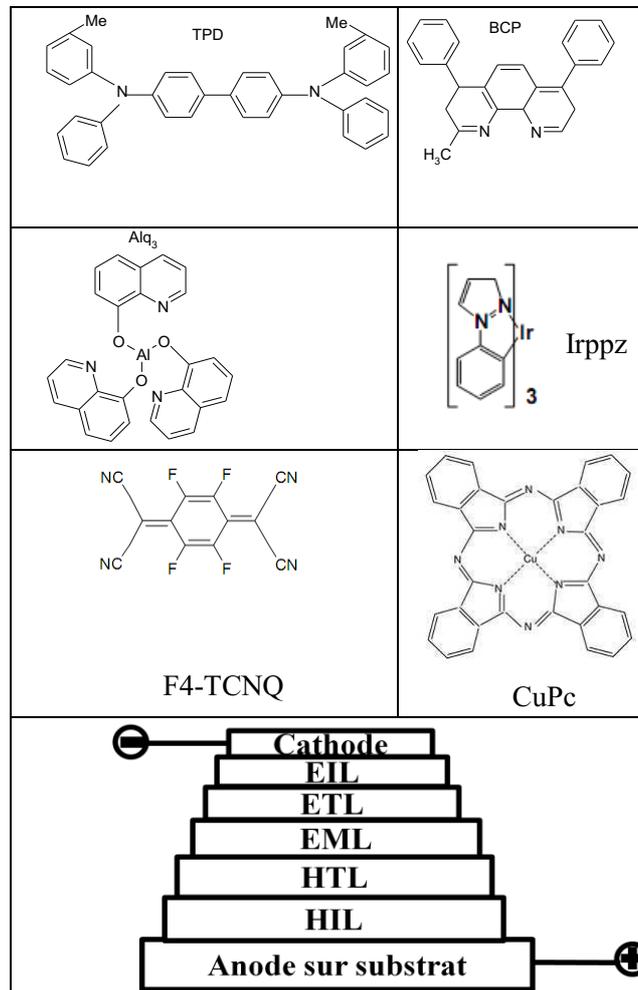


Figure 2-19 : Formule chimique des principales molécules utilisées dans des dispositifs multicouches

Matériau Emetteur de lumière (EML) : Ces matériaux sont soit des molécules de faible masse molaire ou des polymères. Au niveau des petites molécules on peut citer tris-hydroxy quinoline aluminium (Alq₃), et au niveau des polymères les dérivés du poly(para-phenylene vinylène) (PPV), du poly(fluorène) (PFO), du poly(p-phenylène) (PPP) ou du polythiophène (PT).

Utilisation de molécules Phosphorescentes: Comme on a vu dans le paragraphe 2.1.4 en se basant sur les statistiques des spins 75 % des paires électrons-trous, correspondant aux excitons triplets, se recombinent non radiativement. Une astuce pour les exploiter consiste à introduire des espèces permettant la luminescence des états triplets (phosphorescence) utilisé comme "dopant". C'est le cas des molécules phosphorescentes, en l'occurrence, les complexes d'iridium ou de platine⁹³. Les

molécules phosphorescentes offrent de meilleures performances par rapport aux dopants fluorescents surtout pour l'obtention des couleurs rouge et verte.

2.1.6 Dopage des couches organiques

Les couches organiques se dopent selon le même principe que pour les semi-conducteurs inorganiques. Pour les HTL et les ETL le " dopage " améliore respectivement la conductivité des trous et permet de réduire la tension de fonctionnement dans les OLEDs permettant d'atteindre ainsi de meilleures performances. Les structures qui offrent les meilleures performances sont dites de types PIN, formée de deux couches de transport fortement dopées, et une couche émissive. Le rendement actuel le plus élevé est de 120 Lm/W à 1000 Cd/m² réalisé par des OLEDs PIN vertes phosphorescentes⁹⁴

2.1.7 Les rendements

L'efficacité lumineuse d'une OLED peut être définie par le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de charges injectées. En général, trois types de rendements sont utilisés pour définir la diode : le rendement quantique externe η_{ext} , l'efficacité lumineuse L_e en Cd/A et le rendement lumineux R_e en Lm/W. Dans ce travail, nous avons mesuré L_e et R_e , la configuration de notre système de mesure ne nous permet pas de calculer η_{ext} .

Rendement quantique externe η_{ext}

Il correspond au rapport du nombre de photons sortant du dispositif sur le nombre de charges injectées:

$$\eta_{ext} = \eta_r \cdot \gamma \cdot \eta_s \cdot \phi_{pl}$$

η_r : Probabilité que les charges se recombinent en émettant un photon ; elle est généralement égale à 1.

η_s : Fraction de photons quittant les dispositifs. Il y a toujours des pertes de lumière (80 %) par des absorptions internes ou par des guides d'onde des différentes couches d'indices optiques différents.

ϕ_{pl} : Rendement quantique d'émission de fluorescence. Il doit être considéré à l'état solide car il peut être très différent en solution et n'est donc plus pertinent.

γ : C'est la probabilité de recombinaisons radiatives de l'état singulet, seul état qui entre en jeu dans les matériaux fluorescents $\gamma = 25 \%$

Efficacité lumineuse **Le (Cd/A)** :

$$Le = (L \times S) / I$$

Avec S la surface active de la diode en m², L est la luminance en Cd/m² et I le courant traversant la diode en A.

Cette efficacité est le rapport de l'intensité lumineuse émise au nombre de charges injectées. Il est directement calculable à partir des courbes intensité-tension (I-V) et luminance- tension (L-V).

Rendement lumineux **Re (Lm/W)** :

$$Re = L \times \pi \times S / (V \times I)$$

Avec S la surface active de la diode en m², L : la luminance en Cd/m², V la tension appliquée en V et I le courant traversant la diode en A.

Ce rendement est le rapport entre le flux lumineux sortant et la puissance électrique appliquée au dispositif.

Pour conclure cette partie bibliographique sur les OLEDs, on peut, de façon simple, schématiser le phénomène d'électroluminescence par la Figure 2-20.

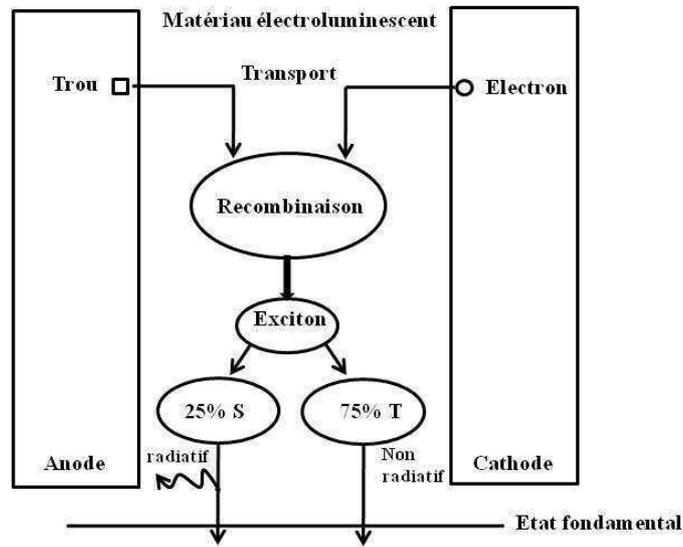


Figure 2-20 : Représentation schématique simplifiée du processus de l'électroluminescence

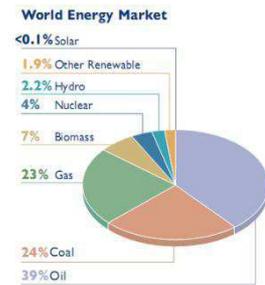
Après ces différents rappels concernant les OLEDs, nous allons maintenant aborder la partie concernant les cellules solaires organiques (OPVCs).

2.2 Les cellules photovoltaïques organiques

2.2.1 Motivation et historique sur les OPVCs

2.2.1.1 Motivation

La consommation mondiale d'énergie croît exponentiellement en parallèle avec le développement des technologies. Actuellement, la production d'énergie provient majoritairement des combustibles fossiles (86 % : charbon, pétrole et gaz), des énergies renouvelables (2 %) et de l'énergie nucléaire (4 %) (konarka figure ci-contre).



Les ressources fossiles sont principalement responsables de la production du CO₂ et des composées sulfuriques comme le SO₂. Alors que le premier correspond à une des causes de l'effet de serre entraînant le réchauffement de la planète et l'augmentation du niveau de mer, le deuxième provoque des pluies acides qui nuisent à l'environnement.

En plus des conséquences environnementales nuisibles, des combustibles fossiles, les ressources terrestres en pétrole, charbon et gaz naturel sont limitées. Elles s'épuiseront tôt ou tard. Des estimations ont suggéré la diminution des niveaux de production du pétrole et du gaz naturel d'ici 20 ans⁹⁵. D'où la nécessité de chercher de nouvelles énergies qui n'entraînent pas l'épuisement des ressources terrestres.

2.2.1.2 Les énergies renouvelables

Le terme "ressource d'énergie renouvelable" peut être utilisé lorsqu'une ressource énergétique se régénère naturellement à une vitesse au moins égale à celle de son utilisation. Par exemple, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux et l'énergie solaire. L'énergie fournie par le soleil peut être utilisée dans le chauffage de l'eau ou par une conversion directe en énergie électrique par des dispositifs photovoltaïques. L'utilisation des cellules photovoltaïques pour l'obtention de cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable. Une étude de l'agence internationale de l'énergie (IEA) a montré qu'en intégrant des panneaux photovoltaïques à 40 % de la surface des toitures et à 15 % de celles des façades, des pays comme l'Australie, l'Espagne, ou les Etats-Unis pourraient produire 50 à 60 % de leur électricité⁹⁶.

2.2.1.3 Historique

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes de platine recouvertes par du bromure d'argent ou du chlorure d'argent immergées dans une solution électrolytique lorsque celle-ci étaient exposées à la lumière naturelle. De manière plus rigoureuse il s'agit là d'un effet photo-électrochimique⁹⁷. Dès les années 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tel que le sélénium. En travaillant sur ce même matériau, Smith et Adam firent respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en 1873 et 1876^{98,99}. L'anthracène fut le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée par Pochettino¹⁰⁰ en 1906 et Volmer¹⁰¹ en 1913. Au début des années 60, il y a eu la découverte des propriétés semi-conductrices de certains colorants, comme le bleu de méthylène¹⁰². Plus tard, le potentiel photovoltaïque de ces colorants a été mis en évidence¹⁰³.

D'autres molécules biologiques comme la chlorophylle, le carotène ainsi que les structures phtalocyanines ont montré un effet photovoltaïque.

En 1954, la toute première cellule à base de silicium monocristallin ayant un rendement de 6 % vit le jour dans les laboratoires de Bell¹⁰⁴. Puis ce rendement a atteint 24 % dans les laboratoires¹⁰⁵. Aujourd'hui, les piles solaires au silicium représentent 99% du marché du photovoltaïque¹⁰⁶ (Figure 2-21).

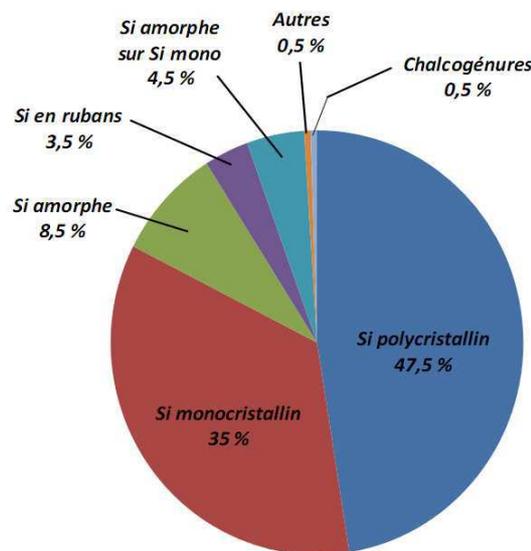


Figure 2-21 : Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque¹⁰⁶

Récemment, des chercheurs de l'institut Fraunhofer des systèmes énergétiques solaires ont atteint un record mondial de 41,1 % en utilisant des cellules solaires photovoltaïques à multi-jonction de

5 mm² de surface et constitué de trois semi-conducteurs de type III-V (GaInP/GaInAs/Ge (Gallium-Indium-Phosphore/Gallium-Indium-Arsenic/Germanium)). D'où la nécessité d'aborder les différentes filières technologiques du photovoltaïque et qui sont les cellules à base de silicium massif (monocristallin, polycristallin, rubans) dite de 'première génération', technologie à base de silicium en couche mince, la filière des dispositifs multijonctions dite de 'troisième génération', les cellules Grätzel et la filière organique.

2.2.1.4 Les filières technologiques du photovoltaïque

2.2.1.4.1 *La filière silicium*

C'est cette filière qui représente la plus grande partie des modules photovoltaïques commercialisés ainsi que celles des couches minces.

Silicium monocristallin : Ce type de silicium est obtenu par deux méthodes appelés Cz (méthode Czochralski) et FZ (Float Zone), permettant d'atteindre des rendements dans les laboratoires d'environ 25 % pour des cellules ayant 4 cm² de surface¹⁰⁷;

silicium polycristallin : ce matériau contient beaucoup d'impureté résiduelle de la matière première de silicium. Par conséquent le coût de production du Si polycristallin est moins cher que pour le Si monocristallin. Le rendement record est de l'ordre de 20 % pour des cellules de 1 cm² ;

silicium amorphe : Il présente plusieurs avantages, en l'occurrence son fonctionnement possible en intérieur sous faible éclairément à l'inverse du Si cristallin, son fort coefficient d'absorption et son plus faible coût de production. Néanmoins, le rendement le plus élevé obtenu est de 9.5 % pour une surface de 1 cm²¹⁰⁷. En outre ses performances diminuent rapidement au cours du temps¹⁰⁸ ;

2.2.1.4.2 *Les cellules couches minces : les chalcogénures*

Elles se divisent en deux grands axes : la filière de Sulfure de Cadmium ou Tellure de Cadmium (CdS-CdTe) et la filière Disélénuure de Cuivre et d'Indium et Disélénuure de Cuivre Indium Gallium (CIS ou CIGS). Dans le premier cas le rendement maximal atteint est 16,7 % pour une surface d'environ 1cm²¹⁰⁸. Ce rendement est très encourageant, toutefois le Cadmium reste un obstacle pour la croissance de cette filière. En ce qui concerne le CIGS rendement maximal obtenu est de 19,4 % pour des cellules ayant une surface de 0.99 cm²¹⁰⁹.

Signalons enfin que selon le PV status report 2008¹¹⁰, il y aurait une augmentation en 2012 de la capacité de productions des PV pouvant atteindre jusqu'à 42,8 GW dont 15 GW peuvent être des couches minces (Figure 2-22).

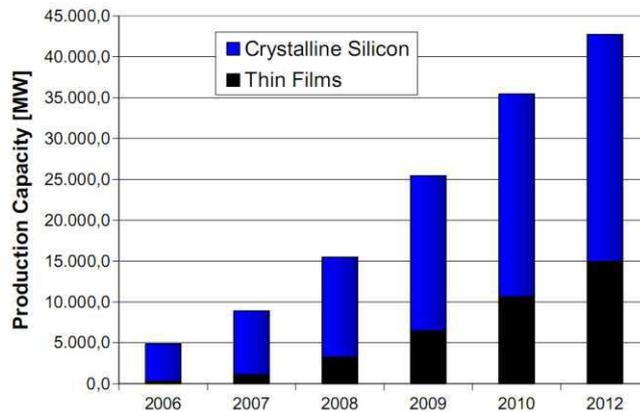


Figure 2-22 : Capacité de production des PV ainsi que les prévisions jusqu'à 2012

2.2.1.4.3 Les cellules III-V multijonctions

La filière des dispositifs multijonctions, dite de « troisième génération » permet d'accéder aux rendements records dans le domaine de l'énergie photovoltaïque, mais se cantonne pour le moment aux applications spatiales. Cette technologie repose sur l'utilisation de plusieurs cellules de bandes interdites différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire. Les rendements les plus élevés ont été obtenus avec des structures basées sur des empilements de composés III-V en épitaxie. Ces dispositifs, parfois appelés « tandems » permettent d'atteindre un rendement de 32 % avec le système triple-jonction GaInP/GaAs/Ge sous un spectre standard¹¹¹ Grâce à des systèmes de concentrateurs de lumière, permettant de décupler la puissance solaire reçue par la cellule, des rendements de plus de 41,1 % ont même été obtenus avec cette technologie ce qui constitue un record absolu en terme de conversion photovoltaïque¹¹².

2.2.1.4.4 Les cellules nanocristalline à colorant (ou cellules Grätzel) :

Ces cellules dites cellules "hybrides" ont été mises au point en 1990 par Michael Grätzel et ses collaborateurs¹¹³. Ce concept est basé sur la photosensibilisation d'un semi-conducteur large bande de type n par des molécules photo-actives. Ces dispositifs sont généralement constitués d'un film nanocristallin et nanoporeux de dioxyde de titane, matériau abondant et bon marché, modifié en surface par des colorants, d'un électrolyte et d'un couple redox (en général le couple iode-iodure), Le meilleur rendement obtenu est de 11 %¹¹⁴ pour des cellules à base d'électrolyte liquide. Cependant, à cause de fuites possibles de l'électrolyte liquide, celui-ci est remplacé par des électrolytes solides pour lesquels les rendements chutent alors à 6,7 %¹¹⁵.

2.2.1.4.5 *La filière organique :*

Les cellules à base de matériaux organiques apparaissent comme une alternative aux cellules inorganiques : les matériaux organiques offrent l'avantage d'une élaboration facile et moins coûteuse à des températures proches de la température ambiante. De plus il y a la possibilité de la réalisation de grandes surfaces pouvant être flexibles. Apparues il y a 30 ans, le taux de conversion des cellules solaires organiques (OPVCs) a augmenté de 0,001 % en 1975¹¹⁶ à 1 % en 1986¹¹⁷. Le rendement n'a pas vu d'évolution durant les dix années suivantes, car les recherches se focalisaient sur les propriétés optoélectroniques et structurales des OPVCs. Quelques publications dans lesquelles le rendement dépassait 3 % concernaient des mesures avec des irradiations sous une lumière monochromatique de faible intensité qui ne pouvaient pas être comparées avec celles obtenues sous lumière naturelle^{118,119}. Ce n'est qu'en 1998 qu'un rendement de 1 % a été dépassé par Raynault et ses collaborateurs¹²⁰. Plus récemment, un taux de conversion de 5,5 % a été atteint en 2006^{121,122}. Aujourd'hui, le record au niveau industriel est obtenu par la société Konarka avec un rendement qui dépasse les 5 %¹²³. Récemment, Heeger et ses collaborateurs ont atteint des rendements de 3,5 % et 6,7 % pour des puissances lumineuses incidentes respectives de 20 mW/cm² et 200 mW/cm² en utilisant des cellules "Tandem" qui consistent en l'empilement en série de cellules photovoltaïques possédant des domaines d'absorption différents¹²⁴.

Ces cellules organiques potentiellement souples et peu onéreuses sont très prometteuses à court terme dans les marchés du nomade et du flexible, marchés amenés à se développer grâce à la téléphonie et l'internet mobiles. La Figure 2-23 regroupe quelques applications des cellules solaires inorganiques et organiques.



Cellules PV qui fournissent de l'électricité au Pentagon (USA)



Vaisseau spatial (Mariner 5) pour la réalisation d'analyse de l'atmosphère et du voisinage de Venus (1964)



Photo d'un immeuble (Fukuoka city) au Japon



Bureaux équipés de PV en Allemagne



Station d'essence en Angleterre



Cellule PV organique fabriquée par Konarka

Figure 2-23 : Quelques exemples d'application des PV

2.2.2 Effet photovoltaïque et le rayonnement solaire

2.2.2.1 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque consiste à convertir directement de l'énergie lumineuse en énergie électrique selon quatre étapes successives : absorption d'un photon, création d'un exciton, dissociation de l'exciton et récupération des charges.

2.2.2.2 Absorption des photons incidents et génération d'excitons dans les matériaux organiques

L'absorption de la lumière par les matériaux organiques entraîne la création, couple électron-trou électriquement neutre lié par attraction électrostatique. Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs des énergies de liaison sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV. Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante¹²⁵. Deux cas se présentent : l'exciton est petit et fortement lié (approximation de Frankel) ou l'exciton est faiblement

lié avec une distance électron-trou importante (approximation de Mott et Wannier). Diffusion et dissociation des excitons

L'exciton diffuse aussi longtemps que les processus de recombinaison électron-trou n'entravent pas sa diffusion. Le transfert de l'exciton dans le matériau peut se faire par transfert de Förster (à longue distance) ou de Dexter (entre molécules adjacentes). Le transfert durera jusqu'à ce que l'exciton aboutisse à un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges. Cette séparation peut se faire par divers mécanismes : une excitation thermique, présence d'impuretés, champ électrique créé, par la jonction de deux semi-conducteurs de types différents (hétérojonction) ou par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky)...

Dans les matériaux organiques, les excitons ont une durée de vie τ très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps τ , l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison. Les excitons n'étant pas localisés sur une molécule, pendant leur durée de vie, ils peuvent diffuser à travers le solide en transportant de l'énergie d'excitation sur une distance L_D plus ou moins grande selon le matériau considéré. Si la valeur de L_D peut atteindre 4 μm dans certains matériaux inorganiques présentant des configurations particulières (des fils quantiques d'arséniure de gallium par exemple), elle est beaucoup plus courte dans les organiques avec une valeur de 5,5 nm pour les polythiophènes par exemple^{126,127} pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (la jonction donneur-accepteur), il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à L_D de cette interface.

Pour parvenir à dissocier les excitons dans les cellules organiques, 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 donner un électron, l'autre matériau étant appelé « accepteur » (ou de type n) pour la capacité qu'il a à accepter un ou plusieurs électrons.

2.2.2.3 Transport et collection de charges

Le transport de charges vers les électrodes s'opère par le mécanisme classique de saut dans les matériaux organiques. Le transport est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Ces propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott¹²⁸. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous μ_h et d'électrons μ_e les plus grandes possible. Les valeurs publiées, qui dépendent de la méthode de mesure utilisée, sont plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celles caractéristiques des inorganiques (pour le silicium monocristallin $\mu_e = 1\,500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\mu_h = 450\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Pour les valeurs les plus grandes, on peut citer celle du pentacène ($2\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)¹²⁹ et du poly(3-hexylthiophène) ($0,7\text{ cm}^2$).

$V^{-1}.s^{-1})^{130}$. Elles doivent être au moins égales à $10^{-3} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des épaisseurs de film de 100 nm¹³¹. De plus, il est important que les valeurs de mobilités soient voisines pour les deux matériaux donneur et accepteur utilisés, de façon que les charges n'arrivent pas plus vite à une des deux électrodes. De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente, mais également par la purification des matériaux, les impuretés agissant comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités.

2.2.2.4 Le rayonnement solaire et le nombre de masse d'air

Le rayonnement reçu par la terre en incidence normale avoisine les $1400 W/m^2$ avant d'aborder la couche atmosphérique. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. La couche d'ozone, par exemple, absorbe une partie du rayonnement sur une large bande de l'ultraviolet au visible, et l'oxygène présente deux bandes étroites d'atténuation vers 690 et 760 nm. La vapeur d'eau enfin possède de nombreuses bandes d'absorption dans le visible et encore plus dans l'infrarouge. Le flux reçu au sol se réduit alors à $1000 W/m^2$ avec un spectre décalé dans le rouge (Figure 2-25).

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident, on introduit la notion du nombre de masse d'air AM_y , y étant défini par :

$$y \approx \frac{1}{\sin \theta}$$

θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (Figure 2-24). On définit ainsi les conditions AM_1 quand le soleil est au zénith et AM_2 quand le soleil est à 30° au dessus de l'horizon. La condition hors atmosphère à incidence normale est représentée par la notation AM_0 .

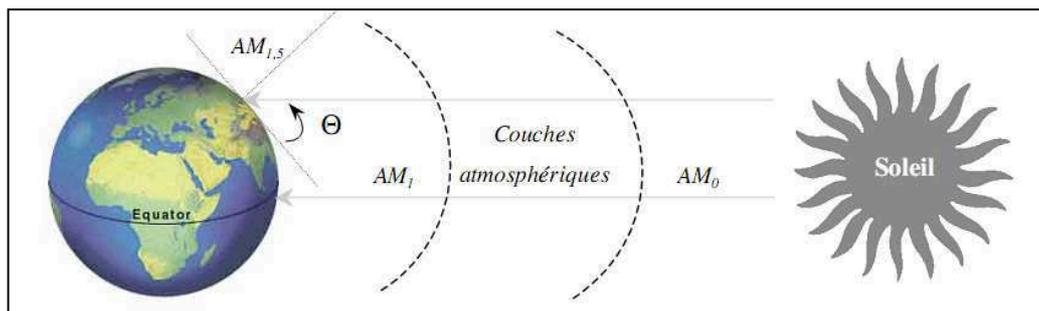


Figure 2-24 : Description du nombre de masse d'air

Quand le rayonnement solaire fait un angle de 48° par rapport à la terre, la lumière incidente est dite $AM_{1,5}$. Cette dernière est la masse d'air standard pour quantifier les performances des cellules solaires. Elle correspond à un éclairement de $100 mW/cm^2$ (Figure 2-25).

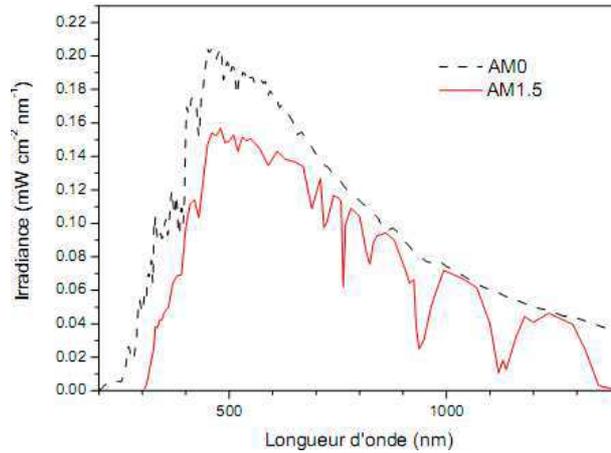


Figure 2-25 : Spectre d'émission sous AM₀ et AM_{1.5}

2.2.3 Paramètres des cellules photovoltaïques

En exploitant les caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire dans le noir et sous éclairage on peut évaluer ses performances et son comportement électrique. Ces différents paramètres nous permettent de comparer différentes OPVCs, ils sont représentés sur la Figure 2-26:

- **Le courant de court circuit I_{sc} :**

Il est obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V=0$). I_{sc} croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température ¹³².

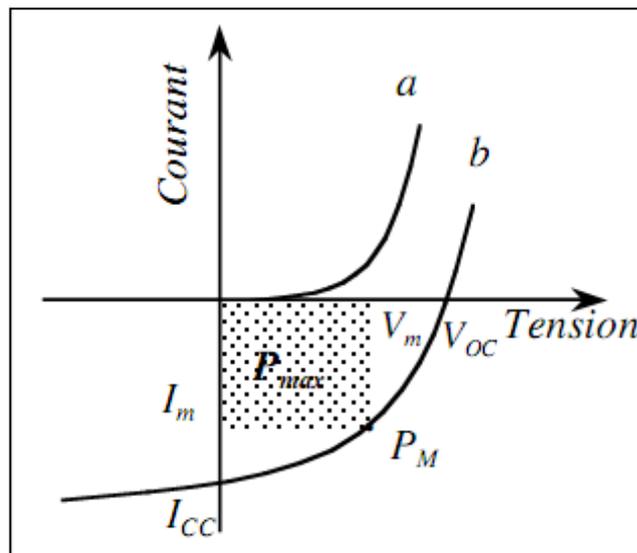


Figure 2-26 : Caractéristiques d'une OPVC dans le noir (a) et sous illumination (b)

- **La tension du circuit ouvert V_{oc} :**

C'est la tension mesurée lorsque le courant qui circule dans la cellule est nul. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes^{133,134} ainsi que la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur¹³⁵⁻¹³⁷. Elle décroît avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse¹³².

- **Le facteur de forme FF**

Le nom facteur de forme dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle P_{max} (Figure 2-26) sur celle du rectangle dont les côtés mesurent V_{oc} et I_{sc} .

- **Le rendement de conversion η**

Il désigne le rendement des OPVCs en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

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

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court circuit et la tension à circuit ouvert.

- **Le rendement quantique externe EQE**

Ce rendement appelé aussi IPCE (incident photon to current conversion efficiency) correspond au rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Il ne prend pas en considération les photons transmis et réfléchis. Il est défini comme suit :

$$IPCE = \frac{h \times c}{e} \times \lambda = 1.24 \times \frac{J_{sc}}{G \times \lambda}$$

J_{sc} est la densité de court-circuit ($A. cm^{-2}$), G est l'éclairement reçu par l'échantillon ($W. cm^{-2}$), λ est la longueur d'onde monochromatique (nm), h est la constante de Planck (J.s), C est la vitesse de la lumière ($\mu m. s^{-1}$) et e est la charge électronique (Cb).

2.2.4 Circuit équivalent d'une cellule solaire

D'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers le bord, doivent être pris en considération. Par conséquent la cellule solaire peut être représentée par un schéma équivalent composé d'un générateur de courant I_{cc} , d'une diode et de deux résistances R_s et R_{sh} (Figure 2-27).

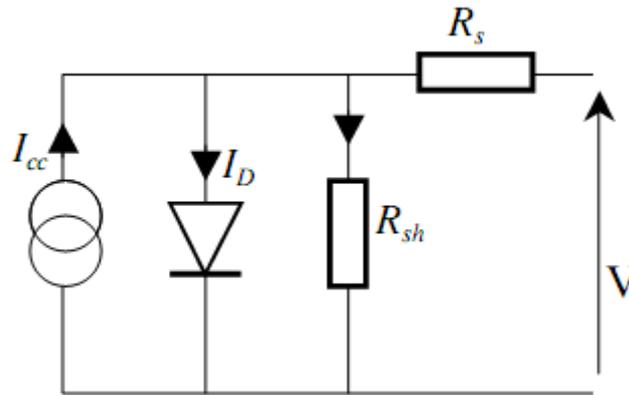


Figure 2-27 : Schéma équivalent de la cellule solaire

R_s est la résistance série (idéalement $< 50 \Omega^{138}$). Elle dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur/métal. La pente de la courbe courant-tension au point V_{oc} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$) (Figure 2-28).

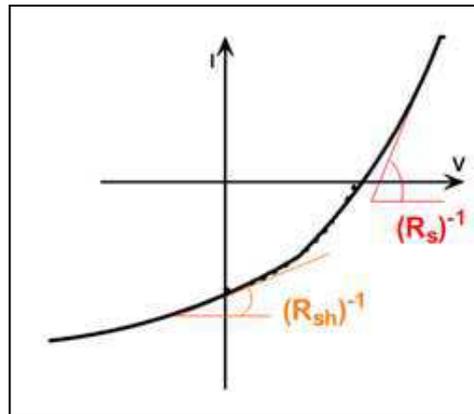


Figure 2-28 : Définition des résistances série et shunt

R_{sh} est la résistance shunt (idéalement $\sim M\Omega^{138}$) liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques ; en d'autre terme elle correspond à la présence de courant de fuite dans la diode. La pente de la courbe courant-tension au point I_{cc} (ou I_{sc}) représente l'inverse de la résistance shunt.

R_{sh} doit être en général plus grande que R_s . Pour minimiser les pertes il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} qui tend vers l'infini et R_s égale à zéro.

2.2.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer le rendement de conversion des OPVCs, plusieurs structures ont été développées.

2.2.5.1 Structure monocouche (ou de type Schottky)

Cette cellule est constituée d'un film de polymère mis en sandwich entre deux électrodes (Figure 2-29). L'électrode transparente est généralement de l'ITO et l'électrode réfléchive est un métal ayant un travail de sortie plus faible que l'ITO, par exemple : Al. Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation des charges photogénérées par le matériau organique. En effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or la longueur de diffusion excitonique est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés.

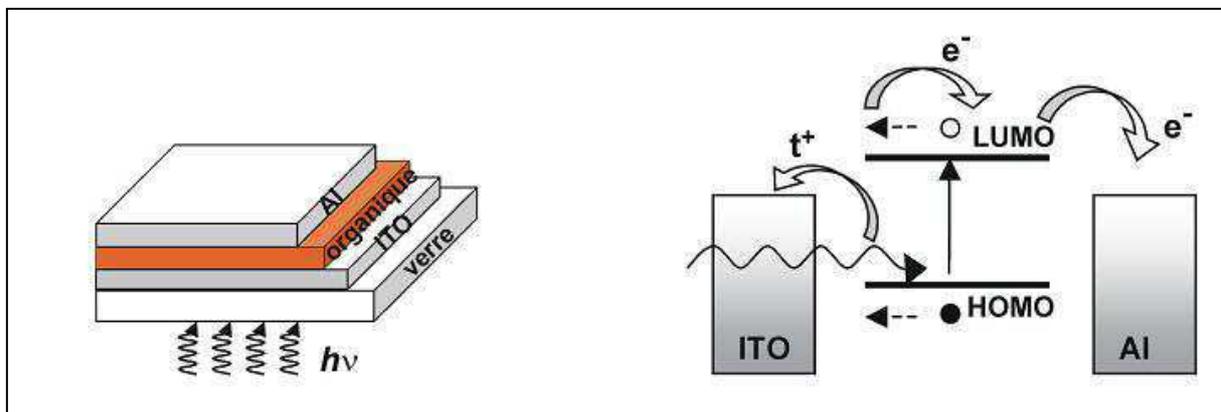


Figure 2-29 : Structure d'une cellule monocouche de structure ITO/organique/Al (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie de ce dispositif (à droite).

2.2.5.2 Structure bicouche (ou structure hétérojonction ou PN)

Elle est composée de deux matériaux semi-conducteurs de nature différente (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact avec deux électrodes métalliques (ITO, et Al, Ca ou Mg). Dans ce cas la dissociation des paires électron-trou se fera à l'interface des deux matériaux donneur et accepteur, dissociation due à la présence d'un champ électrique à l'interface engendrée par la différence de potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur (Figure 2-30). Le champ électrique en question engendrera une dissociation de l'exciton se trouvant à l'interface entre les deux matériaux organiques, permettant ainsi l'acheminement des électrons vers la cathode à travers l'accepteur et les trous via le donneur vers l'anode.

Ces cellules bicouches concernent principalement les petites molécules. Il est en effet aisé de déposer des couches successives par évaporation sous vide. Les meilleures performances obtenues

avec des cellules bicouches sont de l'ordre de 5 % avec un rendement record de 5,7 % obtenu avec des bicouches de CuPc et C₆₀¹³⁹.

Un des inconvénients de cette structure bicouche est que seule l'interface participe à la conversion photovoltaïque sur une longueur correspondant à la longueur de diffusion des excitons (de 5 à 30 nm dans la majorité des cas). Une grande partie des photons absorbés ne conduit pas à la création de porteurs libres à cause d'une distance de diffusion des excitons limitée. Les améliorations de la diffusion des excitons et leur efficacité de dissociation sont des enjeux majeurs pour augmenter les performances des cellules polymères.

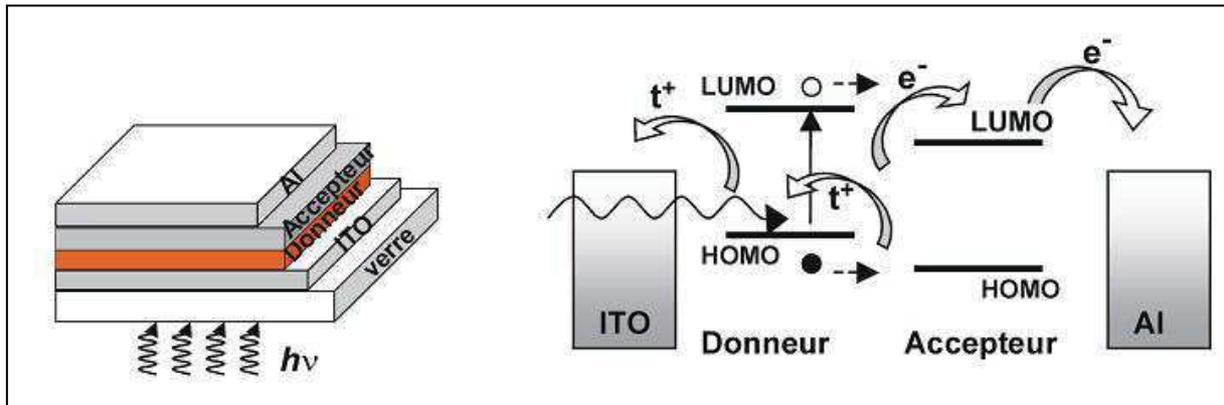


Figure 2-30 : Structure (à gauche) et représentation des niveaux d'énergie d'une cellule bicouche (à droite) ayant comme structure ITO/ donneur : accepteur/ Al

2.2.5.3 Structure réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume)

Elle est constituée d'une couche composée d'un mélange de donneur (D) et d'accepteur (A) mis en sandwich entre deux électrodes (Figure 2-31).

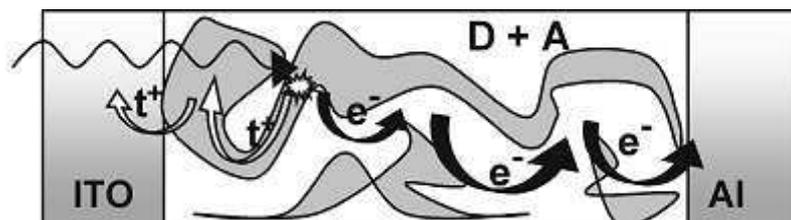


Figure 2-31 : Architecture d'une cellule à hétérojonction en volume

Ce mélange des matériaux D et A, permet d'augmenter les zones interfaciales entre les deux, et par conséquent, de réduire les problèmes de recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface. C'est cette architecture qui est actuellement majoritairement adoptée dans les cellules à base de polymères. Un rendement de l'ordre de 5 % a été obtenu par l'équipe de A. Heeger en 2005 avec une cellule de structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT:PCBM/Al, ce qui constitue un record pour les structures à hétérojonction en volume¹⁴⁰. Depuis, les rendements stagnent et peinent à dépasser ou

même reproduire la valeur 5 %, ceci est dû notamment aux tensions de circuit ouvert (V_{oc}) qui ne dépassent pas 0,7 V. Pourtant, une étude récente a démontré que le système P3HT : PCBM avait un potentiel de 10 % en termes de rendement à condition de pouvoir adapter les niveaux énergétiques des espèces tout en conservant leurs propriétés électroniques¹⁴¹. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour la réalisation des OPVCs dans le cadre de ce travail.

2.2.5.4 Structure laminée

Cette configuration consiste à déposer le donneur (D) sur une plaquette de (verre/ITO) et l'accepteur (A) sur une autre plaquette recouverte d'un métal tel que l'Al ou le Ca. La mise en contact des deux plaquettes s'effectue en appliquant une légère pression. De la sorte, une diffusion des molécules s'effectue d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, permettant aux excitons de se dissocier (Figure 2-32). La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques.

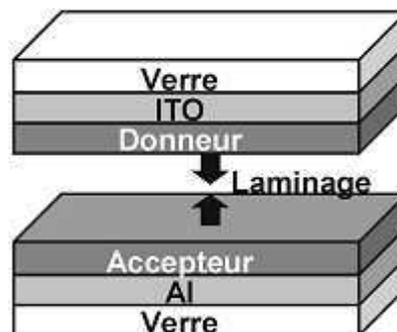


Figure 2-32 : Structure d'une cellule laminée

Chapitre 3 : Partie expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, on détaillera en premier lieu les différentes étapes de l'élaboration des OLEDs et des cellules solaires organiques (OPVCs) utilisées dans ce travail. Elles jouent un rôle primordial dans la détermination des performances des dispositifs. Quant à la deuxième partie elle sera consacrée aux méthodes d'analyse des dispositifs.

3.1 Réalisation des dispositifs (OLEDs et OPVCs)

3.1.1 Structure des dispositifs (OLEDs et OPVCs)

Les structures des OLEDs et OPVCs utilisées tout au long de ce travail sont illustrées par la Figure 3-1. Les dispositifs sont composés d'une couche active comprise entre deux électrodes (ITO et Al).

Les OLEDs et les OPVCs sont élaborées dans la centrale Elorga située au laboratoire IMS (Figure 3-2) qui dispose d'une série de boîtes à gants contenant une balance de précision, un spin-coater, un évaporateur sous vide (avec 2 sources thermiques et 2 sources organiques), un micromanipulateur, un simulateur solaire et deux dispositifs de caractérisations des OLEDs et OPVCs.

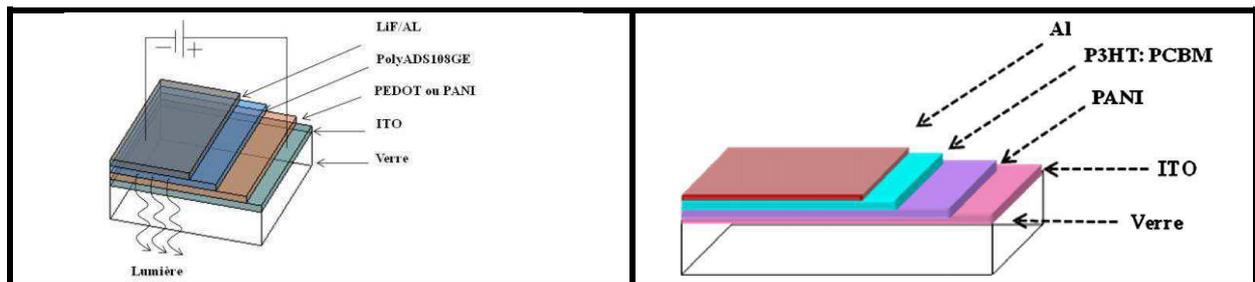


Figure 3-1 : Structures des dispositifs (OLED à gauche et OPVC à droite) utilisés dans ce travail

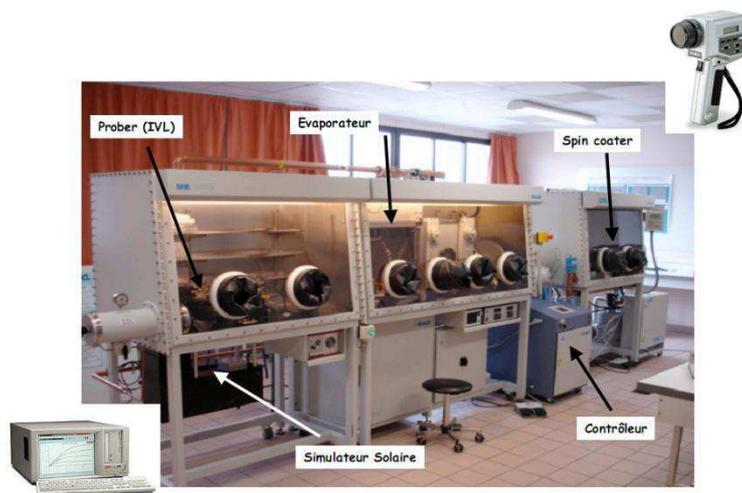


Figure 3-2 : Centrale de technologie Elorga

3.1.2 Gravure et traitement de l'ITO

Des lames d'ITO $15 \times 15 \text{ mm}^2$ sont achetées chez (Merk display). Sa résistance carrée est d'environ $15 \Omega/\square$ (mesurée au laboratoire par la technique des 4 pointes). Les 2/3 de chaque lame sont ensuite protégés par un film plastique autocollant qui joue le rôle de masque. Le tiers non protégé de chaque lame est ensuite gravé dans un bain d'eau régale (mélange $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$: 1/4/5) à 50°C durant 1 min, afin d'éviter des courts-circuits lors de la prise de contact sur le dispositif final. Après vérification avec un ohmètre de l'élimination de l'ITO sur la partie désirée, les plaquettes d'ITO sont ensuite nettoyées selon les étapes suivantes :

- rinçage de l'échantillon dans de l'eau désionisée dans un bain à ultrasons durant 15 min ;
- retrait du film autocollant avec un papier absorbant trempé dans l'acétone en frottant délicatement la partie gravée ;
- nettoyage des substrats dans des bains successifs d'ultrasons d'acétone, isopropanol et éthanol durant 15 min ;
- traitement par un plasma UV-ozone pendant 20 min pour rendre la surface hydrophile et favoriser le mouillage de l'étape suivante.

3.1.3 Dépôt des couches organiques

Les dispersions de PEDOT, de PANI et de la couche active sont déposées à la tournette (spin coating) (Figure 3-3). Les conditions de dépôt pour le PEDOT sont fixées à 4000 tours/min pendant une minute, alors que ces conditions changent pour les différentes PANI et les latex du PEDOT pour optimiser l'épaisseur appropriée afin d'atteindre le meilleur rendement possible. Les substrats sont ensuite recuits à l'étuve à 90°C durant 30 min dans le cas du PEDOT et sous vide pour éliminer l'eau. L'épaisseur obtenue en général est de 40 nm. La température de séchage a été optimisée pour les

autres PANIs afin d'améliorer l'injection des trous dans les diodes de structure ITO/PANI/ADS108GE/LiF/Al.

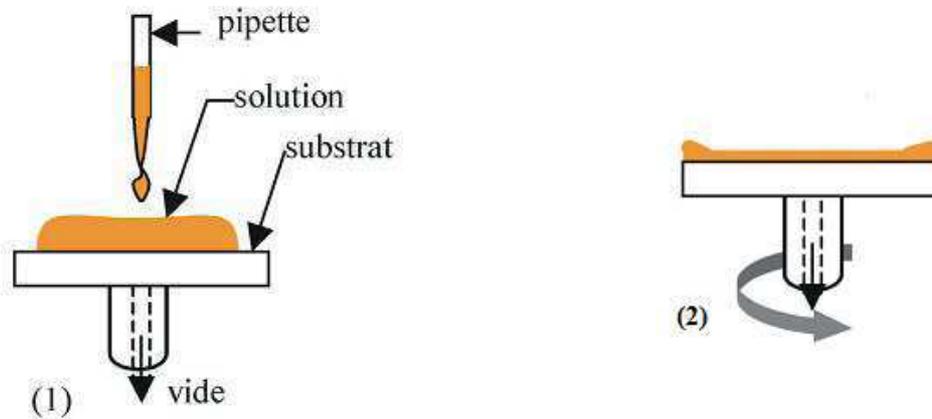


Figure 3-3 : Schéma de la technique du dépôt par la tournette, (1) dépôt de la solution sur le substrat et (2) évaporation du solvant à vitesse constante

Dans le cas des OLEDs la couche active est constituée d'un polymère électroluminescent (ADS108GE) déposé à la tournette à 1000 tr/min à partir d'une solution à 12 mg/ml et le solvant utilisé est le xylène.

Pour les OPVCs, une solution du poly (3-hexylthiophène) P3HT (Rieke Metals Inc. Highly Regioregular Electronic Grade) et de [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester : PCBM (Solenne BV) est préparée. Une optimisation des concentrations de chaque composé dans le mélange a été effectuée afin d'obtenir le meilleur rendement. Les solvants utilisés sont l'ortho-dichlorobenzène (ODCB), le chlorobenzène (CB) et le tétrahydronaphtalène (THN). Les couches organiques sont déposées par la tournette. Le Tableau 3-1 résume les caractéristiques et formules chimiques des P3HT, PCBM et ADS108GE.

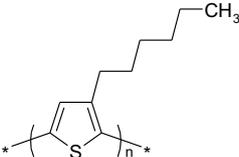
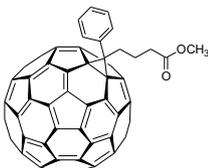
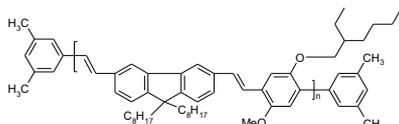
Produits	Formules chimiques	Caractéristiques
P3HT		35000 (g/mol) <math>M_w < 45000</math> (g/mol) Sa régiorégularité est entre 90% et 93%
PCBM		La pureté est de 99 ou 99.5 % M_w est de 910.9 g/mol
ADS108GE		M_w est de 50000 à 300000 g/mol Absorption maximum à 479 nm Photoluminescence maximale à 539 nm

Tableau 3-1 : Caractéristiques et formules chimiques des P3HT, PCBM et ADS108GE

3.1.4 Dépôt de la cathode métallique par évaporation sous vide

L'électrode supérieure est en général du Ca ou une bicouche de LiF/Al. Le LiF est principalement utilisé pour diminuer le travail de sortie de l'Al qui passe de 4,3 eV à 3,8 eV. Dans les OLEDs cela permet d'améliorer l'injection des électrons dans la couche active et ainsi d'améliorer les performances des dispositifs. Cette couche de LiF est très fine (environ 1 nm).

L'évaporation thermique de l'Al et du LiF, se font au travers d'un masque qui détermine l'architecture de l'OLED. Le matériau à déposer est placé dans le creuset en tungstène (dont la température de fusion est extrêmement élevée environ 3400 °C) et est chauffé par effet Joule au dessus de sa température de fusion à basse pression (aux alentours de 10^{-6} - 10^{-7} mbar, ce vide est assuré par une pompe à l'huile primaire et une pompe secondaire turbomoléculaire). Le métal fond, se vaporise ou se sublime, et se dépose sur la lame qui est à une température moins élevée (Figure 3-4). La vitesse moyenne de dépôt est de 1 nm/s.

Les OLEDs obtenues ont une surface active de 10 mm². L'épaisseur d'Al déposée est de 100 à 140 nm mesurée à l'aide d'une balance à quartz piézoélectrique. Celle-ci permet de mesurer l'épaisseur de la couche déposée à 1 nanomètre près. Le cristal utilisé dans le détecteur est exposé de la même manière que le substrat solide à la vapeur de matériau à déposer. Sa fréquence de résonance varie lorsque la masse de matériau déposé varie, le dépôt s'accumulant à sa surface. La densité du matériau permet alors d'obtenir l'épaisseur déposée. La précision de cette mesure diminue au fur et à mesure que le cristal est « alourdi », il faut donc le remplacer régulièrement.

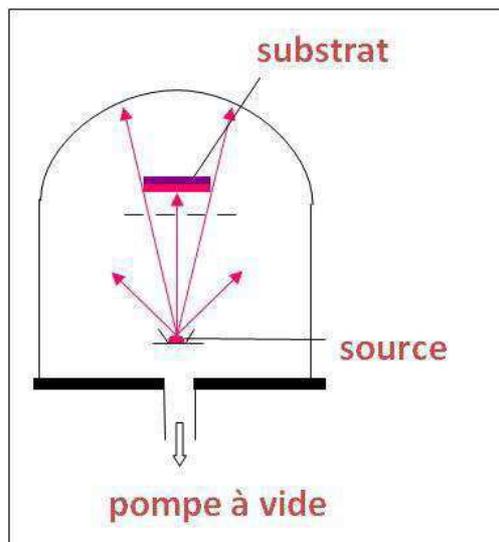


Figure 3-4 : Schéma d'un évaporateur classique résumant le principe de l'évaporation

3.2 Caractérisation des composants

3.2.1 Caractéristiques électriques des OLEDs

Chaque composant fabriqué est soumis à la mesure des deux caractéristiques simultanées intensité-tension et luminance-tension. Les courbes I-V-L sont réalisées au moyen d'un micromanipulateur muni de deux pointes (Karl Suss). Un analyseur de semi-conducteurs Keithley 4200 applique une tension aux bornes de la diode et mesure le courant produit. Une photodiode Si munie d'un amplificateur faible bruit Hamamatsu est placée face à l'OLED. L'intensité de la lumière reçue par le détecteur est exprimée en volts. La conversion en Cd/m^2 est obtenue par l'intermédiaire d'un luminancemètre Konika Minolta LS 100.

3.2.2 Caractéristiques électriques des cellules solaires organiques

Les OPVCs sont soumises à des caractérisations I-V afin de déterminer les paramètres des cellules réalisées. Celles-ci sont effectuées dans l'obscurité et sous illumination solaire à l'aide d'un analyseur de semi-conducteur Keithley (4200). Ce dernier est piloté par un ordinateur sous un programme permettant de choisir les valeurs minimales et maximales de la tension appliquée et le pas d'incrément. Pour les mesures sous éclairage, nous utilisons un simulateur solaire équipé d'une lampe xénon AM 1.5 à un seul filtre. La puissance d'illumination est mesurée et calibrée avant chaque mesure par un radiomètre.

3.2.3 Mesure des épaisseurs

Les mesures d'épaisseur des différentes couches utilisées pour l'élaboration des dispositifs sont faites à l'aide d'un profilomètre Tencor Alpha- Step IQ. Ceci nous permet à la fois de voir la rugosité des films et la hauteur des marches. La force de la pointe balayant la surface peut être ajustée, ce qui permet de l'utiliser sur les polymères ou les petites molécules.

3.2.4 Microscopie à force atomique AFM

L'AFM (Atomic Force Microscopy) permet d'analyser la surface d'un matériau rigide. Elle est tellement sensible qu'elle pourrait détecter des forces aussi faibles que les interactions de Van-Der Waals, les forces magnétiques, électrostatiques... Dans notre cas, elle est utilisée pour examiner la topographie externe de certains films.

Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier. La réflexion d'un faisceau laser sur la lame (cantilever) supportant la pointe (Figure 3-5) permet de détecter les variations de cette force. L'appareil que nous avons utilisé est AFM VEECO DI3100.

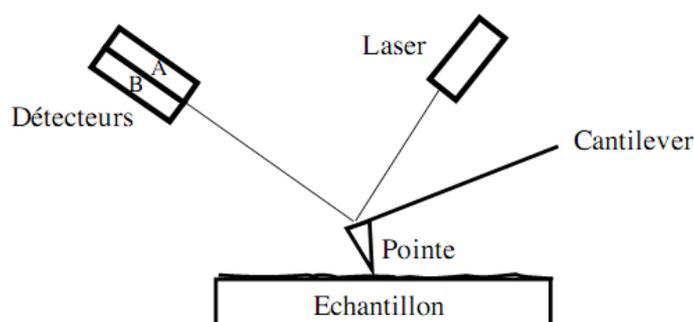


Figure 3-5 : Schéma du principe de l'AFM

3.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectromètre UV-Visible Cary 3E double faisceau. Ils sont effectués sur des lames en quartz (ou verre si l'UV ne nous intéresse pas) sur lesquelles ont été déposés par spin-coating les films minces organiques.

3.2.6 Diffraction des rayons X

Nous avons réalisé des spectres de diffraction des rayons X de différentes électrodes (PANI) déposée sur du verre afin de déterminer la proportion de phase cristalline. L'appareil utilisé est un diffractomètre MPD-XPRT (Panalytical) utilisant la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) du cuivre. Les mesures

ont été effectuées selon la configuration de Bragg-Brentano en mode θ - θ .

3.2.7 Voltamétrie cyclique

Cette technique permet la détermination de l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une cellule électrochimique, associé à l'enregistrement des changements de courant engendré par des réactions d'oxydation et de réduction. On obtient un voltammogramme (ou voltampérogramme) cyclique caractéristique des propriétés d'oxydo-réduction du matériau étudié. Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron du niveau HOMO (assimilé à la bande de valence) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron au niveau LUMO (assimilé à la bande de conduction). Dans notre cas, nous avons effectué des mesures sur des matériaux organiques en solution ou à l'état solide. Les expériences ont été réalisées à température ambiante et parfois à l'intérieur des boîtes à gant à l'aide d'une cellule reliée à une ligne d'azote et composée de trois électrodes (Figure 3-6): une électrode de travail en Pt, une contre-électrode en Pt et une électrode de référence au calomel saturé (ECS) ou un fil d'argent utilisé comme référence. L'ECS a été utilisée dans le cas de solutions aqueuses et pour les solutions organiques l'Ag a été calibré par rapport au couple ferricinium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Les électrodes sont reliées à un potentiostat Autolab PGSTAT 12 et la vitesse de balayage en tension varie entre 20 et 200 mV/s. L'électrolyte utilisé est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆, 0.1M) dissout dans l'acétonitrile. Avant chaque mesure, lorsque les mesures sont effectuées à l'extérieur de la boîte à gants on effectue un barbotage à l'azote afin de minimiser la quantité d'oxygène dans la cellule. D'autre part, l'électrode de travail est polie pour la dégraisser par un appareil Metaserv 2000.

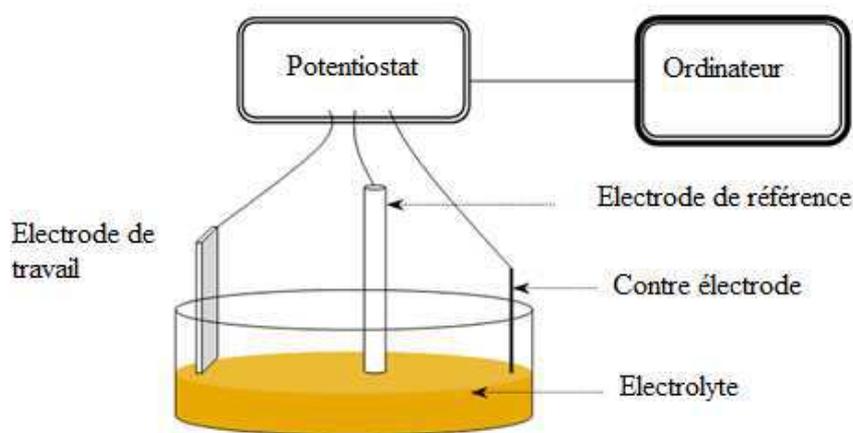


Figure 3-6 : Configuration de la cellule électrochimique

3.3 Optimisation de la couche active pour les OPVCs

Avant de présenter le travail sur les électrodes (chapitre 4) on présentera ici tout le travail effectué sur l'optimisation de la couche active dans les cellules PV. Avant de démarrer le travail sur les électrodes il était en effet indispensable d'optimiser les cellules "standards" afin d'atteindre des performances acceptables par rapport à la littérature. En effet ceci n'avait pas été fait avant mon arrivée au laboratoire IMS et ce travail était nécessaire en préliminaire au travail sur les électrodes. Une fois les conditions optimums sur la couche active obtenues nous avons pu nous consacrer au travail sur les électrodes.

Dans ce paragraphe nous étudierons des cellules photovoltaïques de type hétérojonction en volume P3HT/PCBM. Nous nous sommes intéressés à l'effet du solvant, du recuit et au rapport massique P3HT/PCBM sur les performances des OPVCs, ainsi que sur la morphologie de la couche active.

3.3.1 Effet du solvant

Plusieurs travaux ont montré que la morphologie de la couche active (réseau interpénétré) influence énormément les performances des cellules solaires organiques^{142,143}. La morphologie de cette couche est affectée par les conditions de fabrication utilisées, en l'occurrence la composition du donneur-accepteur, le solvant et le recuit de cette couche. Par exemple, l'utilisation du chlorobenzène au lieu du toluène pour un mélange MDMO-PPV/PCBM modifie fortement la morphologie de la couche active et augmente le rendement de 0,9 % à 2,5%¹⁴³ (Figure 3-7).

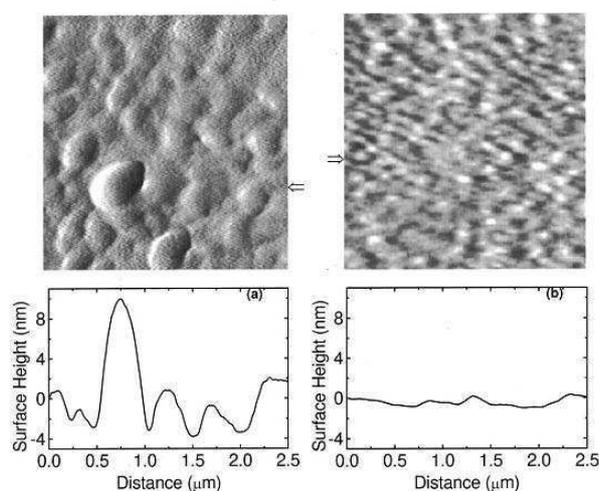


Figure 3-7 : Images AFM d'un film de MDMO-PPV/PCBM (1:4) déposé à la tournette à partir d'une solution (a) dans le toluène et (b) dans le chlorobenzène¹⁴³

Cette différence peut être liée directement à la solubilité de chacun des matériaux dans le solvant¹⁴⁴.

Nous avons utilisé trois solvants, le chlorobenzène (CB), l'ortho dichlorobezène (ODCB) et le tétrahydronaphtalène (THN). Au début de cette étude, Notre choix s'est porté sur le

tétrahydronaphtalène (THN) qui est un solvant de la couche active (P3HT: PCBM) moins toxique que le chlorobenzène. De plus, dans la littérature seul Vanlaeke et al¹⁴⁵ ont utilisé ce solvant et atteint un rendement de 3.6 % sans faire des recuits. Ceci nous a poussés à étudier l'influence du temps, la température et le moment du recuit et la concentration de la couche active sur les performances des dispositifs.

Nous avons débuté notre étude par les solvants classiquement utilisées dans les cellules PV à base de P3HT/PCBM à savoir le chlorobenzène (T_{eb} : 132°C) et l'orthodichlorobenzène (T_{eb} : 180°C). Puis le tétrahydronaphtalène a été utilisé en raison de son point d'ébullition (T_{eb} : 207°C). A cause d'un faible point d'ébullition d'un solvant, la morphologie du film (P3HT : PCBM) déposé par la tournette va rapidement refroidir. Par conséquent les chaînes de P3HT n'auront pas suffisamment de temps pour s'organiser ce qui se reflète sur les performances des OPVCs. En d'autre terme, nous voulions voir l'influence de la vitesse d'évaporation des solvants sur les performances des OPVCs.

3.3.2 Utilisation du chlorobenzène (CB)

Nous avons utilisé le CB car ce solvant a permis d'atteindre le meilleur rendement dans la littérature ($\eta = 5\%$). Nous avons commencé avec des faibles concentrations de mélange P3HT/PCBM 20 mg/ml (1 : 0,8 soit 11 mg P3HT et 8 mg PCBM). Les résultats étaient faibles et pour y remédier nous avons travaillé avec des concentrations allant de 30 jusqu'à 65 mg/ml.

3.3.2.1 Influence de l'épaisseur (concentration)

Nous nous sommes basés au début sur les travaux de Heeger et al¹⁴⁶ pour optimiser la couche active solubilisée dans le CB. En effet, ils ont utilisé une solution P3HT : PCBM ayant comme ratio 1 : 0,8 et déposé par la tournette à 700 tpm sur la couche du PEDOT. La température de recuit était de 150 °C durant 10 min. Nous avons effectué des post-recuits de la couche active à différentes températures et nous avons fait varier la concentration aussi. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3-2. Une moyenne (M) a été calculée chaque fois sur 6 OPVCs. Les épaisseurs des films de la couche active étaient de l'ordre de 100 nm \pm 5 nm (**700 tpm**) et nous avons opté pour un recuit de **5 min**.

T_{rec} (°C)	Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)
100	M	5.535	0.322	4.221	0.204	0.483	0.861
120	M	5.78	0.318	4.405	0.206	0.493	0.911
150	M	7.560	0.314	5.573	0.194	0.456	1.081
160	M	7	0.340	5.330	0.198	0.495	1.055

Tableau 3-2 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 : 0,8 [20mg/ml]) (en solution dans le CB) avec un recuit de 5 min

D'après le Tableau 3-2, la température de recuit optimale est de 150 °C pour un post-recuit de 5 min. Le meilleur rendement est de 1 %, ce dernier est loin des 5 % atteint par Hegger et ses collaborateurs. Tout en gardant la température de recuit de 150 °C et un temps de recuit de 5 min, nous avons fait varier les vitesses de dépôts de la couche active (en gardant le même ratio 1 : 0,8) les résultats sont listés dans le Tableau 3-3.

Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)	V(tpm)	e(nm)
M	3	0.514	1.955	0.3	0.367	0.586	2000	60
M	1.817	0.548	1.152	0.362	0.419	0.417	1500	80
M	1.486	0.332	0.738	0.190	0.248	0.140	5000	40

Tableau 3-3 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 :0.8) (en solution dans le CB)

On constate qu'il n'y a pas une amélioration du rendement ceci est dû à la faible épaisseur des films de la couche active engendrant une faible absorption de la lumière.

Nous avons également augmenté la concentration de la couche active de 30 mg/ml à 65 mg/ml. La température de recuit est de **150 °C** et le temps de recuit est de **5 min**. Les performances des OPVCs sont regroupées dans le Tableau 3-4.

Valeurs	$I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	V(tpm)	e(nm)
M(30mg/ml)	2.650	0.404	1.680	0.272	0.427	0.457	1500	120
M(60mg/ml)	6.784	0.420	4.636	0.262	0.426	1.215	1500	280
M(65mg/ml)	9.55	0.60	6.53	0.36	0.42	2.37	1500	320

Tableau 3-4 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 :0,8) en solution dans le CB pour un recuit de 150 °C durant 5 min

Le meilleur rendement est de 2.37 %. Il est obtenu avec une concentration de 65 mg/ml à 150 °C pour un recuit de 5 min. Ceci peut être expliqué par une meilleure absorption de la lumière des dispositifs.

Une étude a été aussi menée pour un ratio du P3HT : PCBM (1 :1) (60 mg/ml) les performances photovoltaïques sont regroupées dans le paragraphe suivant.

3.3.2.2 Influence du ratio P3HT/PCBM et la température de recuit

Nous avons augmenté la température de recuit des dispositifs à 180 °C, ceci peut améliorer les performances des dispositifs comme cela a été montré dans la littérature¹⁴⁵. D'autre part, le temps de recuit était de 5 min. Nous avons également travaillé avec un ratio de P3HT : PCBM de (1 :1). Les performances photovoltaïques sont listées dans le Tableau 3-5 et la représentation graphique est résumée dans Figure 3-8.

Valeurs	$I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	e(nm)	V(rpm)
M1	7.47±0.66	0.50±0.10	4.93±0.72	0.31±0.08	0.40±0.05	1.53±0.62	320	1000
M2	6.67±0.61	0.58±0.01	4.70±0.31	0.40±0.01	0.48±0.03	1.86±0.05	300	1500

Tableau 3-5 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 :1) (60 mg/ml) en solution dans le CB

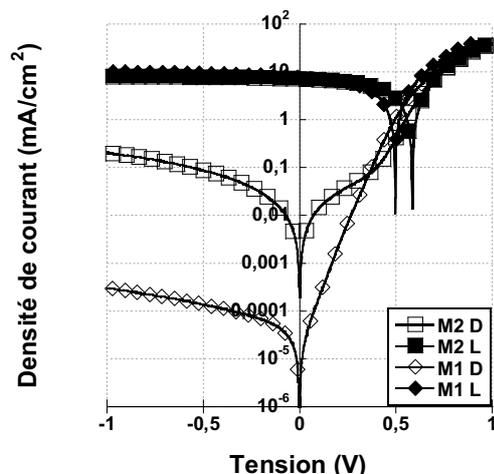


Figure 3-8 : Représentation semi-logarithmique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm^2) des OPVC à base de P3HT : PCBM (1 :1) (60 mg/ml) dans le CB

On remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les performances des dispositifs. Ces performances restent plus faibles que ceux obtenus avec le ratio 1 : 0,8 avec la même concentration.

En faisant des dispositifs avec un ratio de P3HT/PCBM (1 : 0,8) (65 mg/ml) ($e = 320 \text{ nm}$) et un recuit de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 5 min. Le rendement a augmenté d'environ 74 %. Ceci peut être expliqué par une augmentation de l'absorption optique qui peut être attribuée à la réorganisation des chaînes de P3HT¹⁴⁷.

Valeurs	$I_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	$e(\text{nm})$
M	10.27	0.56	7.95	0.40	0.55	3.21	320

Tableau 3-6 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du P3HT : PCBM (1 :0,8) (65 mg/ml) en solution dans le CB

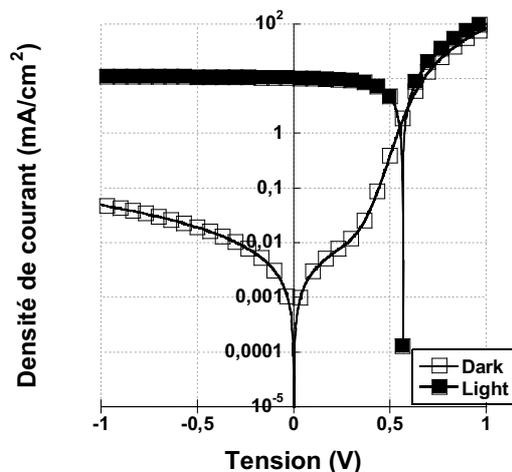


Figure 3-9 : Représentation graphique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm^2) des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 : 0,8) (65 mg/ml) à $180 \text{ }^\circ\text{C}$

3.3.2.3 Influence du moment de recuit

Une étude a porté sur l'influence du moment de recuit, en d'autres termes si le recuit de la couche active est fait avant le dépôt de la cathode métallique c'est ce qu'on appellera le près-recuit. Si par contre le recuit est fait après le dépôt de la cathode métallique on parlera de post-recuit.

Nous avons fait des post, près-recuits pour les OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 : 0,8) (60 mg/ml), les performances sont listées dans le Tableau 3-7. La représentation graphique est illustrée par la Figure 3-10.

$I_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	Recuit (30min)	
M1	4.26 ± 0.46	$0.53 \pm 0,01$	2.93 ± 0.26	0.35 ± 0.01	0.45 ± 0.02	1.01 ± 0.01	Post-recuit
M2	7.40 ± 0.4	0.40 ± 0.01	5.07 ± 0.15	0.25 ± 0.01	0.43 ± 0.01	1.24 ± 0.06	Près recuit
M3	6.784 ± 0.01	0.420 ± 0.02	4.636 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.426 ± 0.02	1.215 ± 0.01	Post+près recuit

Tableau 3-7 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du P3HT : PCBM (1 : 0,8) (60 mg/ml) en solution dans le CB

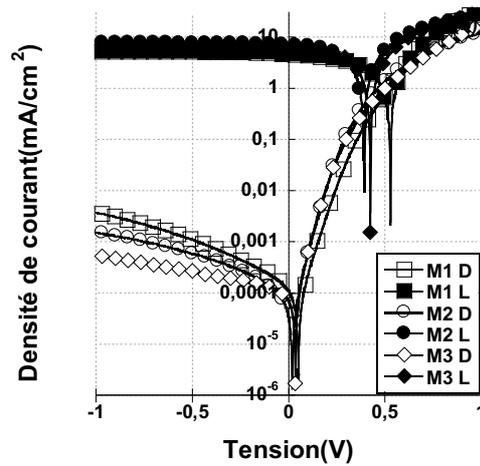


Figure 3-10 : Représentation graphique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm²) des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 :0,8) 60 mg/ml

On constate qu'il n'y a pas de différence entre les performances des dispositifs avec le moment de recuit.

3.3.2.4 Influence du temps de recuit

Nous avons augmenté les durées de recuit (post recuit) à 60 min afin d'améliorer le rendement des OPVCs comme ceci a été fait dans la littérature¹⁴⁷. Les performances et les caractéristiques I-V sont regroupés respectivement dans le Tableau 3-8 et la Figure 3-11.

Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)	e (nm)	C(mg/ml)
M1	7.76±0.48	0.57±0.01	5.27±0.65	0.35±0.02	0.42±0.04	1.86±0.31	320	60 (1 :1)
M2	7.48±0.55	0.57±0.01	5.51±0.73	0.39±0.01	0.50±0.03	2.13±0.28	300	
M3	8.24±0.20	0.59±0.01	5.81±0.27	0.40±0.01	0.48±0.01	2.31±0.05	320	65(1 :0.8)
M4	9.52±0.38	0.59±0.01	6.86±0.15	0.41±0.01	0.49±0.01	2.78±0.11	300	

Tableau 3-8 : Représentation graphique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm²) des OPVCs à base de P3HT : PCBM (60 mg/ml et 65 mg/ml)

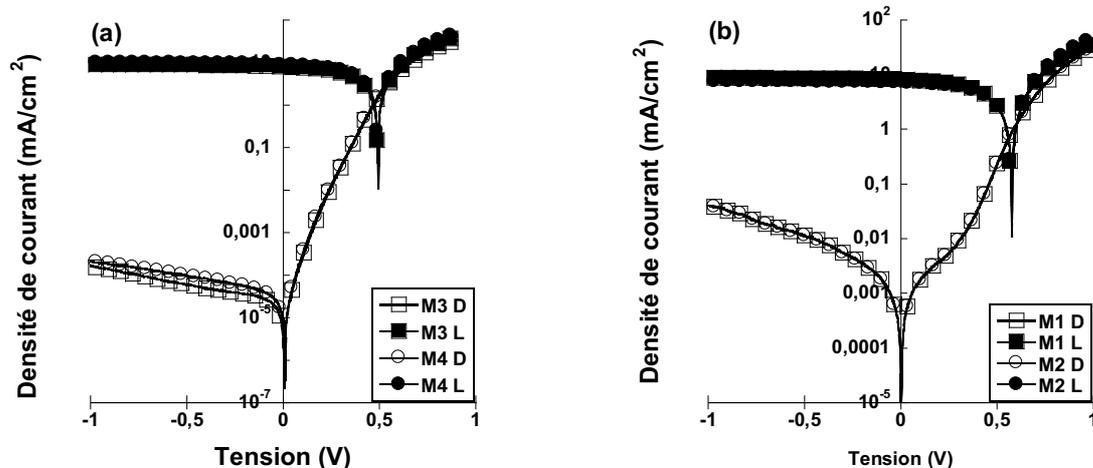


Figure 3-11 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base de P3HT : PCBM dans le CB avec un post de recuit de 60 min

Les performances sont meilleures avec un recuit de 60 min pour une concentration de la couche active de 60 mg/ml. Cependant, on a atteint un meilleur rendement avec seulement un recuit de 5 min. Donc le temps de recuit optimale est de 5 min à une température de 180°C et le ratio de P3HT : PCBM est de 1 : 0,8 (65 mg/ml).

Pour mieux comprendre nos résultats une étude des films P3HT : PCBM (320 nm) a été effectuée avant et après recuit avec l'AFM.

- **CB sans recuit**

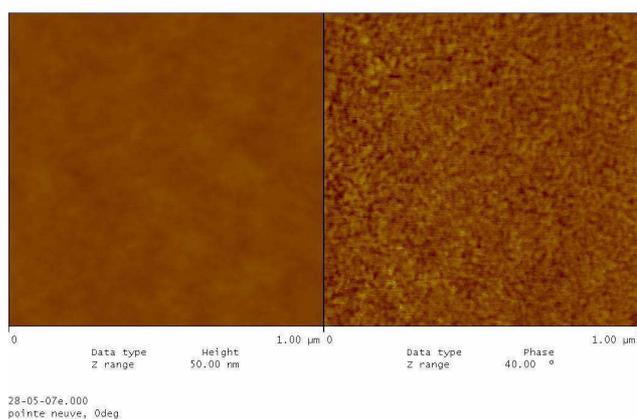


Figure 3-12 : Image AFM du P3HT : PCBM en solution dans le CB sans recuit

- **CB avec recuit**

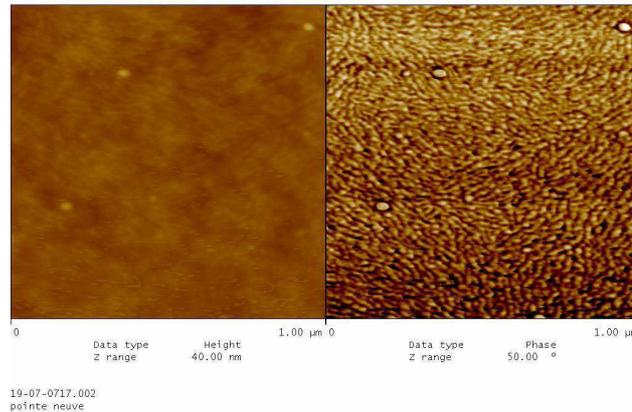


Figure 3-13 : Image AFM du P3HT : PCBM en solution dans le CB avec recuit

On constate qu'avant recuit de la couche active à partir d'une solution dans le CB (Figure 3-12), la couche est très lisse. Après le recuit, la couche devient moins lisse et plus rugueuse (

Figure 3-13) engendrant ainsi des meilleures performances des cellules solaires organiques comme ceci a été déjà rapporté par Li et ses collaborateurs¹⁴⁸.

3.3.3 Utilisation du THN

Comme dans le cas du CB, nous avons commencé par la détermination de la concentration adéquate du composite (P3HT: PCBM) pour atteindre le meilleur rendement possible. D'autre part, nous avons étudié en même temps, l'effet du recuit sur les performances des OPVCs.

La composition de la couche active a été fixée à 1: 2 (P3HT : PCBM), car d'après la littérature cette composition a abouti à des dispositifs ayant de meilleures performances¹⁴⁵.

Nous avons réalisé une série de cellules photovoltaïques ayant comme structure ITO/ PEDOT ($e = 40 \pm 5$ nm) /P3HT: PCBM/Al ($e = 100 \pm 5$ nm).

3.3.3.1 Influence de la température de recuit et de l'épaisseur du mélange P3HT :PCBM a partir d'une solution dans le THN

Nous avons commencé par des faibles concentrations de la couche active comme dans le cas du CB. Les performances sont résumées dans le Tableau 3-9 et la Figure 3-14. Ensuite, nous avons augmenté les concentrations et les résultats sont regroupés dans le Tableau 3-10 et la Figure 3-15.

T_{rec} (°C)	C [mg/ml]	$\eta\%$	$FF\%$	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	e (nm)
100	10	0.13±0.04	0.41±0.07	0.27±0.02	1.16±0.09	20
	20	0.15±0.06	0.3±0.03	0.23±0.05	2.09±0.18	30
	30	0.17±0.03	0.37±0.01	0.30±0.01	1.48±0.19	50
120	10	0.12±0.11	0.35±0.08	0.23±0.06	1.32±0.68	20
	20	0.35±0.01	0.51±0.01	0.32±0.01	2.31±0.01	30
	30	0.08±0.02	0.39±0.07	0.25±0.04	0.85±0.09	50
150	10	0.10±0.02	0.39±0.01	0.26±0.02	0.99±0.31	20
	20	0.35±0.04	0.48±0.05	0.34±0.02	2.12±0.1	30
	30	0.10±0.01	0.34±0.02	0.25±0.01	1.17±0.01	50
180	10	0.05±0.01	0.28±0.01	0.24±0.03	0.73±0.02	20
	20	0.23±0.01	0.41±0.07	0.41±0.04	1.44±0.43	30
	30	0.07±0.01	0.39±0.02	0.3±0.01	0.63±0.03	50

Tableau 3-9 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du P3HT : PCBM (en solution dans le THN) avec des post recuits de 100 à 180 °C durant 5min

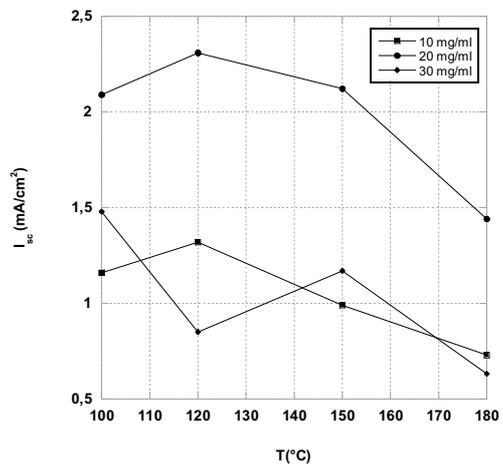
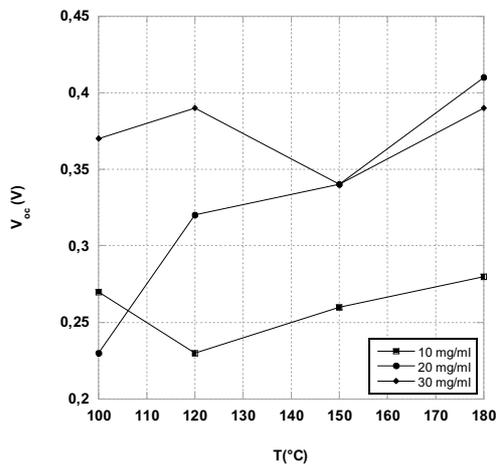
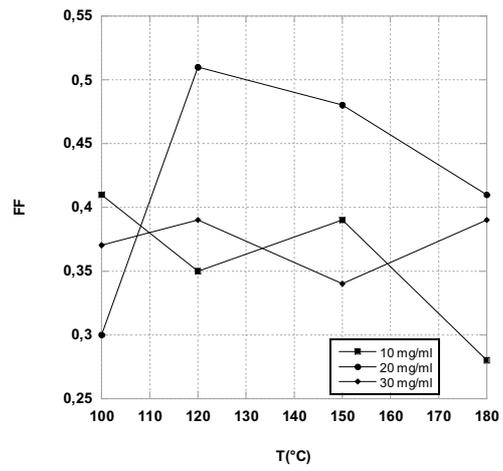
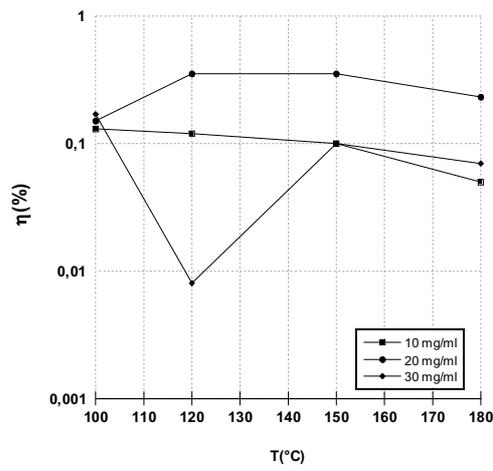


Figure 3-14: Evolution des paramètres photovoltaïques des OPVCs à partir d'un mélange P3HT : PCBM (1 : 2) en solution dans le THN en fonction de la température de recuit

T_{rec} (°C)	C [mg/ml]	$\eta\%$	$FF\%$	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm ²)	E (nm)
100	60	0.99±0.19	0.46±0.05	0.41±0.02	5.21±0.16	100
	80	0.1±0.01	0.33±0.02	0.66±0.01	0.95±0.02	120
	90	0.22±0.03	0.25±0.02	0.43±0.01	2.05±0.03	160
	120	0.092±0.01	0.14±0.02	0.48±0.01	1.36±0.02	210
120	60	0.84±0.05	0.45±0.03	0.43±0.02	4.38±0.17	100
	80	0.22±0.02	0.33±0.01	0.58±0.04	1.11±0.03	120
	90	0.56±0.01	0.27±0.01	0.50±0.01	4.15±0.01	160
	120	0.32±0.03	0.25±0.01	0.46±0.01	2.86±0.07	210
150	60	1.39±0.01	0.47±0.02	0.55±0.01	5.48±0.04	100
	80	0.22±0.01	0.31±0.01	0.59±0.01	1.21±0.09	120
	90	0.92±0.07	0.37±0.02	0.53±0.01	4.78±0.08	160
	120	0.93±0.21	0.37±0.05	0.51±0.01	4.88±0.38	210
180	60	1.86±0.01	0,6±0.02	0,6±0.01	5,17±0.01	100
	80	0.24±0.01	0.33±0.01	0.61±0.01	1.18±0.10	120
	90	0.47±0.03	0.38±0.03	0.60±0.02	2.11±0.23	160
	120	0.85±0.01	0.38±0.02	0.58±0.01	3.90±0.02	210

Tableau 3-10 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 : 2) (en solution dans le THN) avec post-recuit de 100 à 180 °C durant 5 min

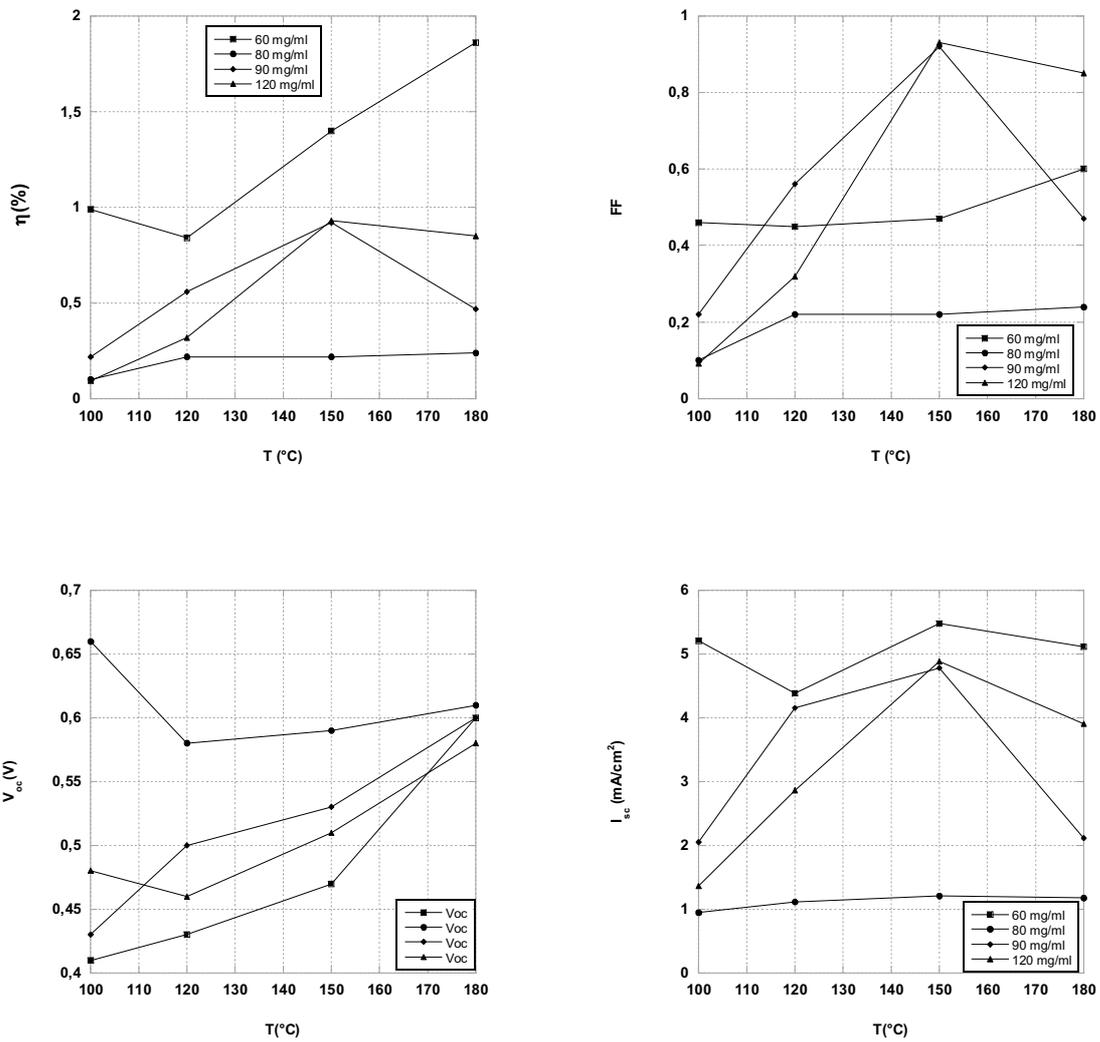


Figure 3-15 : Evolution des paramètres photovoltaïques des OPVCs préparées à partir du mélange P3HT : PCBM (1 : 2) en solution dans le THN en fonction de la température de recuit

Il est très net que les faibles épaisseurs (20-50 nm) conduisent à de très mauvaises performances. En effet l'absorption de la lumière n'est pas suffisante sur des couches fines ce qui conduit aux résultats atteints (Figure 3-14).

A partir d'une épaisseur de 100 nm, l'absorption commence à être plus efficace. En effet, pour des OPVCs à base d'un post recuit de 180 °C durant 5 min et pour une concentration de 20 mg/ml de la couche active, en la comparant à d'OPVCs à 60 mg/ml, le rendement est multiplié par 8.

D'autre part, les meilleures performances sont atteintes par une concentration de 60 mg/ml (Figure 3-15).

Nous remarquons également un changement de la couleur des substrats sans recuit en allant d'une concentration de 60 à 120 mg/ml de la couche active (Figure 3-16).

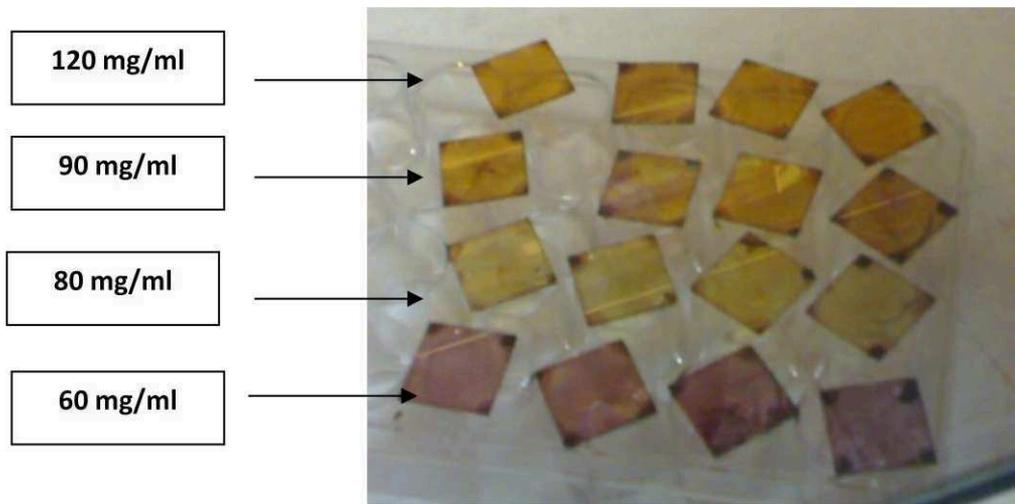


Figure 3-16 : Variation de la couleur de la couche active en fonction de sa concentration

3.3.3.2 Influence du moment de recuit

L'influence du moment de recuit a été également investiguée en faisant des recuits de 5 min à 180 °C et la concentration de la couche active était de 60 mg/ml.

$T_{rec} (°C)$	Valeurs	$I_{sc} (mA/cm^2)$	$V_{oc} (V)$	FF	$\eta(\%)$
Près recuit	M	4.57	0.36	0.46	0.75
Post recuit	M	5.17	0.6	0,6	1.86
post+pré recuit	M	5.43	0.37	0.4	0.81

Tableau 3-11 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du P3HT : PCBM (1 : 2) (60 mg/ml) en solution dans le THN avec un temps de recuit de 5 min à 180 °C

On note qu'il n'y a pas une grande influence du moment de recuit sur les performances des dispositifs. Cependant, le post recuit permet d'atteindre les meilleures performances.

3.3.3.3 Influence du temps de recuit

Nous avons aussi augmenté le temps de recuit à 30 min pour une concentration de la couche active de 60 mg/ml et 180 °C comme température de recuit. Les résultats sont listés dans le Tableau 3-12.

T_{rec} (°C)	Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Près recuit	M	5.02	0.35	0.47	0.83
Post recuit	M	3.41	0.57	0.49	0.92
post+pré recuit	M	4.74	0.59	0.52	1.45

Tableau 3-12 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 : 2) (60 mg/ml) en solution dans le THN avec un temps de recuit de 30 min à 180 °C

L'augmentation du temps de recuit ne semble pas améliorer les performances des OPVCs.

Pour mieux comprendre le fait qu'il n'y a pas une grande influence du temps et du moment de recuit. Des images AFM de films P3HT : PCBM (1 : 2 avec une concentration de 60 mg/ml) dans le THN ont été réalisées.

- **THN sans recuit**

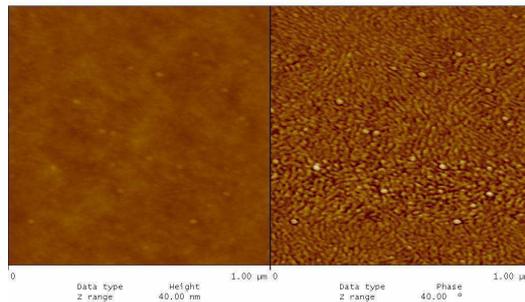


Figure 3-17 : Image AFM de films de P3HT : PCBM (e= 100 nm) dans le THN avec post recuit à 180 °C durant 5 min

- **THN avec recuit**

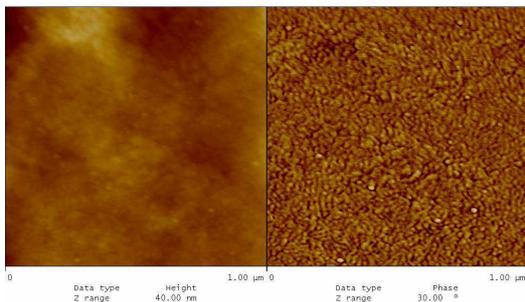


Figure 3-18 : Image AFM de films de P3HT : PCBM (e= 100 nm) dans le THN avec post recuit à 180 °C durant 5 min

On remarque qu'il n'y a pas de différence entre la couche active en solution avec ou sans recuit. Ceci peut expliquer le fait de ne pas avoir une très grande influence pour le THN sur les performances des cellules ceci est en accord avec les travaux de Vanlaeke et al¹⁴⁵.

3.3.4 Utilisation de l'ODCB

Nous avons également utilisé l'ODCB comme solvant, comme dans le cas du CB on a changé la vitesse du dépôt et la durée de recuit. Tout en gardant une température de recuit de 180 °C. Nous avons commencé par un mélange de P3HT : PCBM de 1 : 1 (28 mg/ml). La Figure 3-19 présente les caractéristiques courant-tension (I-V) des différentes OPVCs (ITO/PEDOT/ P3HT : PCBM/Al) avec ODCB. Les paramètres photovoltaïques (V_{oc} , I_{sc} , FF, η) extraits de ces courbes I-V sont regroupés dans le Tableau 3-13. L'épaisseur des films de P3HT : PCBM était de 300 à 320 nm comme dans le cas du CB.

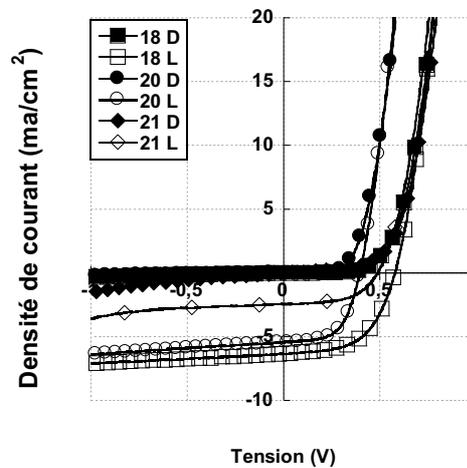


Figure 3-19 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base de l'ODCB (P3HT : PCBM est de 1 :1 [28 mg/ml]) avec post-recuit, près-recuit et près + post-recuit en échelle linéaire dans le noir et sous illumination (100 mW/cm²).

Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)	t(min)	e (tpm)
M18	5.87±0.81	0.58±0.01	5.09±0.17	0.41±0.01	0.57±0.01	2.07±0.09	5	320
M20	5.41±0.01	0.40±0.01	4.43±0.02	0.28±0.02	0.58±0.02	1.23±0.01	5	300
M21	2.81±0.90	0.53±0.06	2.08±0.80	0.38±0.04	0.53±0.05	0.81±0.41	60	300

Tableau 3-13 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de P3HT : PCBM (1 :1) (en solution dans l'ODCB (60 mg/ml) sans recuit, près-recuit et post-recuit.

Selon Tableau 3-13, le dépôt de la couche active à 1500 tpm, tout en utilisant un temps de recuit de 5 min permet d'atteindre un rendement de 2 %.

Vu que le meilleur rendement pour les OPVCs dans la littérature ainsi que celui que nous avons atteint est réalisé par le CB. Nous avons préféré nous limiter au CB comme solvant de la couche active

dont nous fixerons les paramètres pour nos prochains dispositifs, auxquels nous ferons varier l'anode afin de voir l'influence de ceci sur les performances des OPVCs. C'est ce que nous allons voir entre autres dans le chapitre 4.

Chapitre 4 : Optimisation de l'anode dans les OLEDs et OPVCs rigides

Introduction

Afin d'optimiser les caractéristiques des électrodes, nous avons entrepris des séries d'élaboration des diodes électroluminescentes organiques (PLEDs) et des cellules photovoltaïques organiques (OPVCs). Les électrodes utilisées sont constituées d'ITO recouvert de PANI hydrosoluble ou dispersée dans des solvants organiques. D'autre part, dans le cas des OPVCs, nous avons substitué le PEDOT par des latex de PEDOT dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) à Bordeaux.

4.1 Optimisation de l'anode dans les OLEDs

Nous avons étudié l'influence du pH, de la nature du dopant, du solvant, de la conductivité des dispersions de PANI et leur travail de sortie sur les caractéristiques des OLEDs.

4.1.1 Polyaniline hydrosoluble

4.1.1.1 Elaboration de PLEDs ITO/PANI hydrosoluble/PolyADS108GE/AL

Des PLEDs ayant comme structure ITO/PANI/PolyADS108GE/Al ont été réalisées. Une optimisation de l'épaisseur des films de PANI entre (30 ± 5) nm et (60 ± 5) nm a été effectuée. D'autres PLEDs à base du PEDOT ont été élaborées pour être utilisées comme référence dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons effectué des analyses par spectroscopie UV-Vis, diffraction des rayons X, mesure de la conductivité et la voltamétrie cyclique des différentes PANI utilisées.

4.1.1.1.1 Absorption UV-Visible

La Figure 4-1 représente le spectre UV-Visible de film de polyaniline hydrosoluble (pH=1,8 et 4,3) et d'un film de PEDOT.

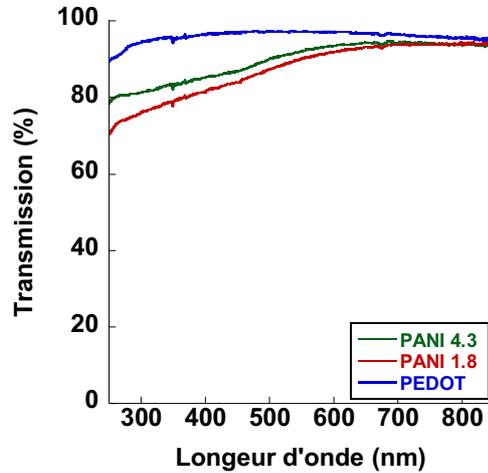


Figure 4-1 : Spectre de transmission de films de PANI hydrosoluble (1,8 et 4,3) (l'épaisseur des films est de l'ordre de $30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$)

Les films de PANI hydrosoluble sont transparents dans le visible avec une transmission aux alentours de 80 % entre 400 nm et 560 nm et plus de 90 % au delà de 560 nm. Cette bonne transparence dans le domaine du visible permet leur utilisation comme couche d'injection des trous dans les PLEDs. La PANI 1,8 absorbe légèrement plus que la PANI 4,3 au dessous de 500 nm.

4.1.1.1.2 Diffraction des Rayons X

Les spectres de diffraction de la PANI 1,8 et 4,3 sont illustrés par La Figure 4-2.

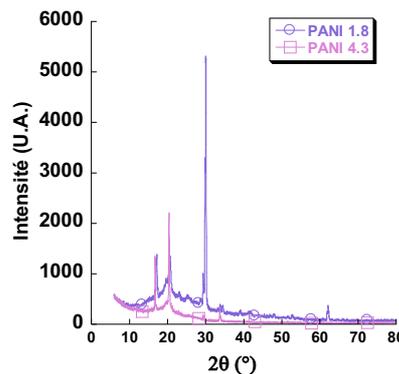


Figure 4-2 : Diffractogramme des Rayons X de film de PANI sous forme de films minces

Le diffractogramme du film de PANI 1,8 montre un pic à $2\theta = 30^\circ$. Ce pic est caractéristique d'une cristallinité partielle du polymère^{149,150}. Ce pic disparaît pour la PANI 4,3, de ce fait la cristallinité diminue. De toute évidence la PANI 1,8 est plus cristalline que la PANI 4,3.

4.1.1.1.3 Etude de la conductivité des films de PANI

La conductivité des films de polyaniline (30 nm± 5 nm) est mesurée avec la méthode des quatre pointes en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{\ln 2}{\pi} \frac{1}{e}$$

I, V et e sont respectivement le courant appliqué en (A), la tension mesurée en (V) et l'épaisseur du film de PANI en (nm). La conductivité est présentée dans le Tableau 4-1.

HIL film	σ(S/cm)
PANI 1.8	2.75
PANI 4.3	4.45 .10 ⁻²
PEDOT	1.24 10 ⁻⁴

Tableau 4-1 : Conductivité de films de polyaniline hydrosoluble et de film de PEDOT

Le Tableau 4-1 montre que la conductivité du film de PANI dépend fortement du pH de la dispersion utilisée pour le produire comme ceci a été déjà observé par Shaolin Mu¹⁵¹. On remarque que la conductivité du film de PANI 1,8 est 60 fois plus grande que celle du film de PANI 4,3. Donc plus la solution de PANI est acide, plus la conductivité du film est élevée.

Ceci peut être expliqué par le fait que pour convertir la dispersion de PANI de pH= 1,8 ayant comme dopant un acide sulfonique en dispersion de PANI de pH= 4,3, le fournisseur a rajouté une base (une amine) afin de diminuer l'acidité du milieu. Le taux de dopage de la PANI est donc réduit ce qui produit une diminution de la conductivité des films. La conductivité est donc déterminée par le degré de protonation qui est conditionné par le pH comme ceci a été confirmé récemment par N.V. Blinova et ses collaborateurs¹⁵². Le fait que la PANI produite dans des conditions acides ait une conductivité électrique élevée a déjà été rapporté dans la littérature¹⁵³. Le pH de la solution influence fortement la conductivité du film de PANI et par la suite les performances des PLEDs.

4.1.1.1.4 Voltamétrie cyclique

De part la nature des porteurs de charges dans les matériaux organiques, il est possible de déterminer les positions des niveaux LUMO et HOMO à partir des potentiels électrochimiques obtenus respectivement par injection d'électron (réduction du polymère) et par injection de trous (oxydation du polymer). Ces potentiels sont accessibles par une technique de mesure électrochimique: la voltamétrie cyclique à balayage linéaire décrite précédemment. Nous avons donc utilisé cette méthode pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO de la PANI hydrosoluble, afin de mieux comprendre les causes d'amélioration de l'injection des charges et l'augmentation de la luminance.

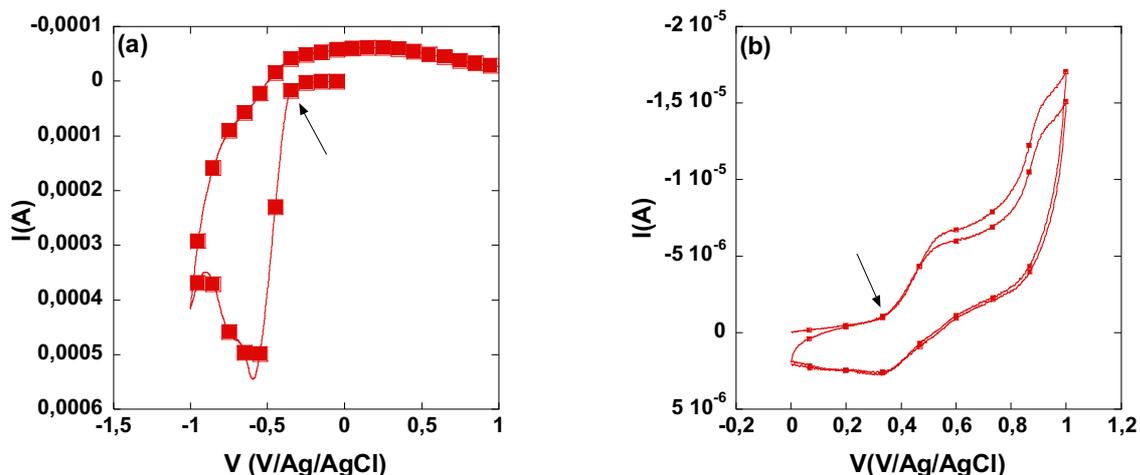


Figure 4-3 : Voltamétrie cyclique d'une dispersion de PANI 1,8 [(a) réduction et (b) oxydation. Vitesse de balayage: 100 mV/s ; ET: C vitreux, ER: Ag/AgCl ; CE : Pt ; électrolyte : tetrabutyl ammonium hexafluorophosphate/ acétonitrile]

Les niveaux HOMO et LUMO ont été évalués à partir des potentiels de seuil des pics d'oxydation et de réduction respectivement (E_{onset} , au niveau des flèches) en considérant que le niveau d'énergie de l'électrode au calomel saturé (ECS) par rapport au vide est de $4,4 \text{ eV}^{154}$:

$$\text{LUMO(eV)} = [E_{\text{red onset}} (\text{vs ECS}) + 4.4]$$

$$\text{HOMO (eV)} = [E_{\text{ox onset}} (\text{vs ECS}) + 4.4]$$

Or nous avons utilisé une électrode de référence en Ag/AgCl dont le potentiel est de $-0,045 \text{ V/ECS}$. Il convient donc de soustraire $0,045 \text{ V}$ aux potentiels mesurés pour obtenir les potentiels par rapport à l'électrode au calomel saturé.

D'après la Figure 4-3, les potentiels des pics de réduction et d'oxydation et leurs niveaux LUMO et HOMO associé sont :

$$E_{\text{red onset}} = -0,33 \text{ V / Ag/AgCl} = -0,375 \text{ V / ECS} \text{ soit LUMO} = -4,025 \text{ eV}$$

$$E_{\text{ox onset}} = 0,37 \text{ V / Ag/AgCl} = 0,325 \text{ V / ECS} \text{ soit HOMO} = -4,725 \text{ eV}$$

Donc le gap est de **0.70 eV**

Le même processus a été employé pour la dispersion de PANI 4,3 et le PEDOT. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4-2 .

Polymères	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PANI 1.8	- 4.72	- 4.025
PANI 4.3	- 4.74	- 4.038
PEDOT	- 5.2	- 4.1

Tableau 4-2 : Position des niveaux HOMO et LUMO de dispersion de PANI 1,8, et de PANI 4,3 et du PEDOT

Les niveaux HOMO et LUMO du polymère électroactif ADS108GE ont été mesurés à 5,14 et 2,9 eV. Donc si le niveau HOMO de la couche injectrice de trous est proche de 5,14 eV, l'injection de trous sera facilitée. Il semble donc à la vue de ces résultats que l'injection de trous sera similaire pour les PANIs 1,8 et 4,3 et devrait être facilitée dans le cas du PEDOT.

4.1.1.1.5 Les caractéristiques courant-tension-luminance (I-V-L) des PLEDs

La Figure 4-4 montre les caractéristiques (I-V-L) des PLEDs de type ITO/PANI/PolyADS108GE/Al à base de PANIs hydrosolubles (pH=1,8 et 4,3). Dans la suite nous appellerons films de PANI 1,8 ou de PANI 4,3 les électrodes formées à partir des dispersions de PANI de pH 1,8 ou 4,3.

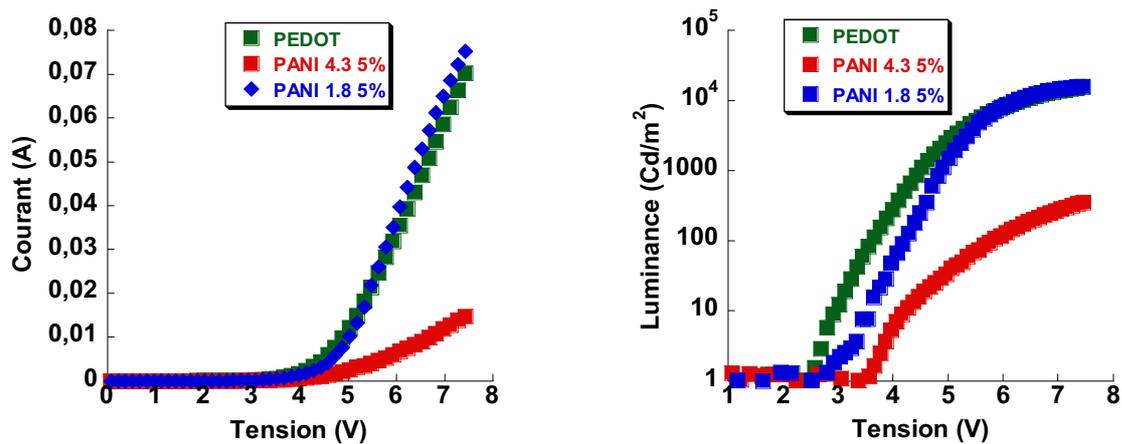


Figure 4-4 : Courbes I-V et L-V de diodes ITO/PANI (30 nm) ou PEDOT (40 nm)/PolyADS108GE/Al

On constate que la PANI 1,8 permet d'atteindre une très bonne luminance de l'ordre de 15000 Cd/m^2 à 7 V. De plus, la tension de seuil est obtenue à 2,5 V. En revanche, les performances des films de PANI 4,3 sont inférieures à celles des films de PANI 1,8. En effet, avec un film de PANI 4,3 la luminance des PLEDs atteint seulement 300 Cd/m^2 à 7 V et la tension de seuil est de 3,4 V. La PANI la plus acide permet d'atteindre une luminance plus élevée et une tension de seuil plus faible.

Les rendements lumineux (Lm/W) et les rendements quantiques (Cd/A) sont présentés dans la Figure 4-5.

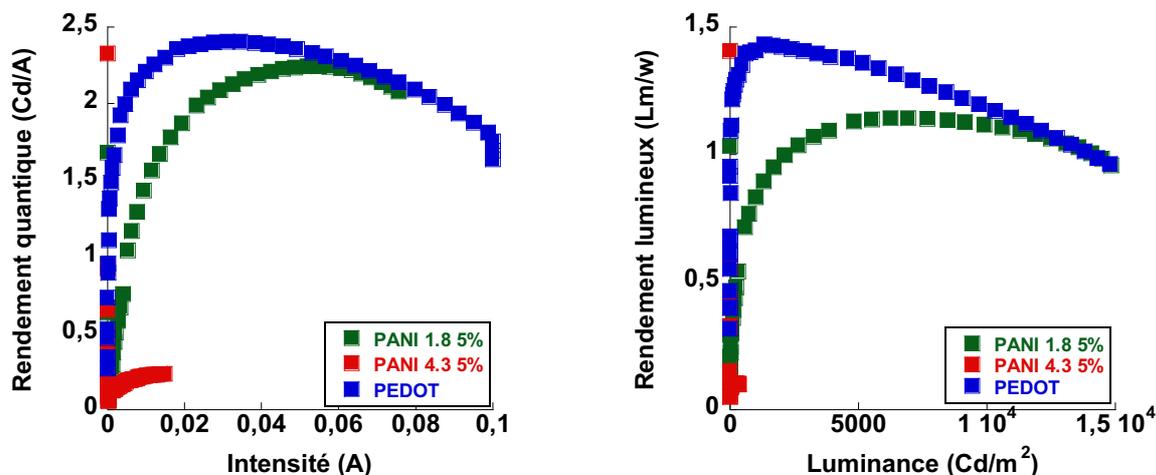


Figure 4-5 : Rendement lumineux et quantique de la PANI (1,8 et 4,3) et du PEDOT

On observe un rendement quantique maximal de l'ordre de 2,24 et 0,23 Cd/A respectivement pour les films de PANI 1,8 et de PANI 4,3. Comme les niveaux HOMO des deux PANIs sont très proches, la différence observée dans les performances ne provient pas de l'injection de trous. Cependant, la conductivité de la PANI 1,8 est 2 ordres de grandeur supérieure à celle de la PANI 4,3. Donc dans le cas de niveaux HOMO de même énergie une conductivité plus grande de la couche d'injection de trous permet d'améliorer l'électroluminescence des dispositifs.

En outre, les performances obtenues avec la PANI 1,8 sont équivalentes à celles obtenues avec un film de PEDOT (2,3 Cd/A) dans les mêmes conditions expérimentales. Dans ce cas même si la conductivité de la PANI 1,8 est bien supérieure à celle du PEDOT, le niveau HOMO du PEDOT est 0,4 eV supérieur à celui de la PANI 1,8. L'injection de trous s'effectue mieux avec le PEDOT mais le transport est meilleur avec la PANI 1,8. Ces deux effets contradictoires semblent se compenser et résultent donc en des électroluminescences comparables.

Par ailleurs, la tension de seuil des PLEDs à base de la PANI 1,8 est similaire à celle obtenue avec le PEDOT malgré les 0,4 eV de différence entre les niveaux HOMO des deux matériaux. Donc la tension de seuil ne dépend pas uniquement du niveau d'énergie de la couche d'injection de trou.

4.1.2 Polyaniline dispersée dans des solvants organiques

L'utilisation de dispersion de PANI hydrosolubles comme on l'a vu dans les paragraphes précédents est très respectueuse de l'environnement du point de vue de sa fabrication et permet l'utilisation d'un éventail de dopants moléculaires hydrosolubles. Cependant, l'eau est parfois difficile à éliminer de la couche de PANI et peut affecter la fonctionnalité de l'anode. De la sorte, le dépôt à la tournette des dispersions de PANI à partir d'un autre solvant peut se révéler intéressantes. Cependant,

le choix du solvant est crucial car la couche du polymère électroluminescent est déposée au dessus de la PANI qui ne doit en aucun cas être redissoute. Différents mélanges de solvants ont été utilisés pour disperser la polyaniline:

- PANI-TDMB : tétrahydrofurane (74%) / DMSO (12%) / éthanol (12%)
- PANI-EGDMB : éthylène glycol diacétate (74%) / DMSO (12%) / éthanol (12%)
- PANI-HFI : hexafluoro isopropanol (86%) / 1-éthoxy-2-propanol (12%)

Les dopants utilisés sont des acides sulfoniques qui sont des dopants “classiques” des PANIs. La nature de ces dopants demeure confidentielle à la demande de notre fournisseur (Paniplast-Rescoll).

De plus, deux types de dopants possédant deux masses molaires différentes ont été utilisés : 398 g/mol (appelé P2) et 500 g/mol (appelé P5). Le Tableau 4-3 résume les différentes caractéristiques des PANIs utilisées.

Echantillon	Solvant	Dopant
TDMB- P2	- Tétrahydrofurane ($T_e = 67^\circ\text{C}$)	: 74 %
	- DMSO ($T_e = 189^\circ\text{C}$)	: 12 %
	- Ethanol	: 12 %
	- Extrait sec de la PANI dopée	: 1-2 %
EGDMB- P2	- Ethylène glycol diacétate ($T_e = 181-191^\circ\text{C}$)	: 74 %
	- DMSO	: 12 %
	- Ethanol	: 12 %
	- Extrait sec de PANI dopée	: 1-2 %
HFI- P2/P5	-Hexafluoro isopropanole	: 86 %
	-1-éthoxy-2-propanole ($T_e = 132^\circ\text{C}$)	: 12 %
	- Extrait sec de la PANI dopée	: 2 %

Tableau 4-3 : Caractéristiques des différentes dispersions de polyaniline dans les solvants organiques

Une étude similaire à celle faite avec la Polyaniline hydrosoluble a été réalisée pour les dispersions de PANI dans les solvants organiques.

4.1.2.1.1 Absorption UV-Visible

Les spectres UV-Visible des films de PANI dispersées dans les solvants organiques sont présentés dans la Figure 4-6.

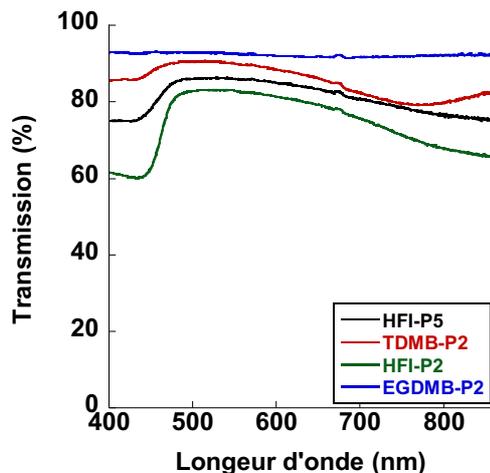


Figure 4-6 : Spectre de transmission des films de PANI ($e=30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$): PANI HFI-P5, PANI TDMB-P2, PANI HFI-P2 et PANI EGDMB P2

On observe que la transparence des films de PANI dépend fortement du solvant et du dopant. Les films de polyaniline dispersée dans le di-acétate éthylène glycol (EGDMB) sont très transparents avec une transmission de 90 %. Les films de PANI dispersée dans le tétrahydrofurane (TDMB) absorbent légèrement plus au-delà de 700 nm, pourtant sa transmission reste supérieure à 80 %.

Les films de PANIs dispersées dans l'hexafluoro isopropanol (HFI-P2 et HFI-P5) sont moins transparents que les précédents au dessous de 450 nm. Le film de PANI HFI-P2 est le moins transparent avec un taux de transmission entre 80 % et 60 %. Cette diminution de transmission vers les faibles longueurs d'onde rend les films de PANI dispersée dans le hexafluoro isopropanol convenables comme HIL en l'utilisant avec des polymères électroluminescents verts ou rouges.

4.1.2.1.2 Diffraction des Rayons X

La cristallinité des films de Polyaniline dispersée dans des solvants organiques a été étudiée par diffraction des rayons X (Figure 4-7). On constate qu'ils sont tous moins cristallins que les films de PANI hydrosolubles. On remarque aussi une structure amorphe avec deux bandes centrées à $2\theta \approx 16^\circ$ ($5,53 \text{ \AA}$) et 21° ($d= 4,22 \text{ \AA}$). Celle à 21° est attribuée à la périodicité perpendiculaire aux chaînes du polymère de la polyaniline¹⁵⁵. La PANI EGDMB-P2 est la plus cristalline parce que la bande à 21° est la plus prononcée. Le film de PANI TDMB-P2 est légèrement moins cristallin suivi par les films de PANI HFI-P5 et de PANI HFI-P2. Cependant, la bande à 21° pour le film de PANI HFI-P2 est plus large et plutôt mal définie en comparaison avec la bande du film de PANI HFI-P5. Il a été démontré que la cristallinité des films de PANI dépend de la nature du dopant qui peut engendrer des interactions secondaires et créer un certain degré d'ordre dans les chaînes^{150,156,157}. La perte de la cristallinité se traduit par la disparition ou l'augmentation de la largeur de la bande situé à $2\theta \approx 21^\circ$ ¹⁵⁰.

Les différents solvants utilisés sont responsables de ces différences de cristallinités observées. Les solvants majoritaires dans les solutions de PANI-EGDMB, PANI-TDMB et PANI HFI sont respectivement l'éthylène glycol diacétate (74 %), le THF (74 %) et l'hexafluoro isopropanol (86 %) dont les points d'ébullition sont respectivement 186 °C, 67 °C et 59 °C. Pendant le sping coating l'éthylène glycol diacétate est plus lentement éliminé du film à cause de son point d'ébullition élevé ce qui permet une meilleure organisation de celui-ci. Par contre l'hexafluoro isopropanol s'évapore plus rapidement, ce qui conduit à des films moins organisés et moins cristallins.

En outre, plus la longueur du dopant augmente, plus la bande à $2\theta \approx 21^\circ$ devrait être intense et étroite²². Ceci explique l'allure des courbes des diffractions des rayons X des films de PANI HFI-P2 par rapport aux films de PANI-HFI-P5.

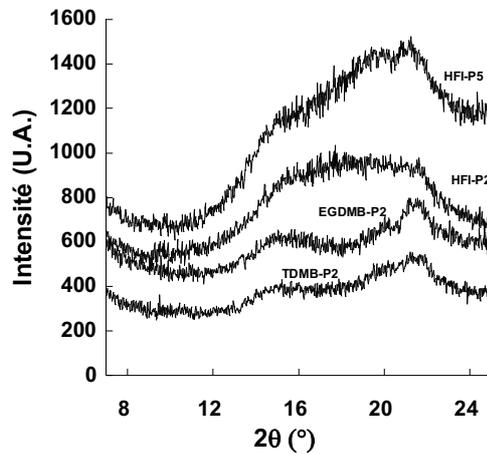


Figure 4-7 : Diffractogrammes des rayons X des films de PANI HFI-P5, PANI HFI-P2, PANI EGDMB-P2 et PANI-TDMB-P2

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que le solvant et le dopant de la PANI jouent un rôle crucial dans la cristallinité des films. D'autre part, on remarque que l'amplitude des bandes est relativement faible. En conséquence, la fraction volumique de la phase cristalline est plus petite que celle de la phase amorphe.

4.1.2.1.3 *Etude de la conductivité*

La conductivité des films de la polyaniline ($e = 30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) est mesurée avec la méthode des quatre pointes (Tableau 4-4).

HIL film	σ (S/cm)
PANI HFI-P2	3.8
PANI HFI-P5	$2.63 \cdot 10^{-4}$
PANI TDMB-P2	$5 \cdot 10^{-4}$
PANI EGDMB-P2	0.173
PEDOT	$1.24 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-4 : Conductivité de films de polyaniline dispersée dans les solvants organiques

On constate que la conductivité des films obtenus avec la PANI dispersée dans les solvants organiques dépend fortement des solvants et des dopants.

La dispersion de PANI HFI-P2 donne les films les plus conducteurs et la dispersion de PANI HFI-P5 les moins conducteurs. Ceci est dû probablement à la taille des dopants, puisque les deux polymères sont solubilisés dans le même solvant. Ils se différencient uniquement par la taille du P2 qui est inférieure à celle du P5. Un dopant plus petit semble donc augmenter la conductivité.

Ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus par A. Tursun et al et T. Lindfors et ses collaborateurs^{158,159} qui ont montré qu'une grande taille du dopant augmente la distance interchaîne dans le polymère. De la sorte, la conductivité augmente^{158,159}. Ce qui montre que d'autres facteurs rentrent en jeu, d'où l'étude effectuée par voltamétrie cyclique.

Le Tableau 4-4 montre aussi que lorsque le dopant est maintenu constant, le solvant influence la conductivité. Il a été rapporté dans la littérature que la conductivité des films de PANI dépend du degré de dopage, de l'état de l'oxydation, de la morphologie des particules, de la cristallinité, des interactions interchaînes, de la masse molaire, etc^{159,160}. En se basant sur ces considérations, la différence entre la PANI EGDMB-P2 et la PANI TDMB-P2 peut être expliquée par les résultats des rayons X. Ces derniers révèlent que la PANI EGDMB-P2 est plus cristalline que la PANI TDMB-P2. Ce qui peut expliquer la conductivité plus élevée de la PANI EGDMB-P2.

Quant à la PANI HFI-P2 en dépit de sa faible cristallinité, elle possède une conductivité très élevée. Dans ce cas la conductivité de la phase cristalline joue un rôle mineur dans la conductivité des films. La conductivité dépend essentiellement de la phase amorphe du polymère et qui est prédominante si on se réfère aux diffractogrammes RX.

Ainsi, les résultats montrent que le dopant et le solvant influencent fortement la conductivité²².

4.1.2.1.4 *Mesure des HOMO par voltamétrie cyclique*

Pour mieux comprendre les résultats, nous avons également utilisé la voltamétrie cyclique pour déterminer les HOMO des solutions de polyaniline dans les solvants organiques.

Polymère	PANI EGDMB	PANI TDMB	PANI HFI-P2	PANI HFI-P5	PEDOT
HOMO (eV) ± 0.05	- 4.63	- 4.52	- 4.57	- 4.63	- 5.15

Tableau 4-5 : Niveaux d'énergie HOMO des solutions de la Polyaniline dans les différents solvants organiques

Selon le Tableau 4-5, nous remarquons que le niveau HOMO de la solution de PANI dans les solvants organiques s'étend entre - 4,52 et - 4,63 eV, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues pour les dispersions de PANI dans l'eau. Par conséquent, la barrière à l'injection des trous est plus grande que dans le cas des PANIs hydrosolubles ce qui peut engendrer une faible injection des charges engendrant des faibles performances des dispositifs.

On observe également une faible différence entre les niveaux HOMO des différentes dispersions de PANI dans les solvants organiques (maximum 0.11 eV).

4.1.2.1.5 ITO/PANI en solvant organique/PolyADS108GE/Al

Des PLEDs ayant comme structure ITO/PANI/PolyADS108GE/Al ont été élaborées L'épaisseur des films de PANI était de 30 nm \pm 5 nm. Les caractéristiques Luminance-Tension sont présentées (Figure 4-8).

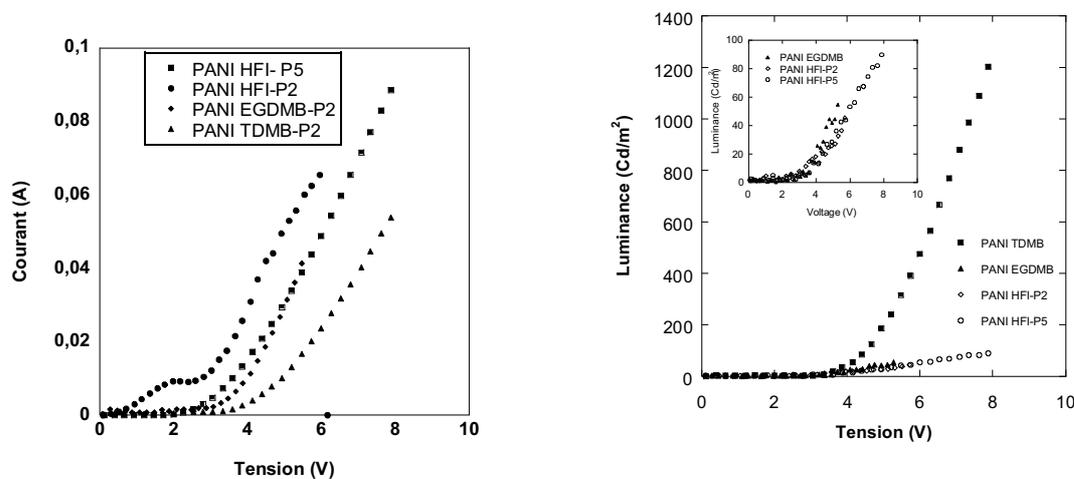


Figure 4-8 : Caractéristiques I-V et L-V des PLEDs ayant pour électrode un film de la PANI dispersée dans les solvants organiques

On constate que le comportement des diodes élaborées à base de films de PANIs dispersée dans les solvants organiques est complètement différent des précédentes et les performances sont beaucoup moins bonnes en termes de luminance. Les dispositifs ayant les meilleures performances proviennent de films de PANI TDMB-P2 avec une luminance maximum de 7,6 V et une tension de seuil observée à 2,7 V. Toutefois, les PLEDs à base de films de PANI EGDMB-P2, PANI-HFI-P5 et PANI HFI-P2

atteignent 60 Cd/m^2 à 6 V. Les niveaux HOMO des PANIs en solvant organique varient entre -4,52 et -4,63 eV alors qu'ils étaient de l'ordre de 4,75 eV pour les PANIs aqueuses. Ceci crée une barrière à l'injection de trous plus grande et diminue les performances des dispositifs. De plus la PANI-HFI est la moins transparente ce qui pourrait, au moins expliquer les faibles luminances obtenues à l'aide de ce polymère.

- **Conclusion**

Pour récapituler, nous avons démontré que les films de PANI hydrosolubles utilisés comme électrode dans les PLEDs associent à la fois une conductivité et une transparence très élevées dans l'UV-Visible. De plus, on a constaté que l'insertion d'un film de PANI 1,8 entre l'ITO et le poly(ADS108GE) permet d'aboutir à de très bonnes performances et même similaires aux dispositifs élaborés à base du PEDOT comme HIL dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci peut être expliqué par une acidité très élevée de la solution de la PANI 1.8 qui produit des films très conducteurs.

Quant aux dispositifs à base de PANI dispersée dans des solvants organiques, les performances sont moins bonnes et la luminance la plus élevée a été atteinte par le couple TDMB-P2. Nous avons aussi démontré que la nature du solvant et du dopant influence énormément la conductivité et la cristallinité de la PANI et par la suite les performances des PLEDs.

4.2 Optimisation de l'anode dans les cellules solaires organiques (OPVCs)

4.2.1 Electrode à base de polyaniline et d'ITO

4.2.1.1 Polyaniline hydrosoluble

Notre objectif consiste à savoir si nous avons besoin d'une conductivité élevée de la couche d'injection de trous pour avoir des rendements élevés dans les cellules solaires organiques. D'autre part, nous étudierons l'influence de la nature du solvant, du dopant et de l'épaisseur de l'électrode sur les performances des dispositifs comme ceci a été fait pour les OLEDs.

Des séries de cellules photovoltaïques en configuration ITO/PANI/P3HT:PCBM/Al ont été réalisées et caractérisées. Nous avons travaillé avec la composition de la couche active déjà optimisée auparavant (P3HT : PCBM [65 mg/ml = 1 : 0,8]) et dans les mêmes conditions expérimentales. Nous

allons conserver cette concentration tout au long de ce travail. A chaque fois les performances sont obtenues en calculant une moyenne sur 6 OPVCs.

4.2.1.1.1 PANI à pH 1,8 et 4,3

Nous avons commencé par tester les dispersions de PANI (pH= 1,8 et 4,3) qui ont été utilisées précédemment dans les OLEDs. Les rendements étaient très faibles de l'ordre 0,01 % et de 0,07 % respectivement pour la PANI 1,8 et la PANI 4,3 (Tableau 4-6). Dans un premier temps, nous avons fait des filtrations (PTFE: 0,2 à 0,45 μm) et les rendements restaient très faibles. Dans un second temps, nous avons fait varier les vitesses de dépôt de notre film (2000 à 5000 tpm). L'aspect du film ne s'améliorait pas. En dépit de l'agitation des dispersions de la PANI avec l'ultrathurax durant 1 heure, les films restaient peu homogènes et très opaques. Donc, nous avons supposé que les dispersions ont été dégradées. Afin de vérifier ceci, des analyses AFM ont été effectuées sur des films de PANI 1,8 et 4,3. Les images obtenues sont représentées sur la Figure 4-9.

- **PANI 1,8 et PANI 4,3**

<i>Polymères</i>	$I_{sc} (mA/cm^2)$	$V_{oc} (V)$	$I_{max} (mA/cm^2)$	$V_{max} (V)$	<i>FF</i>	$\eta(\%)$
PANI 1.8	0.91±0.20	0.37±0.02	0.40±0.16	0.19±0.08	0.20±0.02	0.07±0.02
PANI 4.3	0.12±0.06	0.37±0.03	0.05±0.03	0.14±0.01	0.15±0	0.01±0.01

Tableau 4-6 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI 1,8 et PANI 4,3 (5000 tpm)

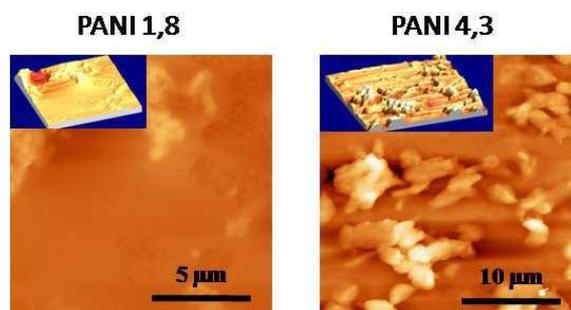


Figure 4-9 : Images AFM de PANI 1,8 et 4,3

Ces images AFM montrent qu'il y a une séparation de phase qui est beaucoup plus importante pour PANI 4,3 parce que la taille des agrégats observés pour PANI 1,8 est plus petite que celle de PANI 4,3. Ceci explique d'une part les performances obtenues et la dégradation des solutions. D'autres dispersions de polyanilines hydrosolubles plus concentrées et ayant des pH de 1 à 2 ont été testées.

4.2.1.1.2 PANI HO P5 et PANI 239

Nous avons réalisé une série de cellules solaires ayant comme structure ITO/PANI/P3HT : PCBM/Al. Les films de PANI ont été déposés à une vitesse de 3000 tpm à 5000 tpm ($e= 60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ et $30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$). Nous avons testé différentes dispersions de PANI: PANI HO P5 B (5 %), PANI HO

P5 E (5 %), PANI HO P5 C (6 %) (fournis par Paniplast-Rescoll). La différence entre l'échantillon E et B consiste dans l'ajout du poly(acrylamide) (PAM) (un agent de contrôle de la rhéologie du polymère) dans l'échantillon E. D'autre part, la concentration de PANI dans la dispersion varie de 5 % à 6 %. Le dopant utilisé est l'acide sulfonique P5 qui avait été utilisé dans les PANIs en solvant organique. Pour des raisons de confidentialité la nature de ce dernier ne sera pas divulguée.

Deux autres échantillons (fourni par Paniplast-Rescoll) PANI 239 (B) (avec PAM) et PANI 239 (C) (sans PAM) ont également été étudiés.

- **PANI 239 B et la PANI 239 C**

<i>Polymères</i>	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	<i>FF</i>	η (%)	<i>Rs</i> (Ω .cm ²)	<i>Rsh</i> (Ω .cm ²)
B	0.07±0.02	0.36±0.01	0.03±0.01	0.19±0.01	0.25±0.01	0.01±0.01	22670	6182
C	0.09±0.01	0.35±0.02	0.05±0.01	0.19±0.01	0.27±0.02	0.04±0.04	18132	3927

Tableau 4-7 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI 239 (B) et de PANI 239 (C) (60 nm)

Un premier aperçu de ces tableaux montre qu'il n'y a pas une très grande différence entre les deux matériaux. Néanmoins, les performances sont faibles et ceci peut être expliqué par des résistances séries très grandes de l'ordre de 20000 (Ω .cm²) pour la PANI 239 B et la PANI 239 C. Par conséquent, il y a une diminution de potentiel dans les dispositifs quand la densité de courant augmente. Ceci engendre une baisse du produit $I_{max} \cdot V_{max}$ et par la suite du FF et du rendement η ¹⁶¹.

Nous avons également supposé qu'une épaisseur de 50 nm peut engendrer des difficultés de transport des trous dans la PANI HIL. Donc cette épaisseur n'est pas adéquate pour atteindre les meilleurs rendements. Par conséquent de nouveaux films de PANI déposés à 5000 tpm ($e = 30 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$) ont été élaborés. Les courbes sont représentées dans la Figure 4-11 et les performances extraites de ces dernières sont listés dans le Tableau 4-9.

- PANI 239 (B) et PANI 239 (C)

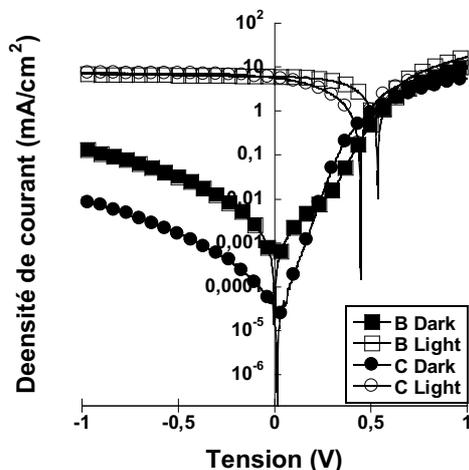


Figure 4-10 : Représentation semi-logarithmique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm²) de PANI 239 (B) et de PANI 239 (C)

Polymère	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$I_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$
B	5.76±0.62	0.52±0.02	4.21±0.52	0.35±0.01	0.48±0.04	1.44±0.17	32	777
C	5.17±0.80	0.44±0.01	2.95±0.53	0.24±0.01	0.31±0.02	0.72±0.15	87	153

Tableau 4-8 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI 239 (B) et de PANI 239 (C) (30 nm)

On note que les performances des dispositifs ayant une épaisseur de 30 nm sont meilleures que celles élaborées à 60 nm. En effet les rendements sont meilleurs pour PANI (B). Ce qui peut être expliqué par l'ajout du PAM qui améliore la qualité des films et diminue les résistances.

- PANI HO P5 (B) (5%), PANI HO P5 (C) (6%) et PANI HO P5 (E) (5%)

Les premiers résultats obtenus avec des PANI HO P5 ayant une épaisseur de 60nm ± 5nm aboutissent à des rendements très faibles. Le meilleur rendement est de l'ordre de 0,01%. Nous avons obtenus de meilleurs résultats pour des épaisseurs de 30nm ± 5nm

Les caractéristiques courant-tension (I-V) des différentes cellules solaires ayant comme HIL PANI (B), (C) et (E) sont représentées par les courbes I-V dans la Figure 4-12. Les paramètres photovoltaïques (V_{oc} , I_{sc} , FF , η) extraits de ces courbes I-V sont regroupés dans le Tableau 4-8.

Polymère	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$I_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$
B	1.77±0.52	0.44±0.03	1.14±0.37	0.31±0.02	0.45±0.02	0.36±0.14	58	916
C	2.86±0.45	0.43±0.01	1.69±0.26	0.28±0.02	0.39±0.04	0.48±0.09	52	913
E	3.19±0.52	0.44±0.01	2.02±0.36	0.29±0.01	0.41±0.01	0.57±0.08	49	381

Tableau 4-9 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI HO P5 (B), PANI HO P5 (C) et PANI HO P5 (E) (30 nm± 5 nm)

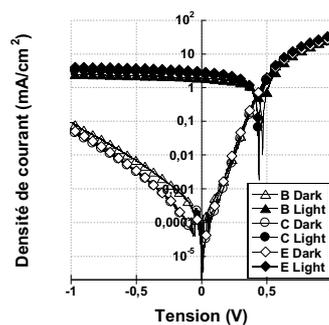


Figure 4-11 : Représentation semi-logarithmique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm²) de la PANI HO P5 B (5%), PANI HO P5 C (6%) et la PANI HO P5 E (5%)

Selon le Tableau 4-9, on remarque qu'en diminuant l'épaisseur des PANI HIL à 30 nm les performances des OPVC s'améliorent. On remarque également que les résistances séries sont beaucoup plus faibles, ce qui montre qu'en diminuant l'épaisseur la résistance de la couche diminue ce qui permet un meilleur transport des charges et par la suite de meilleures performances (facteur de forme et rendement plus élevé). Les OPVCs à base de PANI HO P5 E (5 %) comme HIL présentent les meilleures performances avec un $I_{sc} = 3,19 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,44 \text{ V}$ et $\eta = 0,57 \%$. Une concentration de 5 % est la plus adéquate pour obtenir une PANI comme HIL. L'addition de PAM à la PANI (E) améliore les performances. Ce qui est confirmé par les faibles résistances série ($49 \Omega.cm^2$) et l'amélioration du rendement ce qui est en accord avec les travaux de Brabec et al¹⁶². Toutefois, le rendement obtenu pour PANI (B) comme HIL est 63 % moins élevée qu'avec PANI (E) ce qui peut être dû à la diminution de I_{sc} (55 %) qui produit une diminution de la mobilité des porteurs de charges¹⁶³.

Pour mieux comprendre ces résultats nous avons effectué la mesure de la conductivité de films de PANI sur verre par la méthode des quatre pointes. La conductivité est de l'ordre de 10^{-2} S/cm pour la PANI B, C et E. Puis nous avons fait des spectres de transmittance des films de PANI (30 nm) déposés sur du verre (Figure 4-12). On constate que les films de PANI B, C et E sont très transparents dans l'UV-Vis et il n'y a pas une grande différence entre les 3 échantillons. Donc nous avons opté pour l'utilisation du microscope optique pour voir s'il y a une différence de morphologie des films des 3

PANIs (Figure 4-13). On observe un aspect très lisse des 3 PANIs et on ne voit pas de différence entre les 3.

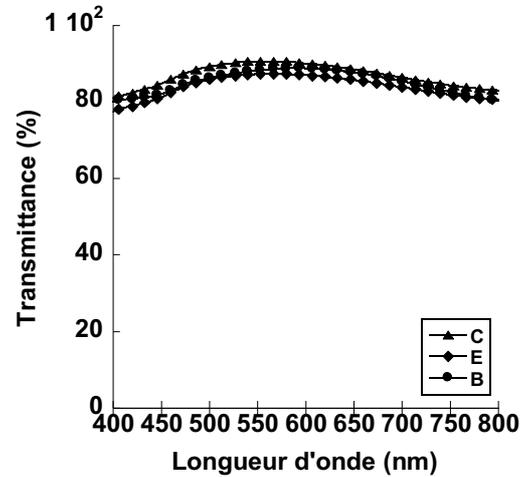


Figure 4-12 : les spectres de transmittance de film de PANI B, C et E (30 nm)

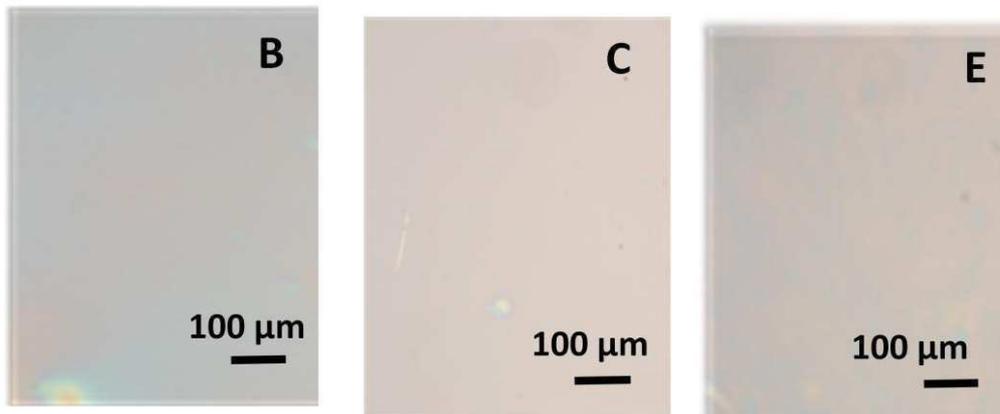


Figure 4-13 : Images au microscope optique de la PANI B, C et E

Pour conclure cette partie, nous avons remarqué que l'épaisseur des PANI utilisées comme HIL dans les OPVCs influence énormément les performances de ces derniers. Une épaisseur de 30 nm semble la plus adéquate car elle améliore le transport des charges dans le polymère. De plus, l'ajout du PAM semble améliorer les performances des dispositifs.

Cette étude portée sur l'utilisation des films de PANI HO (B), (C) et (E) comme HIL dans les OPVCs a par ailleurs fait l'objet d'une publication dans Physical and Chemical News (PCN) **Ref. F240209/20** (Bejbouji et *al.*, **Photovoltaic devices based on Polyaniline as Hole Injection Layer.**).

4.2.1.1.3 Polyaniline d'Ormecon PANI D1005W

Nous avons fait appel à une autre entreprise Ormecon qui a pu nous fournir d'autres lots de PANI afin de comparer avec les PANIs de Paniplast. Les films à base de la PANI D1005W ont été déposés à des épaisseurs de 30 et 60 nm. Les PANIs étant des dispersions, celles-ci comprennent des agrégats qui peuvent nuire à la qualité des films. Nous avons donc étudié à l'aide de ce polymère l'effet de la filtration de la PANI à l'aide d'un filtre à 0,45 μm avant le spin coating sur les performances des dispositifs finaux. Ils ont ensuite été recuits à 100 °C durant 30 min. Le Tableau 4-10 regroupe les paramètres photovoltaïques (V_{oc} , I_{sc} , FF, η) des différentes cellules solaires réalisées à l'aide de PANI D1005W avec et sans filtration à 30 et 50 nm. Les courbes I-V sont représentées sur la Figure 4-14.

Polymère	$I_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega.\text{cm}^2)$	$R_{sh}(\Omega.\text{cm}^2)$	e(nm)
D1005W	6.58±0.19	0.57±0.01	4.37±0.13	0.28±0.01	0.32±0.01	1.21±0.08	214	313	50
D1005W (filtre)	8.74±0.204	0.56±0.003	6.84±0.176	0.36±0.001	0.51±0.005	2.49±0.06	30	658	30
D1005W (ss filtre)	6.13±1.60	0.58±0.01	4.51±1.15	0.36±0.01	0.46±0.02	1.62±0.37	140	200	

Tableau 4-10 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI D1005W (30-50 nm) filtrée et sans filtration (ss filtre)

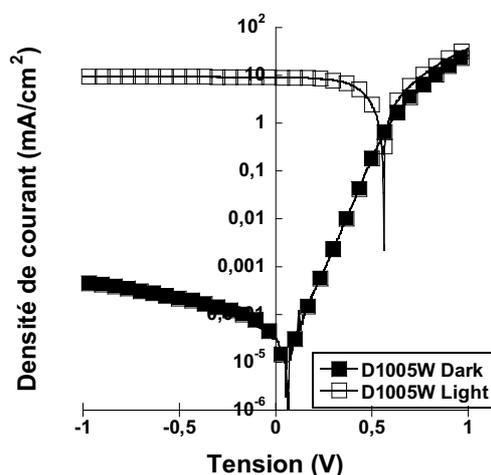


Figure 4-14: Représentation semi-logarithmique des caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) de PANI D1005W (avec filtration) (30 nm)

On remarque que pour une épaisseur de 50 nm de PANI 1005W, le rendement est le plus faible, il est de 1,2 %. Comme précédemment pour des épaisseurs de 50 nm la résistance série est la plus élevée et le facteur de forme le plus faible car le transport de charges s'effectue moins bien.

Toutefois, en diminuant l'épaisseur à 30 nm les performances s'améliorent nettement. Le meilleur rendement est de 2,49 %. On remarque aussi une diminution des résistances séries.

D'autre part la filtration des dispersions de PANI améliore le rendement. Nous présumons que cette filtration permet d'éliminer des agrégats de la PANI qui peuvent exister dans la dispersion, permettant ainsi une diminution de la diffusion de la lumière qui traverse cette couche lorsqu'on caractérise le dispositif sous illumination. D'où l'obtention d'un film plus homogène et lisse, on suppose que ceci augmente la mobilité des trous dans la PANI qui se traduit par la diminution de la résistance série et l'amélioration des facteurs de forme. Enfin, 30 nm est l'épaisseur appropriée de dépôt de la PANI D1005W comme HIL.

Pour comprendre le comportement de la PANI 239 (B), 239 (C) et la PANI D1005W nous avons évalué l'absorption UV-Visible de ces polymères en utilisant des films de 30 et 50 nm \pm 5nm. La Figure 4-15 montre pour les différentes PANIs une bande d'absorption à 420 nm qui est liée aux transitions π - π^* dans les chaînes benzoïques¹⁶⁴. De plus, nous constatons sans surprise que l'épaisseur des HIL affecte leur transmittance. Elle augmente en diminuant l'épaisseur des films ce qui permet, pour les faibles épaisseurs, une meilleure absorption de la lumière solaire.

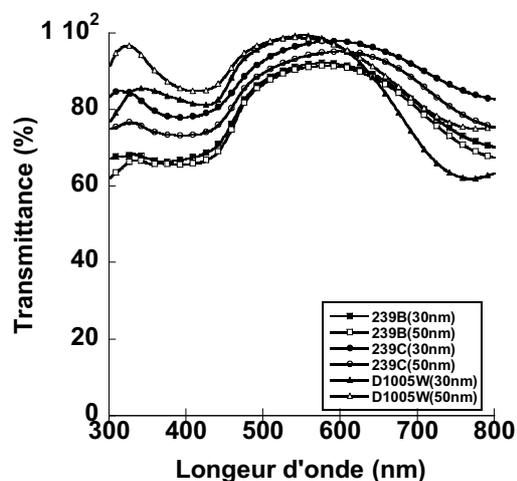


Figure 4-15 : Spectres de transmittance des films de PANI 239B, 239C and D1005W (30-50 nm)

Les images de microscopie optique de PANI D1005W (Figure 4-16) montrent un aspect très lisse. Par contre, on observe pour les films de PANI 239 B et C des agrégats dans les films ce qui peut expliquer les faibles performances de ces derniers. Cependant, il n'y a pas de différence concernant l'aspect des films en changeant l'épaisseur de 30 à 50 nm.

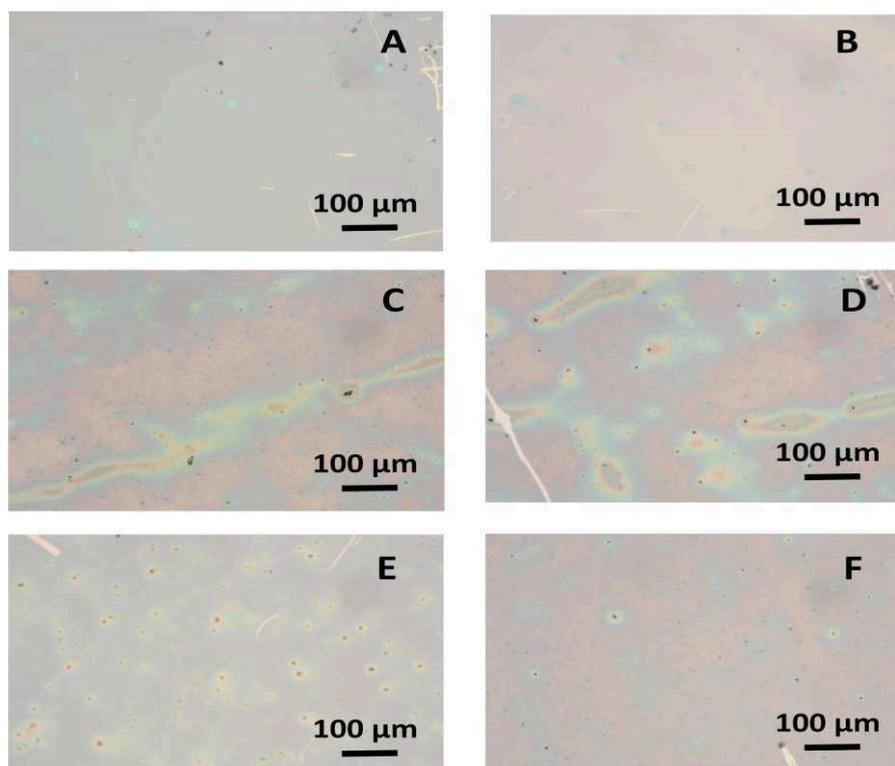


Figure 4-16 : Images au microscope optique de la PANI D1005W A (50 nm) et B (30 nm), PANI 239 B (image C) (30 nm) de PANI 239 B (image D) (50 nm), PANI 239 C (image E) (50 nm) et PANI 239 C (image F) (30 nm)

Ces observations nous permettent de conclure que le fait d'avoir une conductivité de 10^{-2} S/cm est suffisant pour avoir de bonnes performances des cellules solaires : ce qui est le cas de PANI D1005W. De plus, les HIL doivent avoir une transparence de l'ordre de 80 % dans le visible ainsi que des surfaces lisses et homogènes. La filtration (0,2 μm) améliore le rendement des dispositifs. Enfin l'utilisation de dispersions de PANI hydrosolubles (paragraphes précédents) est très respectueuse de l'environnement et permet l'utilisation d'un éventail de dopants moléculaires hydrosolubles.

4.2.1.2 Dispersion de polyaniline dans des solvants organiques

Dans cette étude les PANIs en solvant organiques EGDMB-P2, TDMB-P2, HFI-P2 et HFI-P5 (que nous avons déjà utilisé dans les OLEDs) ont été utilisés comme couche d'injection de trous dans les cellules solaire organiques. En parallèle, nous avons testé PANI D1020 fourni par Ormecon et ayant comme solvant le xylène et l'acide sulfonique comme dopant et dont la nature ne sera pas divulguée pour des raisons de confidentialité. Le film de PANI D1020 a une conductivité de l'ordre de 200 S/cm pour une épaisseur de 30 nm. La structure suivante a été fabriquée: ITO/PANI/P3HT : PCBM/Al. Comme précédemment, cette série permettra l'étude du rôle du dopant, du solvant et de la conductivité de l'électrode.

4.2.1.2.1 OPVCs basées sur des PANI dispersées dans des solvants organiques comme HIL (D1020, EGDMB P2, TDMBP2, HFI P2 et HFI P5) (épaisseur 30-50 nm)

Figure 4-17 résume les caractéristiques courant-tension (I-V) obtenues par les PANIs en solvants organiques. Les paramètres photovoltaïques moyens extraits de ces courbes sont regroupés dans le Tableau 4-11.

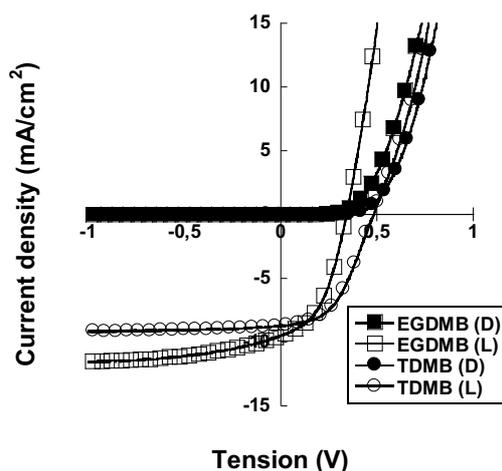


Figure 4-17 : Caractéristiques I-V dans le noir et sous illumination (100 mW/cm^2) de PANI EGDMB et PANI TDMB (30 nm)

Echantillons	$I_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	$I_{max}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{max}(\text{V})$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega.\text{cm}^2)$	$R_{sh}(\Omega.\text{cm}^2)$	e(nm)
D1020	0.06 ± 0.03	0.4 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.25 ± 0.04	0.01 ± 0.01	14436	14436	50
EGDMB P2	8.69 ± 0.55	0.37 ± 0.04	6.18 ± 0.39	0.23 ± 0.03	0.44 ± 0.04	1.44 ± 0.29	50	16	
TDMB P2	7.15 ± 1.05	0.52 ± 0.00	5.52 ± 0.66	0.33 ± 0.01	0.49 ± 0.01	1.85 ± 0.24	50	458	
HFI P5	0.62 ± 0.29	0.27 ± 0.03	0.29 ± 0.16	0.12 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.04 ± 0.02	1600	400	
HFI P2	1.08 ± 0.32	0.48 ± 0.03	0.66 ± 0.22	0.12 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.05 ± 0.02	1000	200	
D1020	1.72 ± 0.20	0.41 ± 0.08	1.00 ± 0.16	0.24 ± 0.06	0.34 ± 0.04	0.24 ± 0.09	181	455	30
EGDMB P2	9.52 ± 0.67	0.46 ± 0.01	5.26 ± 3.33	2.06 ± 3.51	0.49 ± 0.00	2.16 ± 0.18	24	457	
TDMB P2	8.97 ± 0.31	0.55 ± 0.01	6.98 ± 0.28	0.36 ± 0.01	0.49 ± 0.01	2.48 ± 0.12	15	248	
HFI P2	1.51 ± 0.44	0.39 ± 0.03	0.93 ± 0.29	0.21 ± 0.01	0.33 ± 0.03	0.19 ± 0.06	542	460	
HFI P5	6.78 ± 0.28	0.36 ± 0.02	3.82 ± 0.34	0.20 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.75 ± 0.09	63	83	

Tableau 4-11 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI D1020, EGDMB P2, TDMB P2, HFI P2 et HFI P5 (30-50 nm)

Il est manifeste que, comme dans le cas des PANIs en solvant aqueux, l'épaisseur de PANI dispersée dans des solvants organiques influence beaucoup les performances des dispositifs. Une

épaisseur de 30 nm pour la HIL dans les OPVCs donne de meilleurs rendements comme nous l'avions également vu auparavant. En effet, comme dans les cas des PANIs hydrosolubles, les dispositifs à base de D1020, HFI P2 et HFI P5 ont de moins bonnes performances avec une épaisseur des films de 50 nm dû à une plus grande résistance de celle-ci. Les PANI EGDMB P2 et TDMB P2 sont des meilleurs matériaux comme HIL avec des performances similaires surtout de point de vue rendement ($\eta = 2,1\%$ et $\eta = 2,49\%$). Leurs résistances séries (30 nm) sont faibles de l'ordre de $30 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$.

Par ailleurs dans le cas des dispersions de PANI dans les solvants organiques (Tableau 4-11), les performances des dispositifs sont très liées à la nature du solvant et le contre ion. La taille du contre ion joue un rôle primordial dont on peut se rendre compte en comparant le rendement de PANI HFI P2 et PANI HFI P5 (30 nm) (0,19 % et 0,75 % respectivement): le solvant est le même, mais les dopants ont des masses molaires différentes. Comme nous l'avons vu au chapitre 4.1.2.1.2. La PANI HFI-P5 est plus cristalline que PANI HFI P2, ce qui résulte en un meilleur transport de charges, ce qui diminue la résistance série, augmente le courant de court-circuit et par suite améliore le rendement.

Le Tableau 4-11 montre que lorsqu'on fixe le dopant la nature du solvant a une influence sur les performances des OPVCs. Ceci est illustré par les rendements des dispositifs réalisés avec les PANI EGDMB P2 et PANI TDMB P2 qui sont respectivement de 2,1 et 2,49%.

Des images AFM (Figure 4-18) ont été faites pour voir s'il y a une influence de la morphologie des HIL sur les dispositifs. La surface de TDMB est très lisse avec des petits pics pouvant être attribués à des agrégats de la PANI n'ayant pas été cassés durant la dispersion de la PANI dans les solvants organiques. La surface de l'EGDMB est plus rugueuse, donc elle est moins adéquate comme HIL pour les OPVCs.

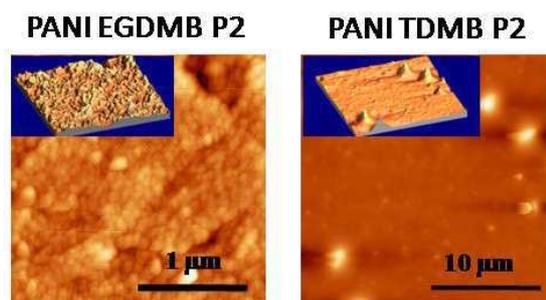


Figure 4-18 : Images AFM de films de PANI EGDMB P2 et TDMB-P2

Les spectres UV-Vis des différentes PANIs sont représentés sur la Figure 4-19.

En faisant des spectres de transmittance dans l'UV-Vis des différents échantillons, on remarque que la transmittance des PANIs dépend de la nature du dopant et/ou du solvant. A part PANI EGDMB, toutes les autres PANIs absorbent à 420 nm ce qui est dû aux transitions électroniques $\pi - \pi^*$ dans les chaînes benzoïques. La PANI dans le xylène (D1020) est très transparente avec une

transmission de 90 % au delà de 500 nm et une transmission de 80 % entre 400 et 450 nm. La PANI dans l'éthylène glycol diacétate (EGDMB) est très transparente dans le visible (90%). En revanche, la PANI dispersée dans le tétrahydrofurane (TDMB) absorbe plus spécialement autour de 450 nm, néanmoins la transmission reste tout de même supérieure à 80 %. Donc les trois PANIs sont appropriés pour leur utilisation comme HIL transparentes dans les OPVCs. Par contre, la PANI dans le hexafluoro isopropanole (HFI P2 et HFI P5) est moins transparente que les PANIs précédentes surtout autour de 450 nm. PANI HFI P2 est la moins transparente de toutes avec une transmission entre 60 à 80 %. Cette baisse de transparence peut expliquer les faibles performances des OPVC basées sur cette PANI. Des images de la HFI P2 et HFI P5 au microscope optique ont été également faites (Figure 4-20).

On observe que les surfaces des deux échantillons ne sont pas du tout homogènes et qu'il y a comme une sorte de séparation de phase, ce qui peut expliquer les faibles performances des OPVCs à base de ces solvants.

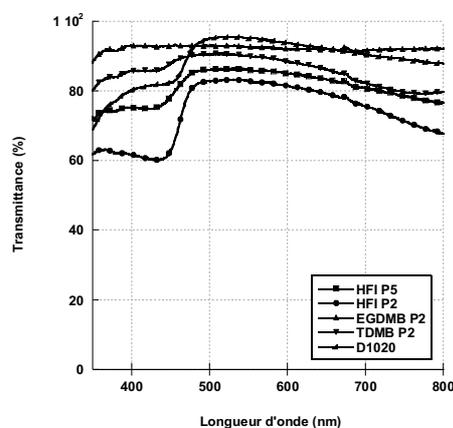


Figure 4-19 : Spectre de transmittance des films PANI HFI P2, HFI P5, EGDMB P2, TDMB P2 et D1020 (30 nm)

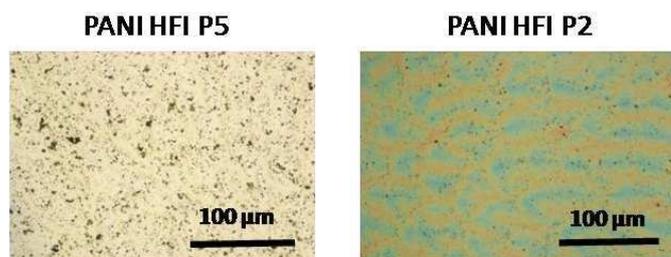


Figure 4-20 : Images par microscope optique des films HFI P2 et HFI P5

Il est vraisemblable qu'on peut augmenter les performances des OPVCs en diminuant l'épaisseur des HIL à 20 nm par exemple comme illustré par la

Figure 4-21.

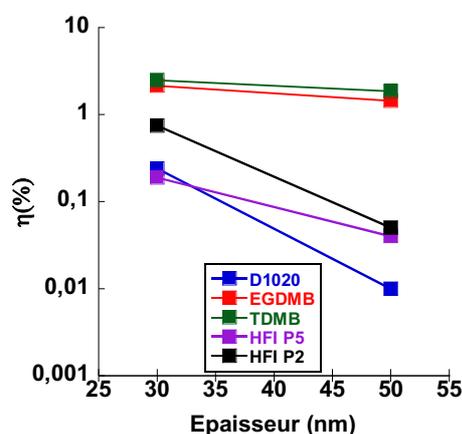


Figure 4-21 : Variation de rendement des OPVCs utilisant de PANI en tant que HIL en fonction de l'épaisseur

Cette étude portée sur l'utilisation des films de PANI D1005W, PANI D1020, PANI EGDMB, PANI TDMB, PANI HFI P2/P5 comme HIL dans les OPVCs a par ailleurs fait l'objet d'une publication dans *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, doi:10.1016/j.solmat.2009.08.018 (Bejbouji et al., **Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells**).

Par la suite, dans le but de voir l'influence de la nature du stabilisant (ainsi que sa masse molaire), dopant, oxydant et le solvant nous avons testé d'autres polyanilines ainsi que des Latex de PEDOT fournis par le LCPO.

4.2.2 Electrode en Polyaniline et latex de PEDOT hydrosolubles

4.2.2.1 PANI 23 et PANI 24

Nous avons demandé au Laboratoire de Chimie de Polymères Organiques (LCPO) de l'université de Bordeaux 1 en France de nous préparer des latex de PANI possédant des dopants différents afin de mettre en évidence leur influence sur les performances photovoltaïques.

Deux échantillons de PANI hydrosolubles (PANI 23 et PANI 24) ayant le même stabilisant (PVA-g-aniline 35 %), le même solvant (eau dans 1 M HCl) et le même oxydant (APS), mais qui diffèrent par la nature du dopant [respectivement PTSA (acide paratoluènesulfonique) et CSA (acide camphre sulfonique) pour PANI 23 et PANI 24] ont été préparés au LCPO. L'épaisseur la plus adéquate des

films est de (40 nm± 5 nm). Les performances des cellules solaires sont listées dans le Tableau 4-12 et les courbes I-V sont présentées en Figure 4-22.

<i>Polymère</i>	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$I_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	FF	$\eta(\%)$	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$
PANI23	6.22±0.75	0.27±0.03	3.79±0.48	0.15±0.02	0.35±0.02	0.59±0.13	30	92
PANI24	4.89±1.06	0.29±0.01	3.00±0.47	0.16±0.02	0.36±0.04	0.49±0.07	62	140

Tableau 4-12 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI 23 et de PANI 24

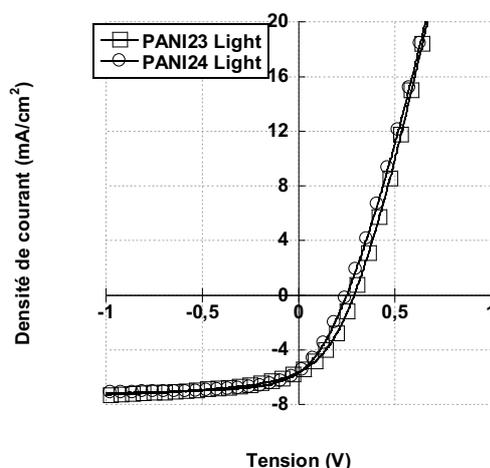


Figure 4-22 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base de PANI 23 et de PANI 24 sous illumination AM 1.5 (100 mW/cm²)

Il est manifeste, qu'il y a une légère différence entre les rendements de PANI 23 et PANI 24. On suppose que cela est dû essentiellement au courant de court circuit de PANI 23 qui est de 6,22 mA/cm², contre 4,9 mA/cm² pour PANI 24. Une autre explication possible est que la résistance série de PANI 24 est deux fois plus grande que celle de PANI 23.

On peut dire que le dopant PTSA dans le cas de la PANI 24 favorise le transport des trous qui se traduit par l'augmentation de la densité de courant¹⁶⁵.

Nous avons effectué des mesures de la conductivité par la méthode des quatre pointes en fabriquant des pastilles ayant une épaisseur de $1,73 \pm 0,05$ mm pour PANI 23 et $1,43 \pm 0,05$ mm pour PANI 24. Les conductivités mesurées sont respectivement de $\sigma = 5,10^{-3}$ S/cm et $\sigma = 2,58 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Ces conductivités sont assez faibles et dans tous nos résultats il apparaît qu'une conductivité élevée améliore les performances. Ceci est en accord avec les travaux de Kim et al¹⁶⁶.

4.2.2.1 PANI 25, PANI 26, PANI 27, PANI 28 et PANI 30

D'autres produits ont été testés (caractéristiques des composants Tableau 4-13) toujours dans le but de voir l'influence des composants de la dispersion qui forme les films de PANI (dopant, oxydant et concentration). Le Tableau 4-13 rassemble les caractéristiques des différentes PANIs.

<i>Polymères</i>	<i>Stabilisant</i>	<i>Dopant</i>	<i>solvant</i>	<i>oxydant</i>	<i>Mmolaire stabilisant (g/mol)</i>
PANI 25	PVA-g-Pyrrole (20%)	PTSA	Eau (1MHCL)	APS	88000
PANI 26	PVA-g-Pyrrole (20%)	CSA	Eau (1MHCL)	APS	88000
PANI 27	PVA-g-Pyrrole (35%)	PTSA	Eau (1MHCL)	APS	88000
PANI 28	PVA-g-Pyrrole (35%)	CSA	Eau (1MHCL)	APS	88000
PANI 29	PVA-g-aniline (35%)	PTSA	Eau (1MHCL)	APS	18000
PANI 30	PVA-g-aniline (35%)	CSA	Eau (1MHCL)	APS	88000

Tableau 4-13 : Composition et caractéristiques de PANI 25, 26, 27, 28, 29 et 30

Les performances des cellules solaires à base des différentes polyanilines utilisées comme électrode sont regroupées dans le Tableau 4-14. Les courbes I-V sont résumées dans la Figure 4-23.

<i>Polymère</i>	<i>$I_{sc}(mA/cm^2)$</i>	<i>$V_{oc}(V)$</i>	<i>$I_{max}(mA/cm^2)$</i>	<i>$V_{max}(V)$</i>	<i>FF</i>	<i>$\eta(\%)$</i>
PANI 25	1.93±0.14	0.40±0.01	1.33±0.10	0.24±0.01	0.40±0.05	0.31±0.02
PANI 26	1.98±0.39	0.25±0.05	1.13±0.27	0.14±0.03	0.32±0.01	0.16±0.07
PANI 27	2.74±0.43	0.27±0.03	1.54±0.30	0.16±0.01	0.33±0.02	0.24±0.04
PANI 28	1.82±0.17	0.18±0.03	1.02±0.11	0.10±0.02	0.31±0.01	0.09±0.04
PANI 29	1.02±0.30	0.34±0.34	1.02±0.15	0.18±0.01	0.29±0.01	0.19±0.03
PANI 30	1.22±0.13	0.31±0.02	0.65±0.07	0.17±0.01	0.28±0.38	0.10±0.02

Tableau 4-14 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI 25, PANI 26, PANI 27, PANI 28 et PANI 30

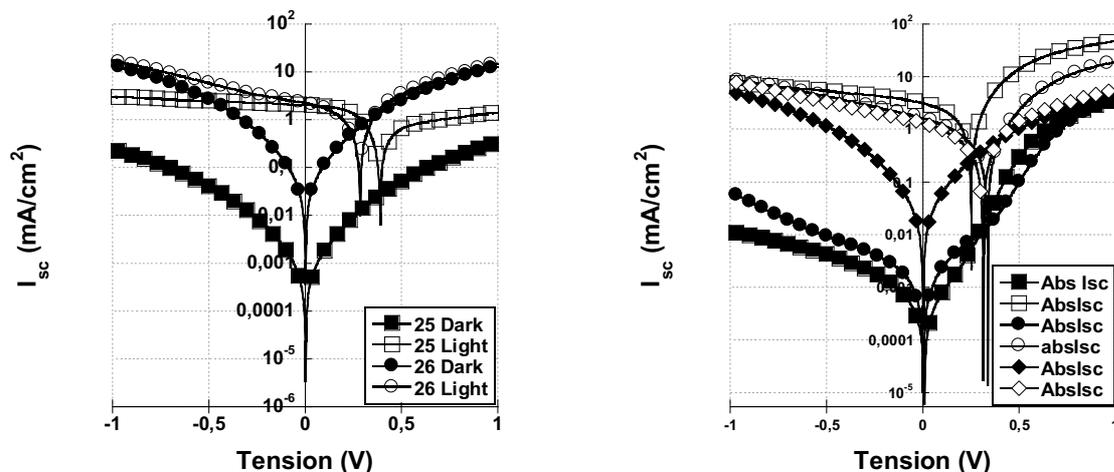


Figure 4-23 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base d PANI 25, PANI 26, PANI 27, PANI 29 et PANI 30 sous illumination AM 1,5 G (100 mW/cm²)

<i>Echantillon</i>	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$
PANI 26	103	240
PANI 25	160	864
PANI 27	48	164
PANI 28	14000	7000
PANI 29	228	193
PANI 30	290	336

Tableau 4-15 : Résistance série et shunt des PANI 25, PANI 26 PANI 27, PANI 28, PANI 29 et PANI 30

Les PANI 25 et PANI 26 ont les mêmes stabilisants, oxydant et solvant. C'est le dopant qui les différencie. L'épaisseur des films est de l'ordre de 30 ± 5 nm. C'est l'épaisseur optimale aboutissant au meilleur aspect des films.

Selon la Figure 4-23, on constate que le rendement obtenu par la PANI 25 est de 0.3 %, est meilleur que celui de la PANI 26 (0,16 %). Ceci est dû principalement aux valeurs de FF et V_{OC} de PANI 26 qui sont inférieurs à ceux de PANI 25. Le dopant PTSA semble donner de meilleurs résultats que le CSA. En effet, le PTSA permet d'avoir une dispersion plus stable de la PANI et le film est très homogène à l'œil nu.

Quant aux PANI 27 et PANI 28, nous avons fait varier la concentration du stabilisant à 35 % dans le mélange tout en gardant la même constitution des produits PANI 25 et PANI 26 (oxydant, solvant...). Voir les résultats dans le Tableau 4-14.

Le meilleur rendement est obtenu par PANI 27 ($\eta = 0,26\%$). Ceci peut être expliqué par les faibles résistances série de la PANI 27 par rapport à la PANI 28 qui se traduisent par un meilleur contact ohmique aux électrodes¹⁶⁷. D'autre part, le dopant CSA reste le mieux adapté pour la PANI et une concentration de 20 % de l'oxydant est la plus adéquate pour atteindre le meilleur rendement. Une explication de cela est le fait que moins on a de stabilisant dans le mélange (20 %), plus la conductivité de la polyaniline augmente et plus la dispersion est stable.

Une mesure de la conductivité par la méthode des quatre pointes a été faite, en fabriquant des pastilles de PANI ayant respectivement $2,7 \pm 0,05$ mm pour la PANI 28 et $1,43 \pm 0,05$ mm pour la PANI 27. Les conductivités mesurées étaient de $\sigma = 2,58 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour PANI 27 et de $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour PANI 28.

Ceci confirme notre hypothèse.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de changer le stabilisant pour voir son influence sur l'efficacité des dispositifs. En comparant PANI 29 et PANI 27 (Tableau 4-14) le meilleur rendement ($\eta = 0,26\%$) est celui de PANI 27 avec un $I_{SC} = 2,74$ mA/cm² et $V_{OC} = 0,27$ V. La densité de courant de PANI 27 est à peu près deux fois plus élevée que dans PANI 29. Ceci peut être expliqué par des grandes résistances dans la couche. En effet, la résistance série de la PANI 30 est à peu près quatre fois plus élevée que la PANI 27.

Nous avons également testé des OPVCs à base de PANI 30 en la comparant à la PANI 29 de manière à fixer le stabilisant, le dopant, solvant et en faisant varier la masse molaire du stabilisant.

Les caractéristiques atteintes selon le Tableau 4-14 révèlent un effet photovoltaïque similaire et ne conduisant qu'à des rendements de l'ordre de 0,2 % et des V_{OC} relativement élevés de l'ordre de 0,34 V. Ainsi, on peut dire que la masse du stabilisant ne semble pas affecter les performances des dispositifs.

Nous avons aussi utilisé des latex de PEDOT fournis par le LCPO. Toutes les conditions expérimentales de synthèse sont résumées dans l'article de Mumtaz et al¹⁶⁸. Ce PEDOT a été synthétisé par une nouvelle méthode dans un milieu alcoolique/aqueux (Figure 4-24), afin d'améliorer le procédé d'ingénierie de sa fabrication.

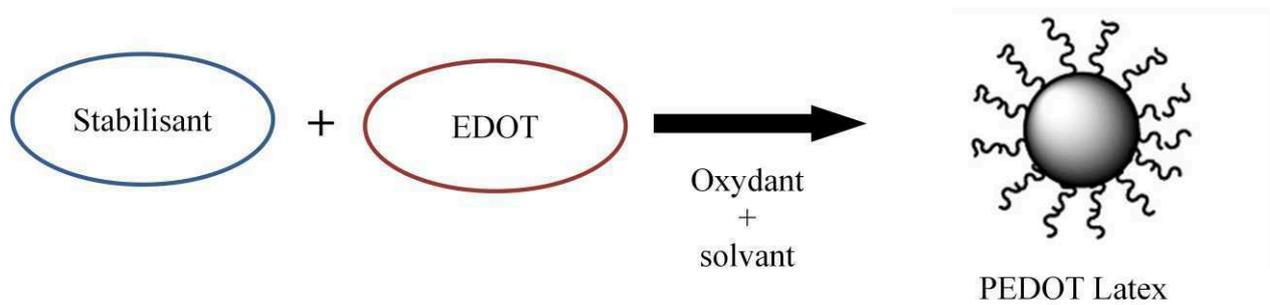


Figure 4-24 : Schéma simplifiant le processus de synthèse des latex de PEDOT

4.2.2.2 Electrode en latex de PEDOT et ITO

Une étude a été menée pour voir l'influence de la nature du stabilisant (concentration, masse molaire entre autres), l'oxydant utilisé dans le latex du PEDOT sur son utilisation dans les OPVCs comme électrode. Une série de cellules solaires a été réalisée avec la structure suivante : ITO/ latex de PEDOT / P3HT : PCBM (1 : 0,8) /Al. L'épaisseur optimale du film du PEDOT est de 40 ± 5 nm. Les caractéristiques des différents produits fournis par le LCPO sont résumées dans le Tableau 4-16. Les performances de ces matériaux sont listées dans le Tableau 4-17.

Echantillon	Stabilisant	Dopant	Solvant	Oxydant	Masse molaire stabilisant (g/mole)
121	Py-PEO-Py (20%)	Fe(OTS) ₃	Méthanol-eau (2 :3)	APS	35000
150	Flu-PEO-Flu(35%)	Fe(OTS) ₃	Méthanol-eau (2 :3)	Fe(OTS) ₃	35000
153	PVA-g-Py(35%)	PTSA	Méthanol-eau (1 :4)	APS	18000
194	PVA-g-Py(35%)	AgNO ₃	Méthanol-eau (1 :4)	APS	88000
195	PVA-g-Py(20%)	AgNO ₃	Méthanol-eau (1 :4)	APS	88000
200	PVA-g-Py(35%)	AgNO ₃	Méthanol-eau (1 :4)	APS	88000
202	PVA-g-Py aniline(35%)	AuCl ₃	Méthanol-eau (1 :4)	APS	88000
206	Flu-PEO-Flu(50%)	Fe(OTS) ₃	Méthanol-eau (2 :3)	APS	35000
214	Flu-PEO-Flu(35%)	AuCl ₃	Méthanol-eau (2 :3)	APS	35000
215	Flu-PEO-Flu(35%)	AgNO ₃	Méthanol-eau (2 :3)	APS	35000
216	PNVP-Co-PVA-g-Py(35%)	AgNO ₃ +PTSA	Méthanol-eau (1 :4)	APS	25000
217	PNVP-Co-PVA-g-Py(35%)	AgNO ₃ +Fe(OTS) ₃	Méthanol-eau (1 :4)	Fe(OTS) ₃	25000
218	PVA-Co-PVA-g(35%)	CuSO ₄ +PTSA	Méthanol-eau (1 :4)	APS	88000
219	PNVP-Co-PVA-g-Py(35%)	AuCl ₃ +PTSA	Méthanol-eau (1 :4)	APS	25000

Tableau 4-16 : Caractéristiques des différents latex du PEDOT utilisés comme électrode dans les OPVCs

Polymère	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$I_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	FF	$\eta(\%)$
PEDOT 194	3,73±1,93	0,21±0,17	1,81±1,05	0,08±0,05	0,20±0,08	0,14±0,02
PEDOT 153	2,27±0,37	0,32±0,05	1,25±0,25	0,17±0,03	0,29±0,02	0,22±0,09
PEDOT 150	6,29±1,09	0,35±0,03	3,68±0,73	0,20±0,02	0,34±0,02	0,75±0,23
PEDOT 214	2,65±0,85	0,17±0,14	1,28±0,36	0,07±0,05	0,21±0,05	0,10±0,08
PEDOT 215	0,76±0,20	0,06±0,02	0,38±0,11	0,03±0,01	0,25±0,00	0,01±0,00
PEDOT 121	3,50±0,95	0,24±0,05	2,00±0,63	0,13±0,03	0,31±0,04	0,28±0,14
PEDOT 218	5,60±0,65	0,29±0,02	3,35±0,40	0,17±0,01	0,35±0,01	0,56±0,07

Tableau 4-17 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du PEDOT 194, PEDOT 153, PEDOT 150, PEDOT 214, PEDOT 215, PEDOT 121 et PEDOT 218

Au début, deux latex de PEDOT (PEDOT 194 et PEDOT 195) ayant le même dopant (AgNO₃ : nitrate d'argent), même oxydant (APS : persulfate d'ammonium) et même stabilisant (PVA-g-Py : alcool polyvinylique-modifié-pyrrole) (avec mêmes masses molaires) ont été testés. Ce qui diffère

entre les deux composants, c'est la concentration du stabilisant dans la dispersion qui varie de 20 % à 35 %. On fera également varier le dopant du PEDOT 153 tout en gardant les autres composants identiques (solvant...), afin de comparer ces performances à celles obtenues par le PEDOT 194 et PEDOT 195.

Pour les OPVCs à base du PEDOT 195, nous n'avons obtenu que des court-circuits. Ceci peut être expliqué par un contact entre les deux cathodes dû à une conductivité très élevée de ce polymère. Les performances des cellules solaires ont été réalisées avec le PEDOT 194, elles sont représentées dans le Tableau 4-17. La courbe I-V est donnée sur la Figure 4-25.

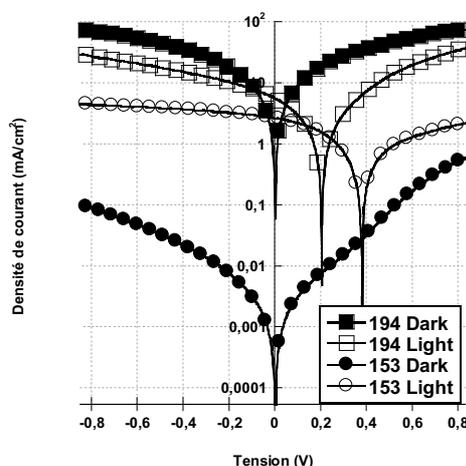


Figure 4-25 : Caractéristique I-V des OPVCs à base du PEDOT 194 et PEDOT 153

Les performances obtenues par le PEDOT 194 révèlent un faible effet photovoltaïque et ne conduisant à des rendements qu'avoisinant 0,14 % et des I_{sc} de 1,7 mA/cm². Ceci est dû probablement à une conductivité très élevée ce qui a été confirmé par la mesure de la conductivité du polymère, qui est de 0,1 S/cm. L'utilisation d'AgNO₃ comme dopant justifie cette conductivité relativement élevée.

Nous avons aussi testé le PEDOT 153 dans le but de voir l'influence de la variation de la masse molaire du stabilisant, le dopant est PTSA (au lieu de l'AgNO₃).

Les paramètres photovoltaïques I_{sc} , V_{oc} et FF atteintes par le PEDOT 153 sont respectivement 2,27 mA/cm², 0,32 V et 0,29. Le rendement de conversion mesuré est de 0,2 %. Ces derniers sont bien meilleurs que ceux obtenus par le PEDOT 194 et PEDOT 195 et ceci malgré la faible masse molaire du stabilisant du PEDOT 153. Une concentration de 35 % du stabilisant est mieux adaptée que 20 %.

Nous avons ensuite fait varier le dopant AgNO₃ par le Fe(OTS)₃ (III p-toluènesulfonate de fer) ainsi que l'oxydant tout en gardant pour les deux polymères PEDOT 150 et PEDOT 214 le même stabilisant. Ainsi nous avons remarqué que le Fe(OTS)₃ permet d'augmenter la conductivité du

PEDOT et diminue la taille des particules du PEDOT évitant ainsi la coagulation^{169,170}. Des séries de cellules ont été réalisées (Tableau 4-17).

Pour le PEDOT 214 les performances étaient faibles conduisant à un rendement de l'ordre de 0,1 %. Le I_{sc} est de 2,65 mA/cm² et le FF est 0,21 %. Ceci peut être expliqué par la résistance série très élevée (2500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) (Tableau 4-18), ce qui limite le transport des porteurs de charges à travers la formation d'agrégats. Ce qui se traduit par un faible FF¹⁶⁷.

<i>Echantillon</i>	$R_s(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh}(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
PEDOT 194	267	39
PEDOT 153	169	274
PEDOT 150	26	146
PEDOT 214	600	300
PEDOT 215	1400	87
PEDOT 121	43	119
PEDOT 218	25	120

Tableau 4-18 : Résistance série et shunt des PEDOT 194, PEDOT 153, PEDOT 150, PEDOT 214, PEDOT 215, PEDOT 121 et PEDOT 218

Les performances des cellules à base du PEDOT 150 sont bien meilleures (Tableau 4-17 et Figure 4-26) que celles obtenues par le PEDOT 214. En effet, on obtient un rendement sept fois plus élevé ($\eta = 0,75\%$), une densité de courant de 6,9 mA/cm² et un FF de 0,34. Ceci est confirmé par une faible résistance série de l'ordre de 26 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tableau 4-18), traduisant aussi un meilleur contact ohmique aux électrodes.

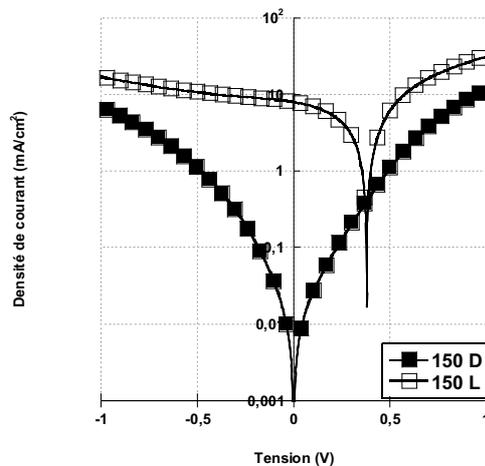


Figure 4-26 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base du PEDOT 150

On peut dire que l'utilisation du $\text{Fe}(\text{OTS})_3$ améliore les performance du PEDOT.

Quand on remplace le dopant du PEDOT l' AgNO_3 dans le cas du PEDOT 214 par l' AuCl_3 , c'est le cas du PEDOT 215, on remarque que les performances des OPVCs obtenus ne s'améliorent pas, elles sont même plus faibles ($\eta = 0,01\%$). Ceci peut être expliqué par la résistance série du PEDOT 215 deux fois plus élevée ($1400\Omega\cdot\text{cm}^2$) que pour le PEDOT 214 ($1400\Omega\cdot\text{cm}^2$) (Tableau 4-18). Par conséquent, l' AgNO_3 est un meilleur dopant du PEDOT que l' AuCl_3 [trichlorure d'or (III)].

Dans l'UV-Visible (Figure 4-27) le PEDOT 214 à une transparence de l'ordre de 80 % en revanche, le PEDOT 215 est moins transparent (de l'ordre de 30 %) dans l'UV-Vis ce qui peut expliquer les faibles performances des OPVCs à base du PEDOT 215.

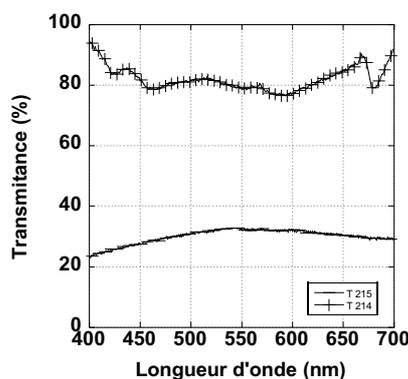


Figure 4-27 : Transmittance du PEDOT 215 et PEDOT 214

Nous avons également utilisé du PEDOT 121 et PEDOT 218 en faisant varier le stabilisant ainsi que le dopant.

Pour le PEDOT 121, la densité de courant est de 3,50 mA/cm², le V_{oc} = 0,24 V et le rendement est de 0,28 % (Figure 4-28). Ces performances sont moins bonnes que celles du PEDOT 150. Ainsi, pour le stabilisant, une substitution du pyrrole par le fluorène semble diminuer les performances du PEDOT.

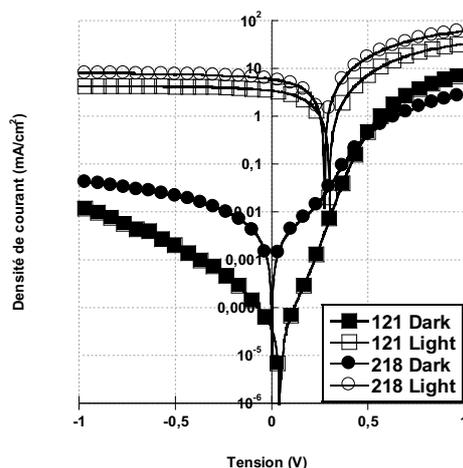


Figure 4-28 : Caractéristiques I-V des OPVCs à base du PEDOT 121 et PEDOT 218

L'efficacité des OPVCs à base de PEDOT 218 est comparable à celle d'OPVC à base de PEDOT 150 (Figure 4-28). En effet, la densité du courant est élevée de l'ordre de 5,6 mA/cm². Ceci peut être expliqué par un très bon transport de charges dans les dispositifs. Le FF est de 0,35 est dû probablement à la faible résistance série (25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) (Tableau 4-18). Nous avons également fait le spectre UV-VIS du PEDOT 218 (épaisseur de 40 nm \pm 5 nm) déposé sur du verre.

On observe selon la Figure 4-29, que le PEDOT 218 est transparent dans l'UV-Vis ce qui peut aussi expliquer les bonne performances dans l'UV-Vis.

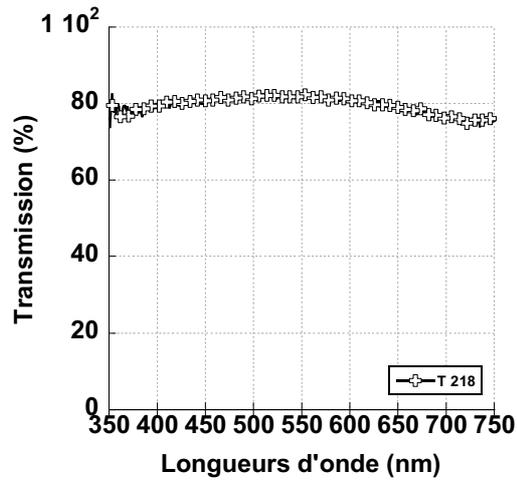


Figure 4-29 : Transmittance du PEDOT 218

Pour récapituler sur cette partie, l'efficacité des OPVCs est affectée par la nature du solvant, dopant, l'oxydant et la masse molaire ainsi que la concentration. Les meilleures performances sont obtenues par le PEDOT 150 utilisant un stabilisant à base du PEO et en présence du $\text{Fe}(\text{OTS})_3$.

4.2.3 PANI ou latex de PEDOT seul conducteur sur du verre comme électrode dans les OPVCs

Si l'on veut réaliser des cellules solaires flexibles il convient de s'affranchir de l'ITO car celui-ci est très cassant lorsqu'il est plié. Nous avons donc utilisé des PANIs seules sans ITO. Pour ce faire les PANIs possédant les plus fortes conductivités ont été sélectionnées.

Nous avons utilisé la PANI D1020 ayant une conductivité de l'ordre de 200 S/cm et PANI D1005W. D'autre part, du latex de PEDOT 202 dont la conductivité est de 0,054 S/cm a été également utilisé comme électrode. L'épaisseur des couches de PANI et du PEDOT sont de l'ordre de $100 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

4.2.3.1.1 PEDOT 202, PANI D1020 et PANI 1005W

Des séries de cellules ont été fabriquées à base du latex de PEDOT 202, PANI D1020 et PANI 1005W. Les courbes I-V sont représentées par la Figure 4-30. Les performances extraites de cette courbe sont regroupées dans le Tableau 4-19.

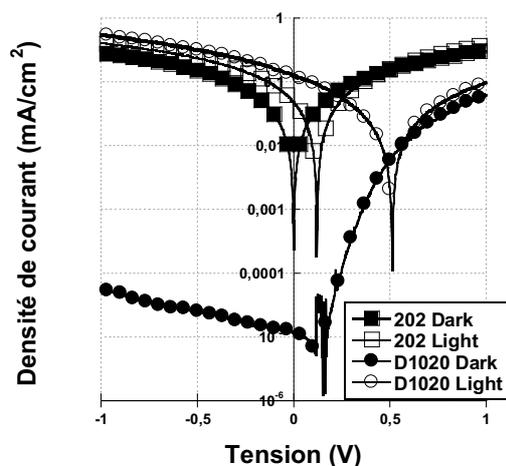


Figure 4-30 : Caractéristiques I-V du PEDOT 202 et de PANI D1020

<i>Polymère</i>	$I_{sc}(mA/cm^2)$	$V_{oc}(V)$	$I_{max}(mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	<i>FF</i>	$\eta(\%)$
PEDOT202	0,042±0,006	0.109±0.009	0,018±0,003	0.062±0.006	0.243±0.006	0.001±0.00
PEDOT1020	0,130±0,005	0,494±0,016	0,056±0,01	0,234±0,038	0,202±0,008	0,013±0,001

Tableau 4-19 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base du PEDOT 202 et PEDOT D1020 comme électrode

Les rendements des OPVCs élaborées à base de PANI D1005W étaient très faibles et n'ont pas été reportées dans le tableau. Ceci peut être expliqué par la très faible conductivité de la Polyaniline (de l'ordre de 10^{-2} S/cm), ce qui semble insuffisant pour la réalisation d'une électrode.

Pour le PEDOT 202, nous avons obtenu un résultat important, nous avons obtenu un effet photovoltaïque rien qu'en déposant ce PEDOT sur du verre seul (sans ITO). En revanche, les performances photovoltaïques restent très faibles conduisant à un rendement de l'ordre de 0,001 %. Ceci est dû probablement à une faible conductivité du PEDOT 202. La mesure de la conductivité d'une pastille du PEDOT 202 ($e= 1,71 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ mm}$) par la méthode des quatre pointes a donné 0,054 S/cm. Cette conductivité ne semble pas suffisante pour atteindre de bons rendements.

D'où l'utilisation de PANI D1020 qui a une conductivité de 200 S/cm (30 nm).

D'après le Tableau 4-19, on constate que l'efficacité des OPVCs à base de PANI D1020 est meilleure que celle obtenue par le PEDOT 202. Ceci se traduit par l'augmentation de la densité de courant de 70 % et de 80 % pour le V_{oc} . Les FF restent comparables entre les deux polymères. La raison de ces différences est la conductivité du polymère D1020, de quatre ordres de grandeur supérieure à celle du PEDOT 202.

Ainsi, une conductivité élevée des polymères utilisés comme électrode est obligatoire pour atteindre des meilleures performances des OPVCs. Ceci est en accord avec la publication de Kim et al¹⁷¹.

4.2.4 Evolution des performances des OPVCs dans le temps

Nous avons mesuré l'évolution des cellules solaires de type ITO/PANI/P3HT : PCBM/Al sur 8 jours. PANI D1005W, aboutissant à de bons rendements, a été comparée au PEDOT. Nous ferons référence tout au long de ce paragraphe au PEDOT par la lame 11 ou simplement le chiffre 11, alors que PANI D1005W sera symbolisée par le chiffre 10 seulement pour faciliter la notation. Les lames ont été gardées dans la boîte à gant sous azote durant toutes les caractérisations.

4.2.4.1 Caractérisation des OPVCs du premier jour au huitième jour

Les résultats de la caractérisation des dispositifs à base de la PANI D1005W et du PEDOT du premier jour de leur fabrication jusqu'au 8^{ème} jour sont listés dans le Tableau 4-20 et les courbes I-V sont illustrés par la Figure 4-31. Nous n'avons pas représenté les performances des dispositifs du 2^{ème} au 4^{ème} jour car elles n'ont pas changé et sont de l'ordre de 2,49 %.

Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)	
1j	10M	8.74±0,204	0.56±0,003	6.84±0,176	0.36±0,00	0.51±0,005	2.49±0,064
	11M	9.62±0,564	0.549±0,012	7.3±0,573	0.38±0,014	0.53±0,016	2.82±0,303
5j	10M	8,7±0,248	0,56±0,004	6,84±0,242	0,36±0,008	0,51±0,008	2,47±0,066
	11M	9,58±0,553	0,54±0,006	7,21±0,431	0,36±0,008	0,51±0,007	2,63±0,207
6j	10M	7.83±0,256	0.55±0,005	6.26±0,298	0.36±0,012	0.54±0,033	2.32±0,169
	11M	10.01±0.358	0.54±0.011	7.33±0.259	0.36±0.007	0.48±0.005	2.63±0.147
7j	10 M	7.96±0,245	0.57±0,005	6.25±0,204	0.37±0,006	0.51±0,005	2.33±0,094
	11M	9.53±0.506	0.54±0.008	7.08±0.332	0.35±0.006	0.47±0.007	2.46±0.153
8j	10M	8.06±0.234	0.56±0.004	6.26±0.187	0.36±0.003	0.50±0.004	2.26±0.065
	11M	9.05±0.418	0.55±0.002	6.58±0.388	0.34±0.006	0.45±0.004	2.24±0.117

Tableau 4-20 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI D1005W (10) et du PEDOT (11)

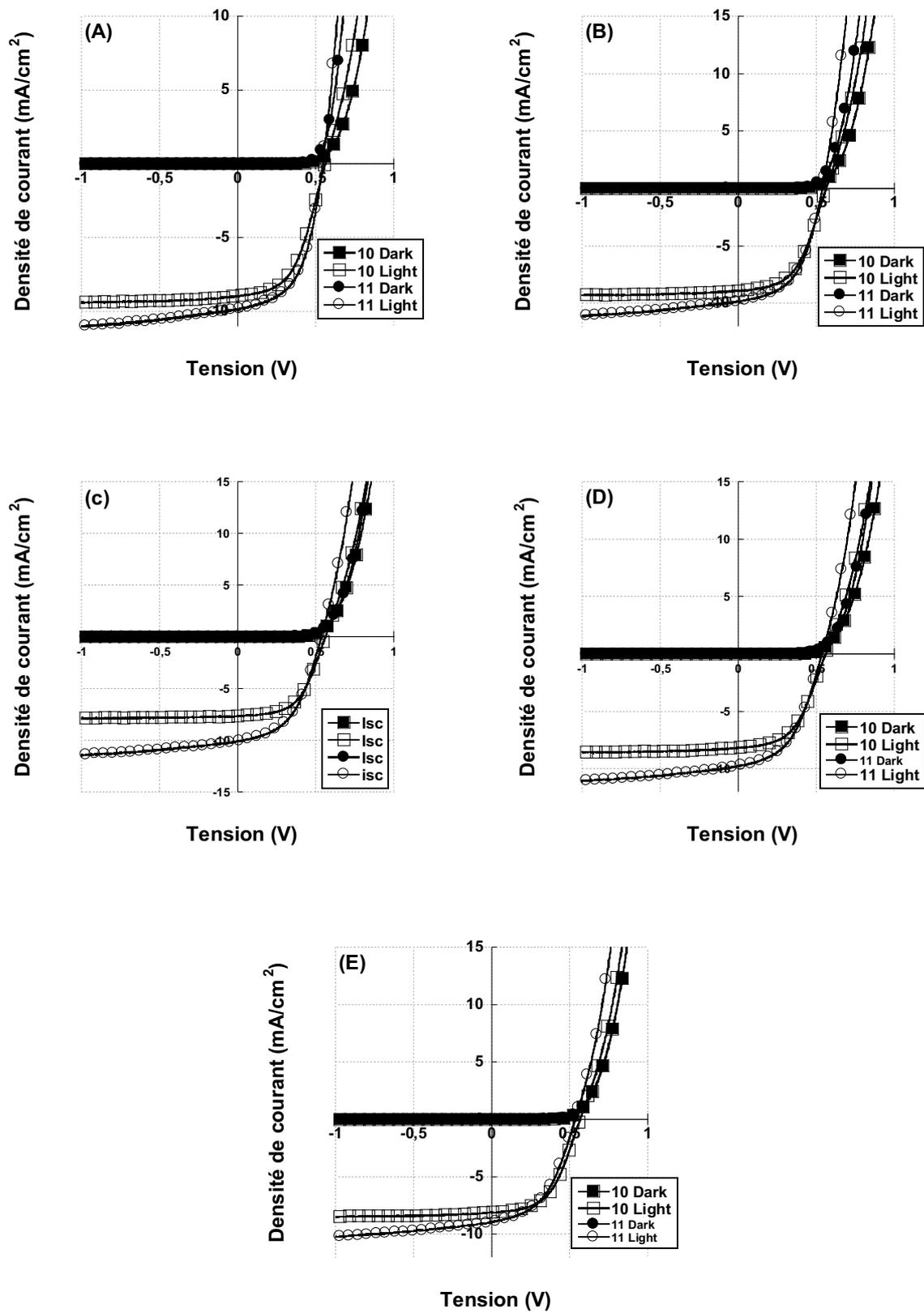


Figure 4-31 : Caractéristiques I-V de PANI D1005W (10) et du PEDOT (11) en échelle linéaire du 1^{er} jour de fabrication (A), 5^{ème} jour (B), 6^{ème} jour (C), 7^{ème} jour (D), 8^{ème} jour (E)

L'efficacité des OPVCs à base de PANI D1005W est comparable à l'efficacité des OPVCs à base du PEDOT et ceci du 1^{er} au 4^{ème} jour. C'est à partir du 5^{ème} jour que nous commençons à avoir quelques variations. En effet (Tableau 4-20), nous avons une diminution de 7 % du rendement du PEDOT. Quant à la PANI D1005W, le rendement des OPVCs diminue peu et on conserve à peu près les performances du 1^{er} jour. Cela est dû probablement à une meilleure stabilité de PANI D1005W par rapport au PEDOT. Cela va être infirmé ou confirmé par les performances des jours qui suivent.

Au sixième jour, les performances du PEDOT restent stables et similaire à ceux du 5^{ème} jour. En revanche, celles de PANI D1005W commencent à diminuer c'est le cas du rendement qui baisse de 7 %. Cependant, au 7^{ème} jour l'efficacité des OPVCs à base du PEDOT commence à chuter encore de 7 % et celle de la PANI reste constante.

En fin au 8^{ème} jour, le rendement du PEDOT continue de chuter et cette fois ci de 9 %. Quant à la PANI D1005W on a une diminution de 4 %.

Nous n'avons pas pu faire des caractérisations jusqu'à la dégradation complète des dispositifs certes (problème technique), mais cela nous donne quand même une indication sur la stabilité des dispositifs.

La Polyaniline D1005W est un nouveau candidat ayant des performances comparables au PEDOT et pouvant donc le remplacer comme HIL dans les OPVCs.

Pour récapituler sur cette partie, on illustre tout ce que nous avons obtenu sur la durée de vie dans la Figure 4-32 résumant les variations des V_{oc} , I_{sc} , FF et le rendement des OPVCs à base de PANI D1005W et du PEDOT.

Selon ces figures, on observe toujours une similarité de comportement de PANI D1005W et du PEDOT durant les 8 jours de caractérisation.

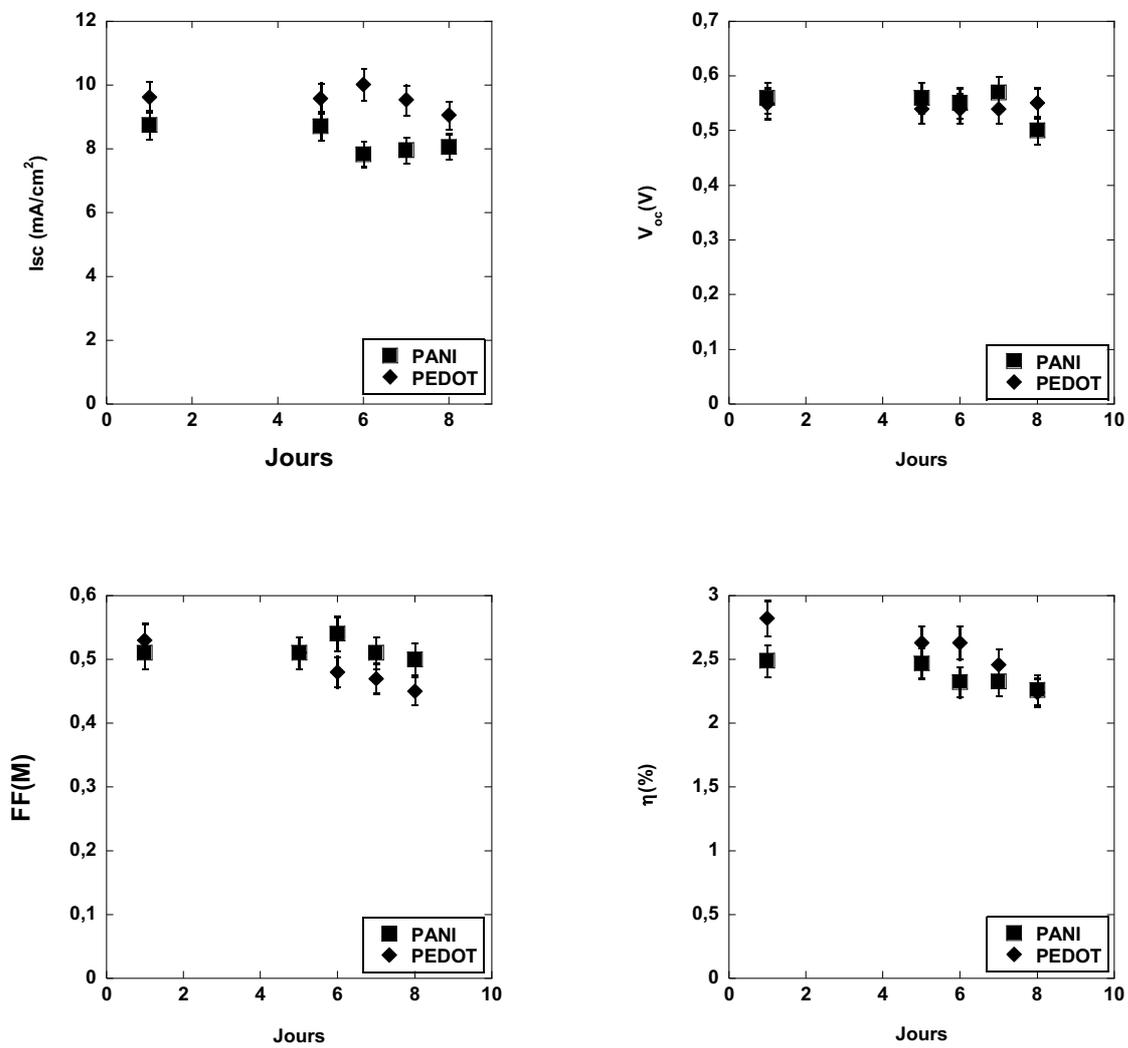


Figure 4-32 : Variation du V_{oc} , I_{sc} , FF et du rendement de PANI D1005W et PEDOT durant 8 jours

Chapitre 5 : Optimisation des cellules flexibles

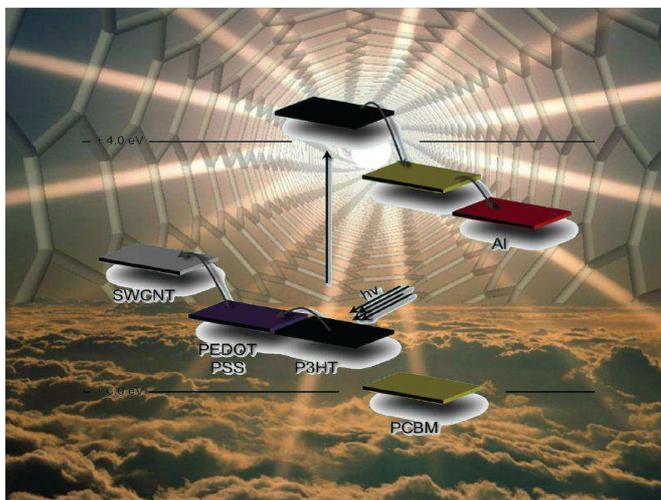


Figure 5-1 : Photo prise de la couverture du J. Mater. Chem (2008, volume18, page143)

Introduction

Parmi l'éventail des nano-objets qui ont attiré l'imagination de la communauté scientifique, les nanotubes de carbone (NTC). Ils ont produit une excitation particulière provenant de plusieurs applications révolutionnaires qui ont été envisagés pour eux¹⁷². Un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT) est une feuille de graphite enroulée sur elle-même, d'où la formation d'un tube ayant un diamètre de l'ordre du nanomètre. Les SWNT peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. Un nanotube multi-feuillets (MWNT) est composé de plusieurs nanotubes mono-parois imbriqués les uns dans les autres à la manière de "poupées russes". Toutefois, malgré le caractère très conducteur des NTC, ils ont été largement ignorés par la communauté électronique organique. Alors que toute l'attention des chercheurs était dédiée aux polymères conjugués et les oligomères (polyaniline, polythiophène...) ainsi que des petites molécules conjuguées (le pentacène, ruberène, etc.).

Les NTC présentent plusieurs avantages parmi lesquels on cite : une conductivité électrique très élevée¹⁷³, les nanotubes de carbone métalliques ont des propriétés balistiques permettant une conduction de densité de courant élevée (100 fois plus que le cuivre)¹⁷⁴, les nanotubes semi-conducteurs ont une mobilité de l'ordre de $10000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ¹⁷⁵ ce qui dépasse largement la mobilité du silicium monocristallin. D'où leur utilisation comme électrodes transparentes et flexibles¹⁷⁶⁻¹⁷⁹.

La Figure 5-2 en dessous représente des NTC introduits dans des applications courantes.

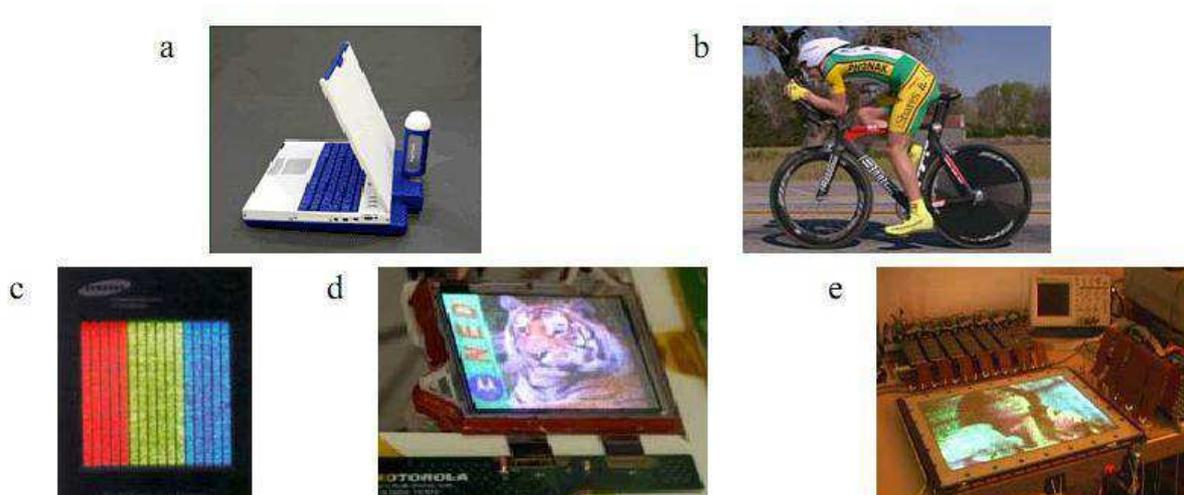


Figure 5-2 : a) Prototype d'ordinateur portable dont la batterie rechargeable utilisant des nanotubes de carbone (la recharge cylindrique, à l'arrière, n'est pas attachée à l'ordinateur lors de son utilisation). Développé par NEC Corporation. b) Vélo, produit par BMC, dont la rigidité du cadre est renforcée grâce à un alliage contenant des nanotubes de carbone. c) d) e) Prototypes d'écrans plats développés par Samsung (1999), Motorola (5 pouces ; 2005) et Applied Nanotech (22 pouces ; 2005), dans lesquels les nanotubes sont utilisés comme émetteurs d'électrons (sous l'action d'un champ électrique). Ces électrons excitent un matériau phosphorescent qui crée la couleur sur l'écran. Selon R. Marquis¹⁸⁰

Compte tenu des propriétés uniques et exceptionnelles des NTC, ils peuvent être des matériaux de choix comme électrodes dans les cellules solaires organiques.

5.1 Les nanotubes de carbone : généralités

5.1.1 Introduction aux NTC

L'histoire des NTC est réellement amorcée par la découverte en 1985 du fullerène C_{60} , nouvelle forme allotropique du carbone par l'équipe de Kroto¹⁸¹ qui a obtenu le prix Nobel de chimie en 1996. En 1991, S. Iijima¹⁸² met en évidence l'existence d'un nouvel état solide carboné en relation avec le fullerène, en observant des structures tubulaire qu'il nomme NTC multiparois, produits secondaires de la formation de fullerène par la méthode à arc électrique. Puis, il y a eu la découverte des NTC monoparois¹⁸³. Depuis, beaucoup de recherche ont été effectuées pour améliorer les connaissances sur les NTC, ce qui a abouti à leur utilisation dans diverses applications. Ils ont été utilisés par le fabricant de raquette de tennis 'Babolot' pour la confection de certaines de ces raquettes. D'après ce constructeur, Ils améliorent de 20 % la rigidité mécanique de deux 'stabilisateurs' placés sur chaque côté de la raquette. De plus, l'entreprise Samsung a créée un prototype d'écran plat en utilisant les propriétés d'émission de champs des NTC.

Motorola a aussi utilisé les NTC pour la confection de nano-transistors.

5.2 Structure et morphologie

Les NTC ont une structure proche de celle du graphite. Ce dernier est composé d'un empilement de plans de graphène. Seules des forces attractives de types Van der Waals, relativement faibles agissent entre ces plans.

Il existe deux sortes de NTC : les SWNT et les MWNT. Historiquement les MWNT ont été les premiers à être découverts. Ils sont formés de types cylindriques emboîtés les uns dans les autres. Leur diamètre dépend du nombre de feuillets.

Les SWNT ont été découverts deux ans après les MWNT. C'est une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même. Ses caractéristiques dépendent de son diamètre et de la symétrie d'enroulement.

Les NTC bi-parois DWNT sont constitués comme leur nom l'indique de deux cylindres creux (Figure 5-3).

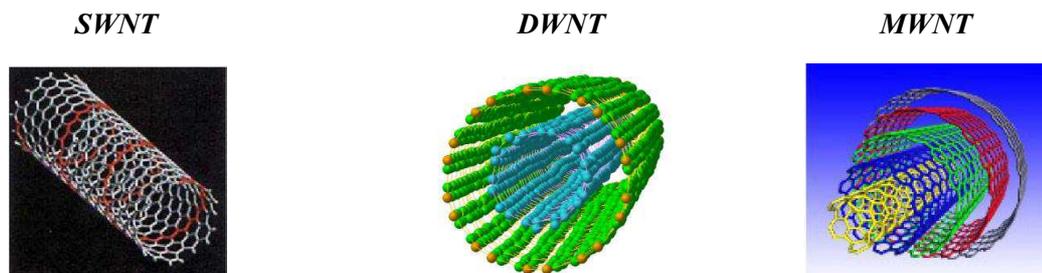


Figure 5-3: Exemple de SWNT, DWNT et MWNT

Un nanotube est créé par l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Il est fermé aux 2 extrémités par une molécule de demi-fullerène. La direction et l'angle d'enroulement sont définis par le vecteur chiral C_h du réseau du graphène et α^{184} . Soient a_1 et a_2 les vecteurs unitaires du réseau du graphène, l'expression de C_h est définie de la manière suivante : $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \dots$ (n, m) sont des indices entiers qui déterminent la nature des NTC (Figure 5-4). A savoir le diamètre et l'hélicité correspondant à l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du NTC. En outre, plus le diamètre du tube est grand, plus la largeur de la bande interdite diminue. De plus, les propriétés de conduction des NTC sont liées aux nombres de feuillets des ces derniers. En l'occurrence les MWNT sont métalliques, alors que les SWNT peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. Ceci dépend de la chiralité de ces derniers.

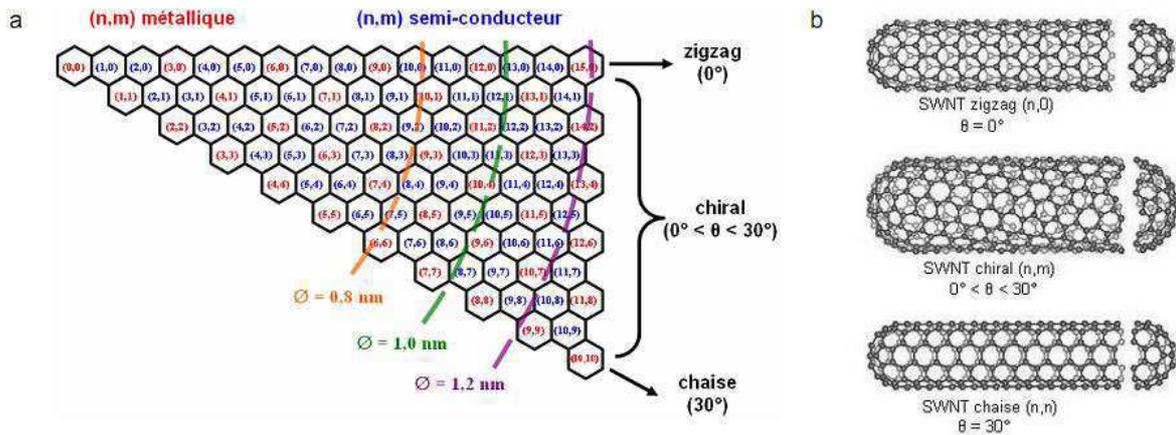


Figure 5-4: a) Schéma du réseau hexagonal représentant les nanotubes (n,m). Des diamètres sont indiqués. Entre les deux formes achirales zigzag et chaise, les SWNTs chiraux présentent une hélicité caractérisée par un angle compris entre 0 et 30°. b) Schéma représentant des nanotubes achiraux (zigzag et chaise) et un nanotube chiral.

Une autre classification est faite pour les SWNT. La Figure 5-4 illustre les différentes structures des SWNT. Ces structures permettent de dire si les SWNT sont semi-conducteurs ou métalliques. Il existe trois configurations des SWNT et ils sont classés selon l'angle α . Lorsque $\alpha = 30^\circ$ et $n=m$ (n, n) on parle de NTC « armchair ». En d'autres termes, ces derniers sont créés en enroulant le feuillet de graphène parallèlement au bord. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube. Les NTC « zigzag » sont définis pour $\alpha = 0^\circ$ et $m=0$ (n, 0), ainsi les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube. Enfin, les NTC chiraux sont situés entre ces deux cas, les hexagones de carbones s'enroulent en spirale le long de l'axe ($0 < \alpha < 30^\circ$) (Figure 5-4).

Cette configuration peut se faire de la même manière pour les MWNT.

Les SWNT peuvent être soit semi-conducteurs soit métalliques, propriété déterminée selon la relation suivante^{185,186} :

$$\text{mod}(n - m, 3) = 0, 1, 2$$

[0] : métalliques

[1, 2] : semi-conducteurs

Dans un lot de NTC, les proportions de NTC semi-conducteurs sont 2/3 et le 1/3 est constitué de NTC métalliques. Un NTC armchair est toujours métallique alors que les NTC zigzag et chiraux peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

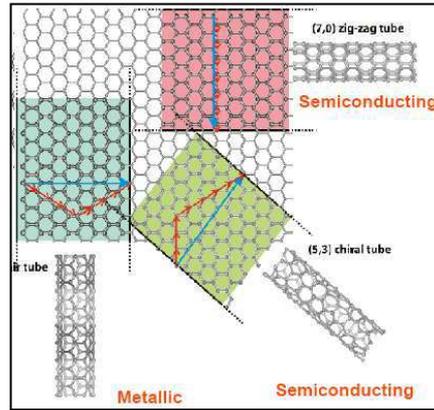


Figure 5-5: Différentes structures des SWNT

5.3 Les propriétés des NTC

5.3.1 Les propriétés électroniques

On peut assimiler un NTC à un fil quantique. En d'autres termes, il est confiné selon deux directions, le transport se fait donc selon une unique direction (1D).

La densité d'états d'un nanotube est de la forme :

$$\rho(E) \propto \sqrt{E}$$

On constate une répartition des pics d'énergie symétrique par rapport au point où l'énergie s'annule. Donc on a une singularité à chaque minimum de bande d'énergie (Figure 5-6).

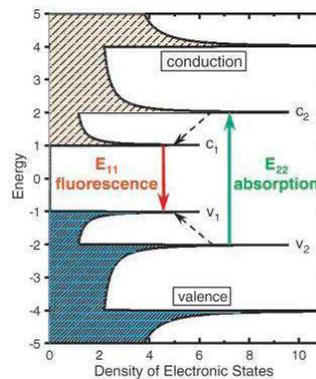


Figure 5-6 : Structure de bande du graphène¹⁸⁷

D'après Kataura¹⁸⁸, les nanotubes sont dispersés selon la relation simplifiée suivante :

$$E \propto \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x}{2}}$$

Afin de déterminer la structure de bande des NTC, on se base sur celle du graphène qui est donnée par la relation de dispersion précédente et de la zone de Brillouin 2D.

On obtient la structure de bande en imposant des conditions aux limites :

$$C_h \cdot k = 2 \cdot \pi \cdot p$$

Où p est un entier

Avec plusieurs approximations, on trouve que l'énergie des NTC semi-conducteurs est proportionnelle au diamètre du nanotube : $E \propto 1/d$

Où E est l'énergie de gap et d le diamètre du NTC.

Un NTC comme on a vu dans le paragraphe 1-5-2 peut être semi-conducteur ou métallique. Ceci est lié aux paramètres m et n. Les densités d'états électroniques (ou DOS pour Density Of States) mettent en évidence ces caractères semi-conducteurs et métalliques¹⁸⁹. La figure 5 montre la présence d'un gap dans la densité électronique des SWNT semi-conducteurs, alors que les SWNT métalliques n'en ont pas (Figure 5-7). Ces propriétés électroniques des SWNT sont intimement liées à leur géométrie et varient en fonction de leur diamètre et de leur hélicité.

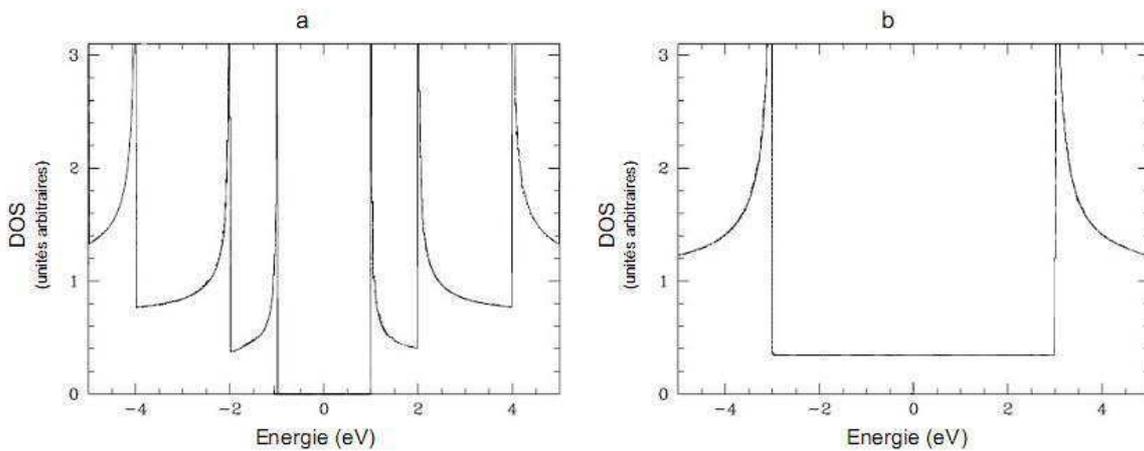


Figure 5-7 : Exemple théorique simplifié de densité d'état (DOS) des SWNT : a) semi-conducteurs et b) métallique

5.3.2 Les propriétés mécaniques

Plusieurs articles ont montré des propriétés mécaniques remarquables¹⁹⁰⁻¹⁹². Ceci est en partie dû à une stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système polyaromatique du graphène, de la sorte les NTC possèdent une rigidité unique traduite par un module de Young élevée (0,7 – 1,3 TPa). Ce dernier dépend peu du diamètre et de l'hélicité¹⁹³. En outre les NTC sont très flexibles. Ils peuvent résister à des taux de déformation en traction très élevée¹⁹⁴(de l'ordre de 5%) ou des torsions très élevées sans rupture¹⁹⁵. De la sorte, des films en NTC peuvent être déposés sur des substrats flexibles comme du plastique.

5.3.3 Propriétés thermiques

Le diamant et le graphite possèdent les plus hautes conductivités thermiques. Les performances des nanotubes pourraient donc égaler ou surpasser celles du graphite et ainsi accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues.

5.3.4 Méthodes de synthèse des NTC

Les NTC peuvent être synthétisés de deux façons : par sublimation du graphite à haute température^{196,197} (arc électrique et ablation laser), soit par les méthodes de dépôt catalytiques en phase vapeur à température moyenne¹⁹⁸. Les liens communs entre ses méthodes sont :

- Une source de carbone [solide (comme le graphite) ou liquide (benzène par exemple) ou gaz (hydrocarbure)]
- Une source de chaleur (Température entre 700 à 3000°C)
- Une atmosphère inerte (Ar ou He)
- Un ou des catalyseurs (un métal de transition Fe, Ni...)

Toutefois la différence entre les méthodes de synthèse des NTC se refléchi sur la nature et la quantité des impuretés, la distribution de longueurs et le diamètre des NTC et sur la cristallinité des parois.

1.1.1.1.1 La méthode arc électrique

Elle consiste à établir un arc électrique¹⁹⁹⁻²⁰² entre deux électrodes de graphites à l'aide d'un générateur de courant (tension 30V, courant 100 A) sous atmosphère inerte (généralement l'hélium) et une pression de l'ordre de 500 Torr (Figure 5-8). Un produit filamenté se forme sur l'anode. Ce dernier contient des NTC. Peu de défauts sont rencontrés dans les NTC. Si des catalyseurs sont rajoutés dans l'électrode, il y aura formation des SWNT²⁰³ avec peu de MWNT.

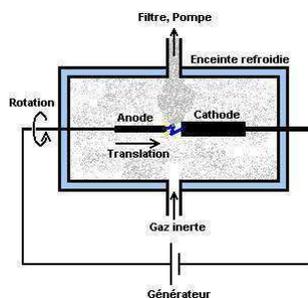


Figure 5-8 : principe de synthèse des NTC par arc électrique

1.1.1.1.2 Ablation laser

Une cible de graphite métal sous vide et soumise à un flux de gaz neutre. Le tout porté à une température de 1200 °C dans un four. Un faisceau laser pulsé est focalisé sur la cible et balaye sa surface produisant ainsi une ablation homogène à une température de l'ordre de 4000 K (Figure 5-9). Enfin, la matière ablatée est entraînée par le flux de gaz jusqu'à un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. C'est à ce niveau que le dépôt s'effectue. Cette méthode permet la production notamment de SWNT avec des diamètres réduits²⁰⁴. L'ablation laser²⁰⁵⁻²⁰⁸ est la meilleure méthode pour atteindre des taux de pureté très élevés des SWNT et avec peu de défauts. La synthèse des MWNT est possible par cette méthode mais elle est très onéreuse par rapport à l'arc électrique ou par le dépôt chimique en phase vapeur. Ces autres méthodes peuvent produire les MWNT avec le même degré de pureté que l'ablation laser.

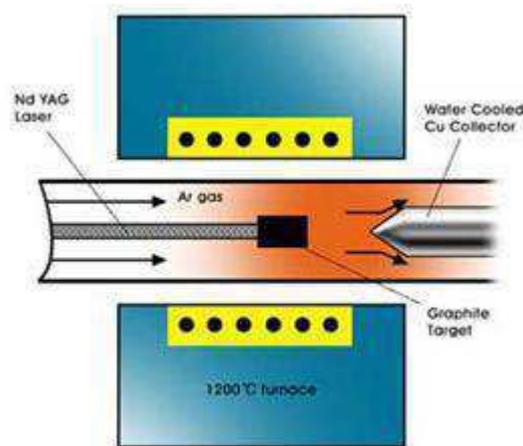


Figure 5-9 : Schéma de la méthode ablation laser²⁰⁹⁻²¹⁰

1.1.1.1.3 La décomposition catalytique des hydrocarbures

Cette méthode appelée CVD (Chemical Vapour Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur) utilise la pyrolyse d'un gaz²¹¹ ou d'un liquide²¹² dans un four sous atmosphère inerte à une température entre 600 et 1200 °C avec l'ajout d'un catalyseur. Pour amener la carbone jusqu'au catalyseur, on utilise un gaz porteur en général en faible quantité comme l'hydrogène, de la sorte on évite la formation d'espèce carbonée (graphite, carbone amorphe...) autre que les NTC.

La Figure 5-10 montre un exemple de la méthode de synthèse CVD en utilisant le méthane. D'autres hydrocarbures en l'occurrence le benzène, l'acétylène, l'éthylène et le monoxyde de carbone ont été aussi efficaces pour produire des NTC²¹³⁻²¹⁵.

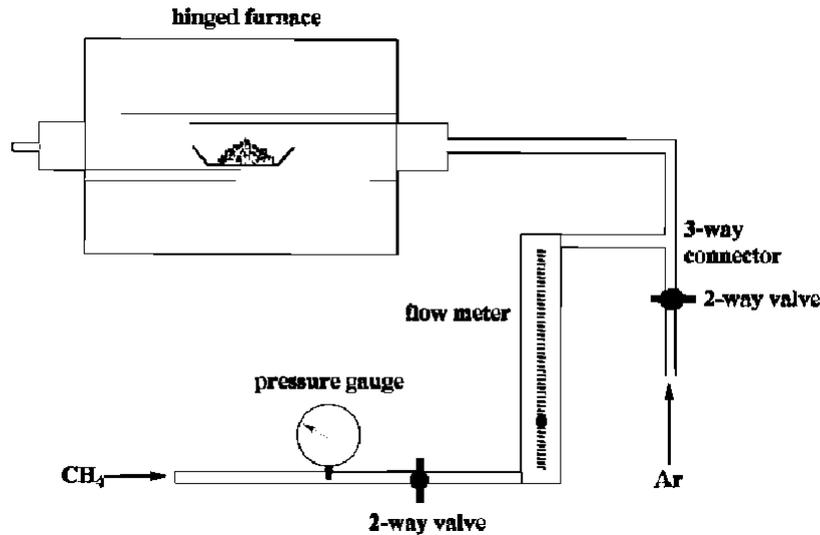


Figure 5-10 : Schéma de la synthèse par CVD²¹⁰

Si aucun catalyseur n'est rajouté, il y aura la formation uniquement des MWNT. La formation des SWNT est possible par cette méthode en rajoutant des catalyseurs, toutefois on aura aussi les MWNT. La morphologie des NTC synthétisés par cette méthode est comparable à celle des NTC élaborés par l'arc électrique.

Les caractéristiques des trois méthodes sont résumées dans le Tableau 5-1.

Method	Arc discharge method	Chemical vapour deposition	Laser ablation (vaporization)
Who	Ebbesen and Ajayan, NEC, Japan 1992 ¹⁵	Endo, Shinshu University, Nagano, Japan ⁵³	Smalley, Rice, 1995 ¹⁴
How	Connect two graphite rods to a power supply, place them a few millimetres apart, and throw the switch. At 100 amps, carbon vaporises and forms a hot plasma.	Place substrate in oven, heat to 600 °C, and slowly add a carbon-bearing gas such as methane. As gas decomposes it frees up carbon atoms, which recombine in the form of NTs	Blast graphite with intense laser pulses; use the laser pulses rather than electricity to generate carbon gas from which the NTs form; try various conditions until hit on one that produces prodigious amounts of SWNTs
Typical yield	30 to 90%	20 to 100 %	Up to 70%
SWNT	Short tubes with diameters of 0.6 - 1.4 nm	Long tubes with diameters ranging from 0.6-4 nm	Long bundles of tubes (5-20 microns), with individual diameter from 1-2 nm.
MWNT	Short tubes with inner diameter of 1-3 nm and outer diameter of approximately 10 nm	Long tubes with diameter ranging from 10-240 nm	Not very much interest in this technique, as it is too expensive, but MWNT synthesis is possible.
Pro	Can easily produce SWNT, MWNTs. SWNTs have few structural defects; MWNTs without catalyst, not too expensive, open air synthesis possible	Easiest to scale up to industrial production; long length, simple process, SWNT diameter controllable, quite pure	Primarily SWNTs, with good diameter control and few defects. The reaction product is quite pure.
Con	Tubes tend to be short with random sizes and directions; often needs a lot of purification	NTs are usually MWNTs and often riddled with defects	Costly technique, because it requires expensive lasers and high power requirement, but is improving

Tableau 5-1 : Résumé des trois méthodes essentielles de synthèse des NTC²¹⁶

5.3.5 Application potentielles des NTC comme électrode dans les dispositifs en optoélectronique

L'utilisation des NTC comme électrode transparente et flexible n'est pas une nouvelle idée. Le premier brevet pour un NTC transparent et conducteur a été fait en 1998²¹⁷. L'équipe de l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne a publié la première étude concernant une jonction entre les NTC et des polymères semi-conducteurs. Il a fallu attendre 10 ans, pour que le premier prototype des dispositifs organiques voit le jour en incorporant les NTC comme électrode. Le problème qui se posait c'est la difficulté de la fabrication de NTC transparents et homogènes tout en restant suffisamment conducteurs. Plusieurs méthodes ont été récemment proposées pour palier à ces problèmes. L'équipe de R. Martel, Carla M. Aguirre et ses collaborateurs ont été parmi les premiers groupes à avoir acquis le savoir faire pour rendre les NTC suffisamment propres pour des applications potentielles en optoélectroniques.

La première application des NTC dans les OLEDs et ayant des performances comparables aux dispositifs à base de l'ITO est réalisée par R. Martel et al¹⁷⁶. Une luminance maximale de 2800 Cd/m² a été atteinte correspondant à un rendement quantique de 1,4 Cd/A comparable à 1,9 Cd/A obtenu par des dispositifs à base de l'ITO élaborés dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 5-11).

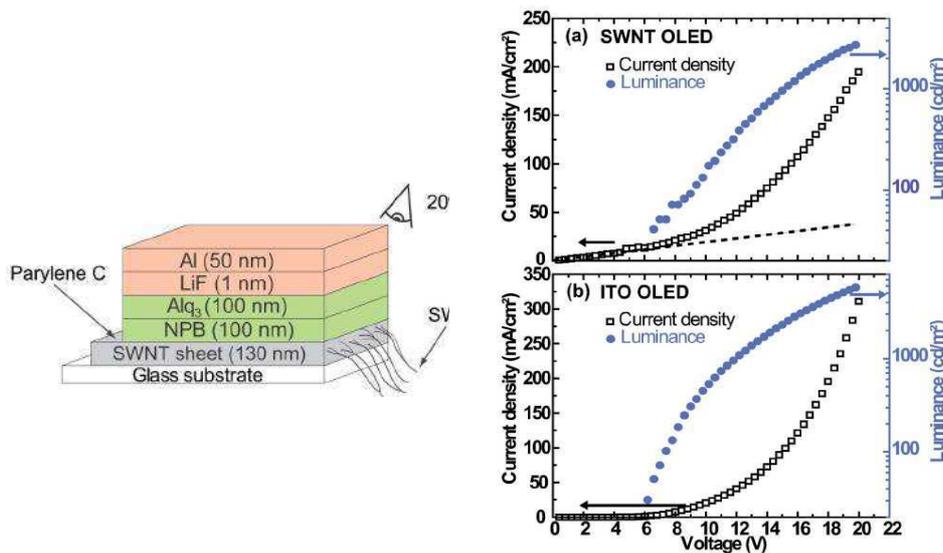


Figure 5-11 : La structure de l'OLEDs (à gauche) et les performances obtenues par les NTC en comparaison avec l'ITO (à droite)

D'autres travaux ont suivi et ont abouti à des performances similaires, ceci montre que les NTC peuvent être une alternative à l'ITO pour l'élaboration des OLEDs^{218,219}. En 2008, l'équipe de Mr. Wang et ses collaborateurs²²⁰ ont réalisé une OLED (Figure 5-12) à base de SWNTC come électrode. Des multiples purifications des SWNT ont permis une diminution de la résistance de ces derniers. Ces

améliorations dans les propriétés des SWNT montrent des performances élevées par rapport aux autres résultats obtenus. Les performances des OLEDs sont illustrées par la Figure 5-13.

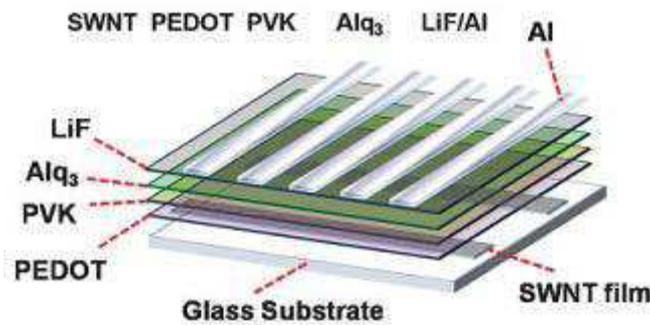


Figure 5-12 : Structure de l’OLED réalisée

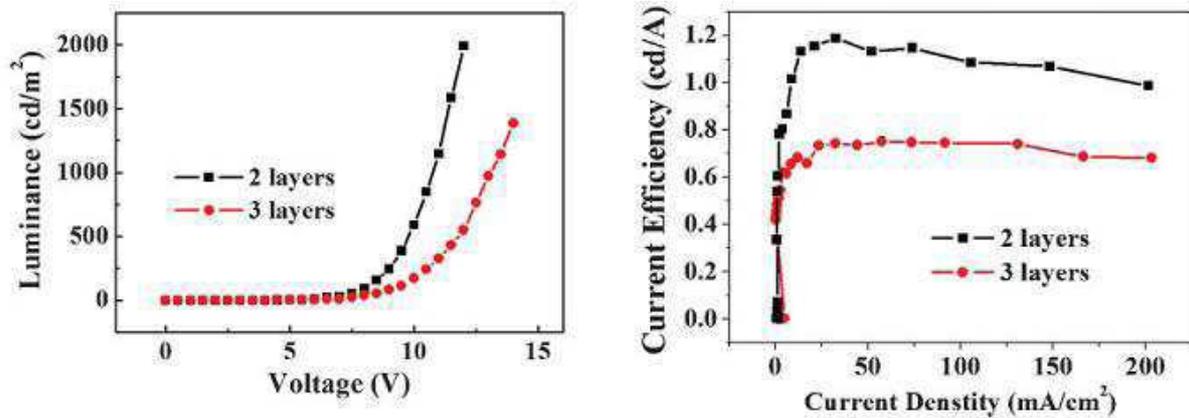


Figure 5-13 : Caractéristiques L-V et I-J de l’OLEDs à base de deux ou trois couches de SWNT

Pour les cellules solaires, plusieurs méthodes ont été utilisées pour l’intégration des NTC dans les OPVCs. Deux méthodes importantes ont été utilisées (Figure 5-14) : l’intégration des matériaux dans la couche photo-active ou leur utilisation comme électrode transparente et flexible.



Figure 5-14 : Prototypes d’OPVCs à base de NTC : à gauche SWNT utilisé comme électrode dans les OPVC ayant comme électrode verre/ITO/ PEDOT : PSS/SWNT : P3HT/Al. A droite CNT utilisé comme électrode semi-transparente dans la configuration verre/SWNT/ PEDOT : PSS/P3HT : PCBM/ Al d’après Sgoba et Guldi²²¹

Le Tableau 5-2 englobe la plupart des travaux qui ont été effectués pour l'intégration des NTC dans la couche active.

Publication	IPCE (%)	η (%)	NTC
Vito Sgoba et al. <i>J. Mater. Chem.</i> 2008 , 18, 153	1.9	-	MWNT
S.Chaudhary et al. <i>Nano lett.</i> 2007 , 7, 1973	-	4.9	SWNT
T.Hasobe et al. <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2006 , 110, 25477	13	-	SWNT
E.Kymakis et al. <i>J. phys. D: Appl. Phys</i> , 39, 2006 , 1058	-	0.22	SWNT

Tableau 5-2 : Des publications citant l'utilisation des NTC dans la couche active

Un travail assez récent a montré la possibilité d'utilisation des MWNT comme anode dans les OPVCs²²². Dernièrement, l'intégration des SWNT a été démontrée¹⁷⁷. Cependant dans ce dernier article, la transparence a été faible. D'autre part, la configuration du dispositif n'était pas optimisée, en utilisant une épaisseur de 1 μm (très épaisse pour avoir une absorbance maximale²²³). Trois autres groupes ont utilisé des NTC comme électrode dans des OPVCs ayant une configuration différente²²⁴ (Figure 5-15). Les performances des OPVCs sont regroupées dans le Tableau 5-3. Les résultats des dispositifs à base des SWNT sont similaires à ceux obtenus pour l'ITO à une seule exception qui est le FF qui est faible dans le cas des SWNT. Ceci est dû aux résistances séries qui sont élevées. De surcroît, les dispositifs à base du NTC sont plus stables que ceux à base du PET.

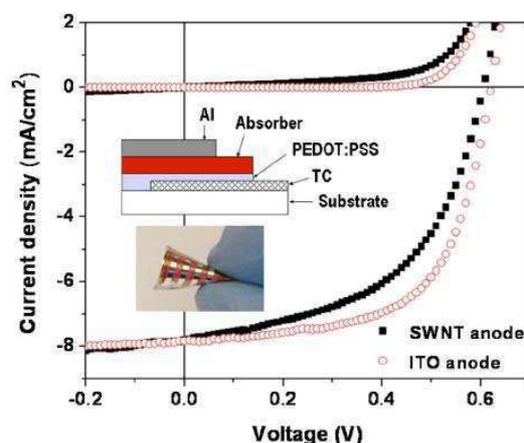


Figure 5-15: Caractéristiques I-V des dispositifs P3HT : PCBM en utilisant ITO et des NTC flexibles comme électrode respectivement. A l'intérieur la configuration du dispositif et une photo des OPVCs à base des NTC sur du PET.

Dispositifs	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
PET/SWNT/PEDOT/MDMO-PPV:PCBM/Al	3.6	800	0.42	1.2
PET/SWNT/PEDOT/P3HT:PCBM/Al	7.8	605	0.52	2.5
Verre/ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Al	8	610	0.61	3

Tableau 5-3 : Caractéristiques (densité de courant-tension) des OPVCs sous un rayonnement de 1.5 AM

En 2007, le groupe de Chaudhary et ses collaborateurs²²⁵ ont inséré les SWNT dans quatre positions dans les OPVCs (Figure 4-16). Ils ont démontré que les SWNT intégrés du côté de HIL abouti à des OPVCs qui atteignent un rendement de 4 à 4,9 % (sous un rayonnement de 1.5 AM).

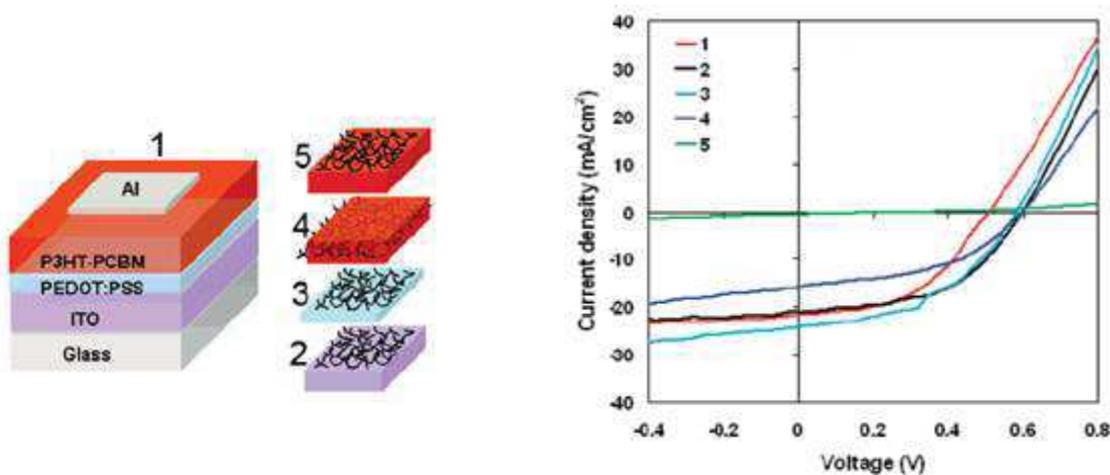


Figure 5-16: A gauche les quatre positions des SWNT dans l'OPVCs et leur performance à droite

Tous ces résultats initiaux montrent qu'une meilleure optimisation de l'anode permettra de trouver une alternative de l'ITO qui peut être aussi flexible.

Des transistors ont aussi été fabriqués à base des NTC déposés sur des substrats en silicium^{226,227}. D'autres transistors flexibles ont été aussi réalisés^{228,229}.

5.4 Procédure expérimentale

5.4.1 Purification des NTC

Les SWNT (fournis par Hélix) sont synthétisés par CVD. La longueur des NTC annoncée est de 0,5 à 40 μm avec un diamètre de 1 à 2 nm, une pureté supérieure et une quantité de carbone amorphe inférieure à 5 %.

La procédure de purification des NTC que nous avons utilisées reprend la procédure originale décrite par Liu et al²³⁰ (aussi utilisée par l'équipe de R. Martel). Cette technique est basée sur l'oxydation chimique humide the NTC par HNO₃. Ce traitement consiste en un reflux de 0,1 mg/ml de NTC dans du HNO₃ concentré (14 M) durant 4 heures. La solution est filtrée ensuite en utilisant un appareil de filtration standard et des filtres en PTFE (1 µm). Les NTC restants sont maintenus en reflux dans l'eau désionisée durant 2 heures pour enlever l'acide nitrique et pour le rinçage. Une faible concentration de l'HNO₃ (4 M) peut être utilisée pour avoir des résultats similaires. Toutefois, le traitement le plus concentré abouti aux résultats les plus reproductibles. Ce traitement nous permet de nous débarrasser de la majorité des impuretés existantes et nous permet d'avoir des NTC dopés P²³¹.

5.4.2 Séparation des NTC

Afin de séparer les nanotubes, la technique d'ultracentrifugation de gradient de densité est utilisée, celle-ci joue sur les différentes densités des NTC de différentes structures. Il consiste à créer un gradient de densité dans lequel on introduit une couche de NTC qui est ensuite ultracentrifugée.

Le gradient de densité est créé à partir d'Optiprep (acheté chez Aldrich). C'est une solution à 60 % d'Iodixanol (produit iodé non ionique), utilisée pour l'isolation de particules biologiques. Pour former le gradient, on dépose des couches successives de solution avec différents pourcentages d'Iodixanol, et 2 % de surfactant.

En réponse à la force centripète, les particules se déposent en fonction de leur densité et se séparent spatialement dans le gradient. De plus, l'utilisation d'un surfactant comme agent encapsulateur enrichit la séparation des SWNT : l'adsorption du surfactant est réversible.

Il existe plusieurs familles de surfactant dont les sels biliaires. Ce sont des molécules amphiphiles avec une partie planaire lipophile et une extrémité hydrophobe. Ils permettent d'enrichir les SWNT par type électronique ou par structure. De plus, les micelles de surfactants stabilisent et encapsulent les NTC hydrophobes dans l'eau. Nous avons utilisé une solution de sodium cholate (SC) (1 %). Ce surfactant est particulièrement efficace pour la stabilisation des NTC dans les solutions aqueuses²³² (Figure 5-17). D'autres surfactants existent comme le sodium dodecyl sulfate²³³, triton-X²³⁴ ainsi que d'autres²³⁵.

Les solutions des NTC, SC et de l'eau vont ensuite subir une sonication dans un bain à ultrason (70 W, Cole Parmer 8890) suivie par une sonication plus intense (Brandson S450 avec une puissance de sortie de 400 W). Le traitement des NTC par ultrason est une étape très importante, car elle permet d'éliminer les impuretés d'une part. D'autre part, elle permet l'encapsulation des NTC par le surfactant. Ce traitement peut diminuer la longueur des NTC²³⁶. L'utilisation de faible intensité de sonication au début des NTC suivie par une autre qui est agressive est faite pour palier à ce problème. En fin, les NTC sont ultracentrifugés.

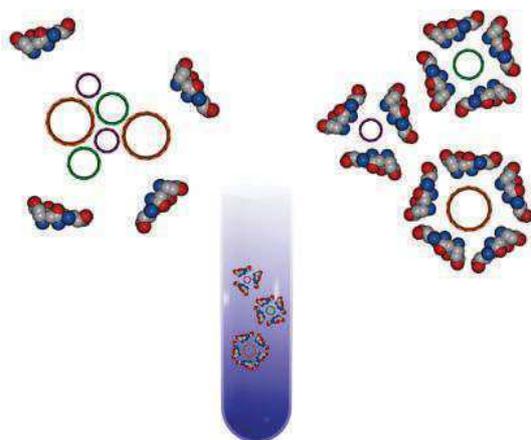
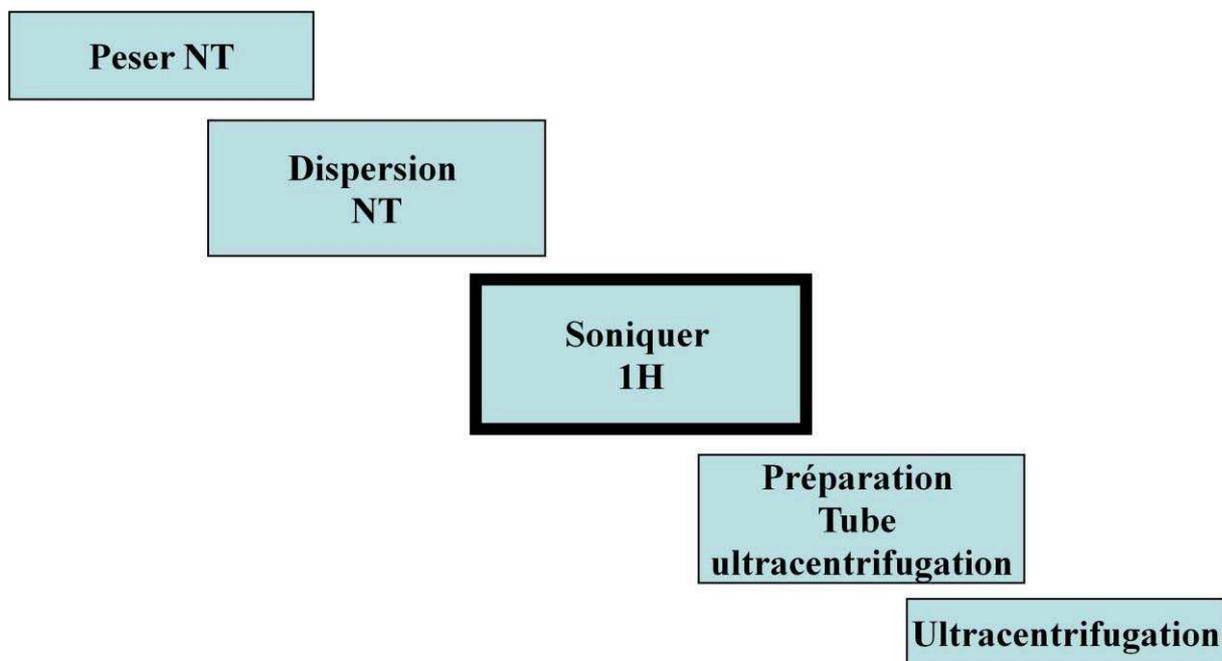


Figure 5-17 : Séparation des NTC par des surfactants²³⁷. Schéma représentant l'encapsulation et la séparation des NTC

Le mode opératoire que nous avons suivi est schématisé par la figure ci dessous :

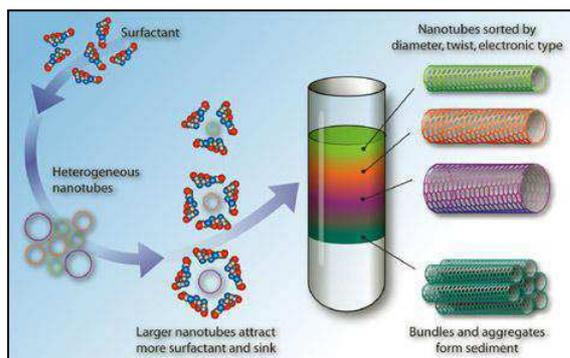


L'isolement de SWNT de chiralité spécifique peut être raffiné par de successives séparations de gradient, ou par le mélange de plusieurs surfactants.

Dans cette technique, la purification est induite lors de l'ultracentrifugation. La couche de CNT est débarrassée de toutes impuretés telles que des carbones amorphes ou graphitisés ou des particules de catalyseurs.

Les SWNT sont séparés dans des bandes de plusieurs couleurs, correspondant à différents NTC de différents diamètres, band gap (ou par structure) ou selon les propriétés électroniques. Ce sont ces bandes colorées qui illustrent la séparation des NTC, que l'on prouve ensuite par spectre d'absorption.

Séparation par structure



Séparation par propriétés électronique

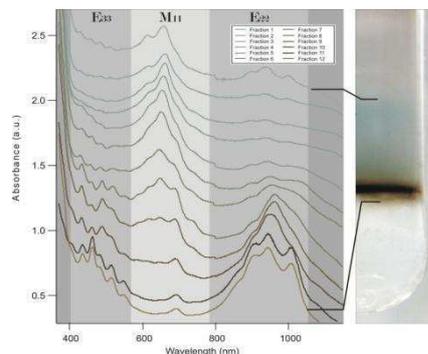


Figure 5-18 : Séparation par structure des NTC²³⁷ et séparation selon les propriétés électroniques des NTC par le groupe de R. Martel

5.4.3 Transfert du film

Après les étapes de purification et la séparation des NTC, on doit les déposer sur une membrane (fourni par Millipore) pour fabriquer des électrodes en NTC. La méthode utilisée est la filtration sous vide. Les membranes sont en ester de celluloses mélangées ayant des pores de taille 0,2 μm . Elles ont des surfaces lisses et brillantes. Ces deux paramètres sont très importants, car la moindre inhomogénéité de la surface de la membrane va être transférée au NTC. La filtration doit être effectuée dans une atmosphère propre afin d'éviter de contaminer la membrane. Un filtre est posé sur l'encolure d'une fiole à vide, sur lequel on dépose la membrane. La fiole à vide est reliée à une pompe permettant d'aspirer l'air dans la verrerie, la solution de NTC est déposée sur la membrane (Figure 5-19).

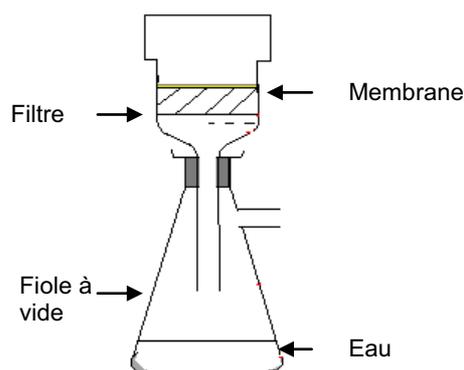


Figure 5-19 : Appareil de filtration sous vide

On laisse la membrane de NTC sécher durant 24 h, ensuite on la transvase sur une lame de verre. Cette dernière est nettoyée au préalable durant 10 min dans un bain de savon, d'acétone, d'isopropanol et d'eau désionisé par le biais d'un bain à ultrason. Puis, on les sèche à l'étuve (70 °C). Ensuite, on plonge la membrane des NTC dans du chlorobenzène (CB). Ce solvant ne dissout pas le filtre et ne

détruit pas les NTC non plus. Par contre, il mouille les pores des filtres et élimine les bulles d'air qui peuvent créer des défauts (trous) dans le film des NTC lors de la dissolution du filtre. Le CB permet une meilleure fixation de la membrane sur le verre par la tension de surface et les forces de capillarités. Une fois que la fixation de la membrane sur le filtre est faite dans un verre de pétri. Ensuite, nous avons projeté un jet de l'acétone sur le filtre et nous l'avons mouillé à hauteur. Nous avons transféré délicatement le substrat dans un cristalliseur couvert (250 ml) contenant l'acétone pour une durée maximale de 30 min. Nous avons vérifié à chaque fois si le filtre est complètement dissout en séchant le substrat contenant les NTC avec un jet d'azote. Si une couleur blanche persiste il faudrait le remettre dans le bain. Toutes les manipulations doivent se faire avec précaution pour ne pas décrocher les NTC. Le substrat+ NTC sont plongés une nouvelle fois dans un bain d'acétone propre durant 1 h, suivi par l'isopropanol. Finalement on les sèche par des jets de N_2 .

La Figure 5-20 ci-dessous schématise les différentes étapes pour le transfert des NTC sur le substrat en verre.

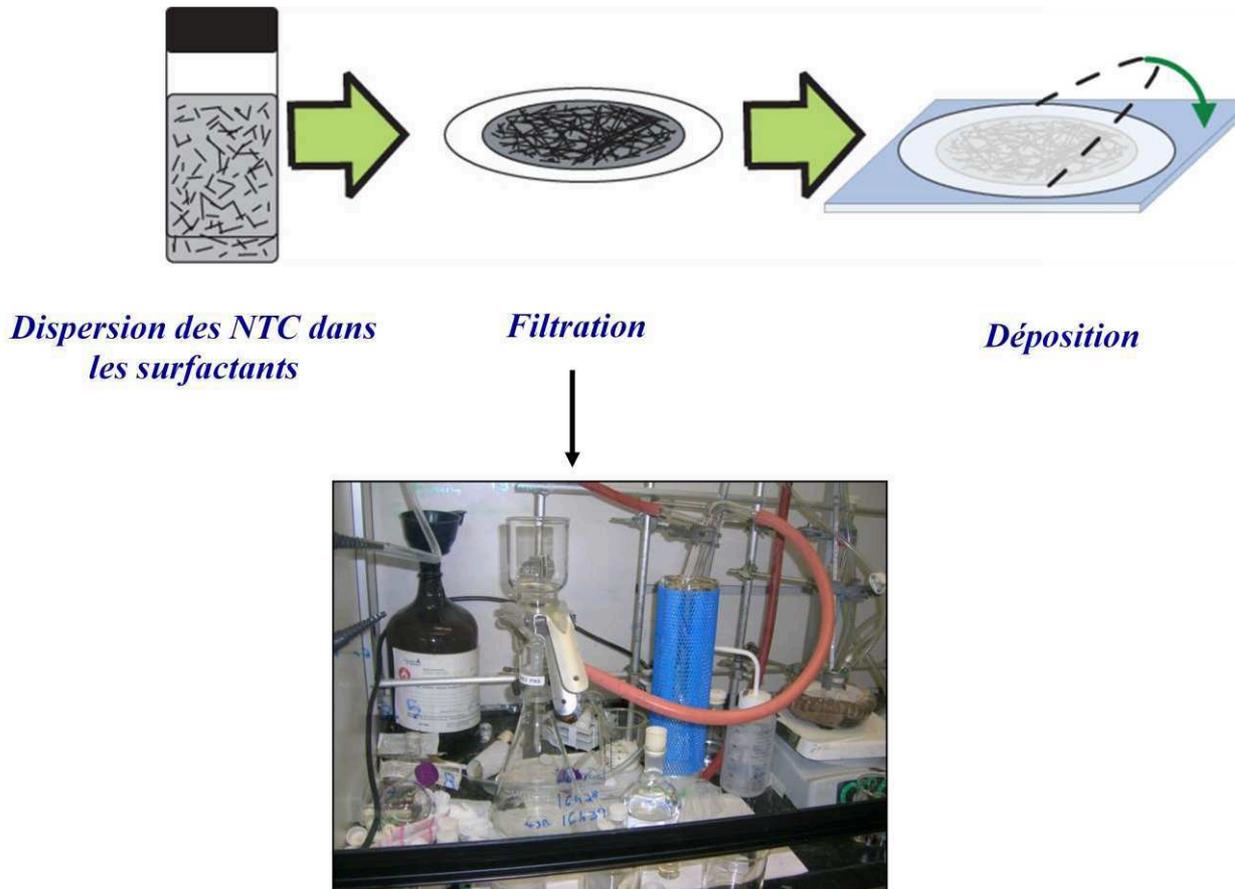


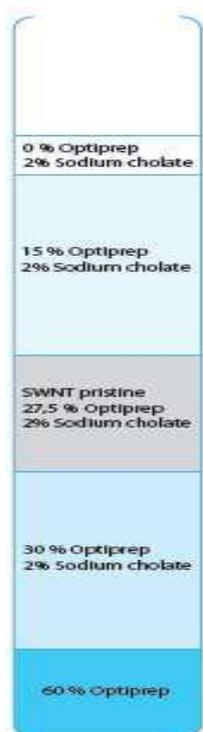
Figure 5-20 : Transfert du film de NTC sur un substrat de verre

5.4.4 Les Résultats

Après avoir purifié les NTC Hélix fabriqués par CVD, un gradient a été établi afin d'observer une séparation des NTC. Nous avons dispersé au début 10 mg de NTC dans une solution de 2 % de SC. La

dispersion est assurée par un bain à ultrason ayant une puissance de 70 W (20 min) suivi par une sonde dont la puissance de sortie de 400 Watt (30 min). Le but est d'aboutir à une solution homogène et stable. Puis on fait une ultracentrifugation du gradient à 36900 tpm durant 16 h.

Le gradient établi pour la séparation des NTC est illustré par le Tableau 5-4.



Gradient	Quantité (mL)	Surfactant	Préparation solution 100 mL
0 % Optiprep 2 % Sodium cholate	0,5	2 % sodium Cholate	2 g SC
15 % Optiprep 2 % Sodium cholate	3	2 % sodium Cholate	g SC mL Optiprep
SWNT pristine 27,5 % Optiprep 2 % Sodium cholate	2	2 % sodium Cholate	g SC mL Optiprep g NT
30 % Optiprep 2 % sodium cholate	3	2 % sodium Cholate	g SC mL Optiprep
60 % Optiprep	1,5	0 % Sodium cholate	100 mL Optiprep

Tableau 5-4 : Gradient réalisé pour la séparation de la source Hélix

Nous avons obtenu après l'ultracentrifugation une très mauvaise séparation des NTC. Tous les NTC se précipitent vers le bas du tube (Figure 5-20). En réalisant des spectres UV-Vis, nous remarquons qu'ils n'y a pas des pics traduisant l'absorption des NTC (Figure 5-22). On voyait la majorité du temps que du bruit de fond surtout entre 1000-1400 nm.



Figure 5-21 : Séparation des NTC Hélix

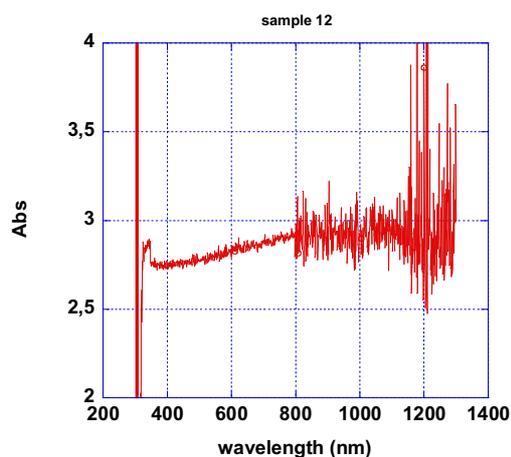


Figure 5-22 : Spectre d'absorption des NTC Hélix

En augmentant la concentration à 20 mg/5 ml en optimisant le temps de sonication à 30 min pour le bain à ultrason et 1 h pour la sonde, en jouant aussi sur les paramètres du gradient, on a commencé à avoir de très belles séparations traduites par des couches colorées (Figure 5-23). Après les ultracentrifugations, les SWNT sont récoltés couche par couche (des fractions de 0,2 ml) à l'aide d'un appareil spécial (Figure 5-23). L'allure des spectres d'absorption de la source d'hélix est comparable à celles des spectres d'absorption des SWNT dans la littérature ce qui valide notre procédé de séparation (Figure 5-24).

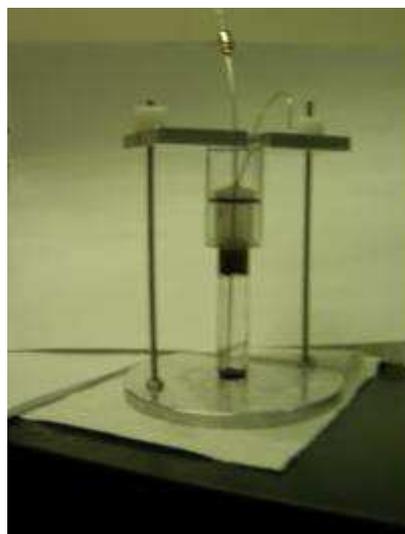


Figure 5-23 : Photo à gauche montre une séparation de la source Hélix, à droite l'appareil utilisée pour récolter des fractions des NTC

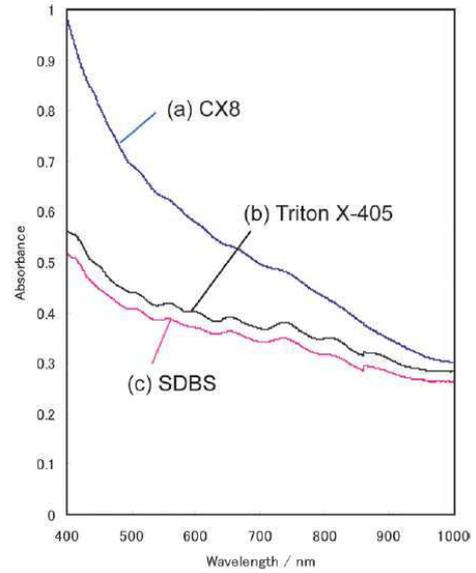
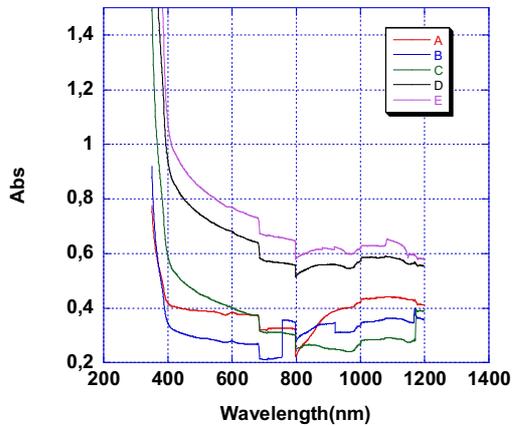


Figure 5-24 : A gauche le spectre d'absorption obtenu par la séparation des NTC (20 mg/ml) (du haut du tube jusqu'en bas 0,2 ml) et à droite des spectres d'absorption des SWNT d'après Ogoshi et al.²³⁸.

Nous avons concentré d'avantage la solution de NTC (75 mg/20 ml) jusqu'à 90 mg/20 ml, les spectres UV-Vis obtenus sont résumés dans la Figure 5-25.

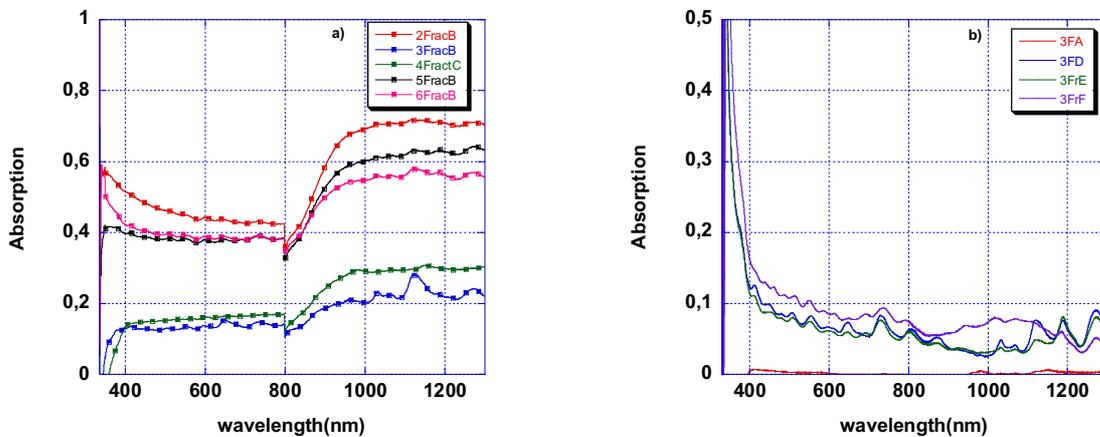


Figure 5-25 : a) Spectres d'absorption des SWNT (75mg/ 20 ml), b) SWNT à 90 mg/ 20ml

Selon cette figure on observe que la meilleure concentration des NTC est de 90 mg/20 ml car ils donnent des résultats qui sont comparables à ceux qu'on trouve dans la littérature²³⁸. D'autre part, ces NTC sont très transparents dans l'UV-Vis. Donc ils sont bien appropriés pour leur utilisation comme électrode intégrée dans les cellules solaires.

Nous avons également effectué une analyse Raman (Figure 5-26) sur les NTC Hélix dans leur état initial (poudre) pour vérifier leur degré de pureté ainsi que la quantité des NTC métalliques. Des échantillons de SWNT par exemple provenant de la même société ne sont pas forcément identiques.

Le spectre Raman peut être effectué selon deux modes : RBM (the Radial Breathing Mode) qui permet de nous donner une idée sur les diamètres des NTC. D'autre part, il y a le mode TM (Tangentiel Mode) nous permet d'identifier la nature des NTC pour savoir s'ils sont métalliques ou semi-conducteurs.

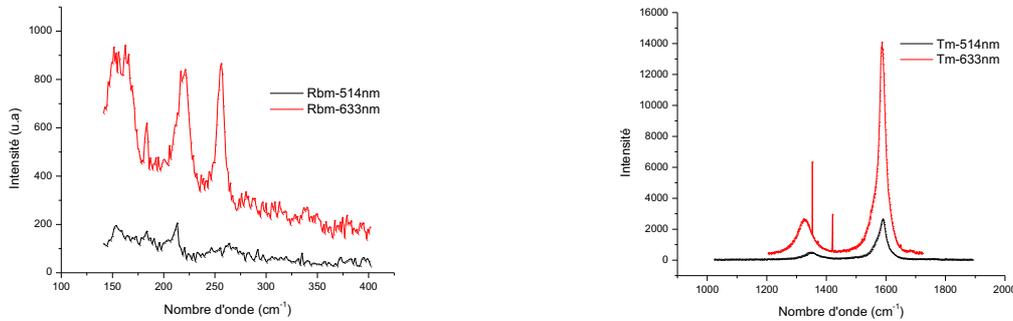


Figure 5-26 : Spectre Raman des NTC Hélix à 514 et 633

On observe selon les RBM une large distribution de diamètre attribuée à l'existence de DWNT et SWNT et même des MWNT. Ceci est confirmé par la forme, signal et les fréquences obtenues par le TM.

Après les purifications et les séparations des NTC Hélix (90 mg/20 ml), nous avons réalisée l'AFM sur les NTC déposés sur des substrats en verre. L'épaisseur du film a été mesurée au profilomètre (Dektak 3 ST) dans le laboratoire de microfabrication (LMF) à la Polytechnique de Montréal. L'épaisseur du film est de 1 µm et la résistance carré était de 997 Ω/□ (dans le laboratoire LMF, par la méthode des quatre pointes). Ce qui est très intéressant comme résultat, sachant qu'en 2007, le groupe de Ulbricht et ses collaborateurs²³⁹ ont montré qu'avec une résistance carré de 600 Ω/□ (30 fois plus élevée que pour l'ITO), des OPVC ayant des NTC comme électrode peuvent être réalisés. Le rendement atteint était de 1 %.

Les photos de l'AFM de ces NTC Hélix (90 mg/20 ml) sont représentées dans les Figure 5-27. La Figure 5-28 nous montre l'existence de 3 types de diamètres à savoir : 19 nm, 31 nm et 35 nm. Ceci nous confirme déjà les résultats obtenus par le Raman qui conduisait à l'existence des SWNT, DWNT et MWNT.

La longueur du tube mesurée par l'AFM est de l'ordre de 1 µm. On ne peut pas la mesurer avec plus de précision vu que le diamètre de la pointe d'AFM utilisé est de 10 nm. Pour la préciser nous avons effectué une mesure au TEM (JEM 2100F). D'autre part, cette caractérisation a été effectuée pour voir si nous avons réussi à faire des purifications par rapport à la source des tubes d'origine.

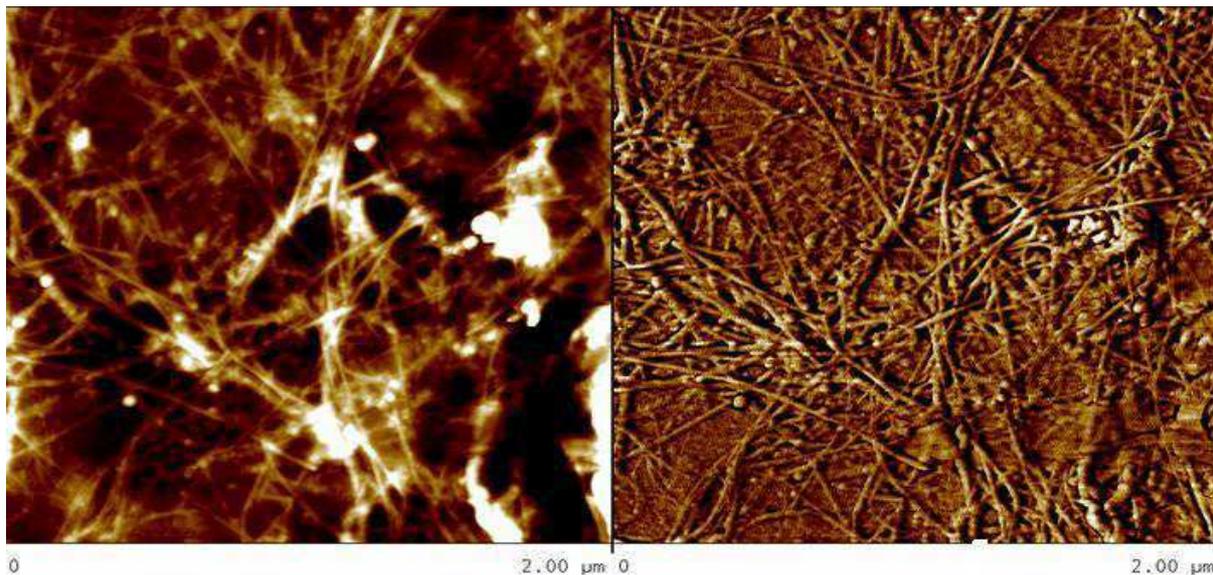


Figure 5-27 : Images AFM en phase des NTC Hélix (90mg/ 20ml) déposés sur du verre

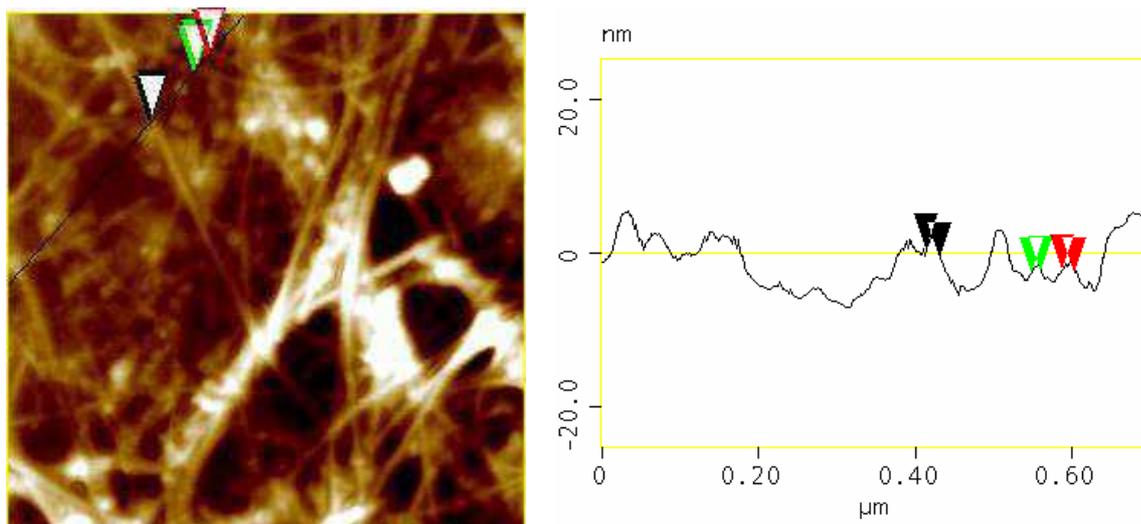


Figure 5-28 : Image AFM en phase des NTC Hélix 90 mg/20 ml

Les images du TEM sont illustrées par la Figure 5-29. On constate qu'avant la purification il y a pas mal d'impuretés qui peuvent se présenter sous formes de catalyseurs, particules graphitiques sphériques. Après la purification on remarque une très belle séparation.

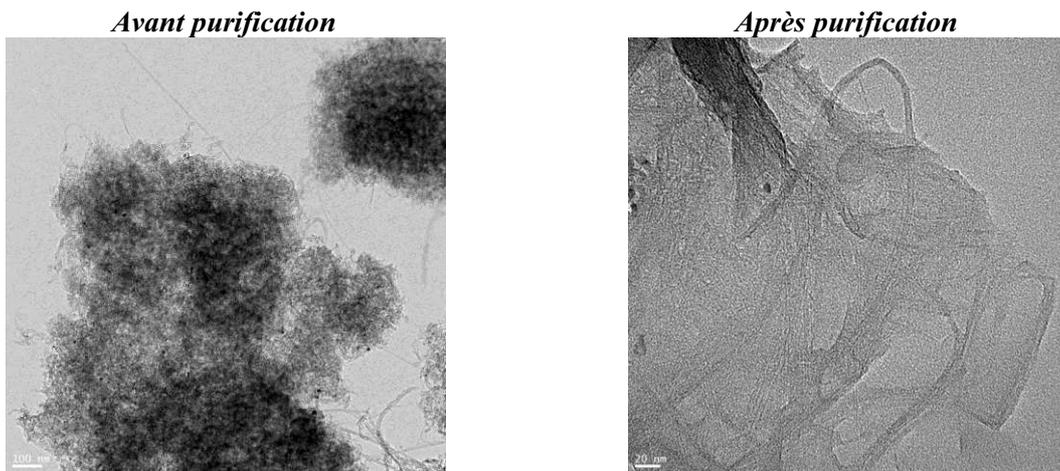


Figure 5-29 : Images TEM avant et après la purification des NTC Hélix

5.4.4.1 OPVCs à base de NTC comme électrode

Nous allons subdiviser cette partie en deux résultats. Le premier est le travail réalisé avec Dr. Mimoun Oukachmih (post-doc à l'UQAM) et les OPVCs qu'on a réalisé durant le mois d'août 2008 à l'UQAM.

Pour les premiers résultats nous avons élaboré des OPVCs à base de NTC Hélix (20 mg/5 ml), car on n'avait pas encore abouti aux meilleurs résultats obtenu à 90 mg/20 ml. Les seconds réalisés sont ces NTC Hélix (90 mg/20 ml) incorporés dans les OPVCs comme anode.

Caractérisation des OPVCs obtenus avec l'ITO et les NTC

Les films CNT obtenus ont des épaisseurs de l'ordre de 100 nm et des résistivités de l'ordre de $5000\Omega/\square$ (mesuré à l'aide de la quatre pointes). Deux types de configurations ont été réalisés avec la même solution de polymère et ce à des fins de comparaison. La première est constituée d'une électrode semi transparente ITO et la deuxième de films en nanotubes de carbone (Figure 5-30). Après un nettoyage à l'acétone, Isopropanol et l'eau distillée, les dépôts de polymères ont été effectués à la tournette et sous atmosphère contrôlée.

Al	Al
P3HT : PCBM 1:0.8	P3HT : PCBM 1:0.8
PEDOT : PSS	PEDOT : PSS
ITO	CNT

Figure 5-30 : Configuration des cellules solaires utilisées

Caractérisation des cellules fabriquées sur de l'ITO

La Figure 5-31 présente les caractéristiques courant- tension d'une cellule réalisée sur l'ITO dans le noir et sous éclairage avec un rayonnement d'AM 1,5 (le simulateur solaire est un K.H.S.

SolarCelltest575). La cellule présente une tension de V_{oc} de 0,6V, un courant de court circuit de 8,25 mA/cm². Un facteur de forme de 62 % et un rendement de 3,07 % (Figure 5-31). La valeur élevée du FF traduit une diminution des résistances séries qui sont interprétés par une organisation du film polymère et une amélioration des propriétés de transport de charges.

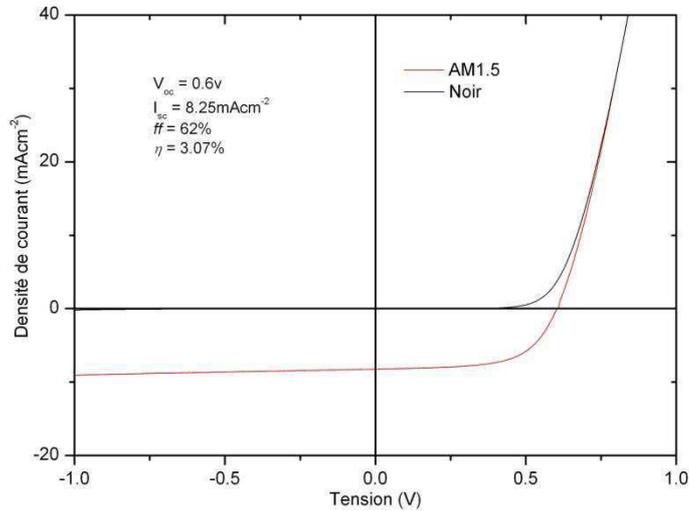


Figure 5-31 : Caractéristique courant-tension d'une structure ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT: PCBM/Al

Caractéristiques des cellules fabriquées sur les NTC hélix

La caractéristique courant-tension de la cellule réalisée avec les films NTC dans les mêmes conditions que dans le cas d'ITO est présentée sur la Figure 5-32. Les courbes dans le noir et sous éclairage sont identiques. La configuration ne présente aucun effet photovoltaïque (tension à circuit ouvert est nulle sous éclairage) et le traitement thermique n'a pas modifié les paramètres de la structure.

Ces résultats pourraient être expliqués par le facteur de rectification dans le noir qui est proche de 1 et l'allure de la courbe est semblable à une droite. La non orientation des fils de nanotubes de carbone, qui ont des longueurs de quelques micromètres, pourrait être à l'origine des connexions directes (court-circuit) entre la cathode et l'anode en réduisant fortement le champ électrique entre les deux électrodes.

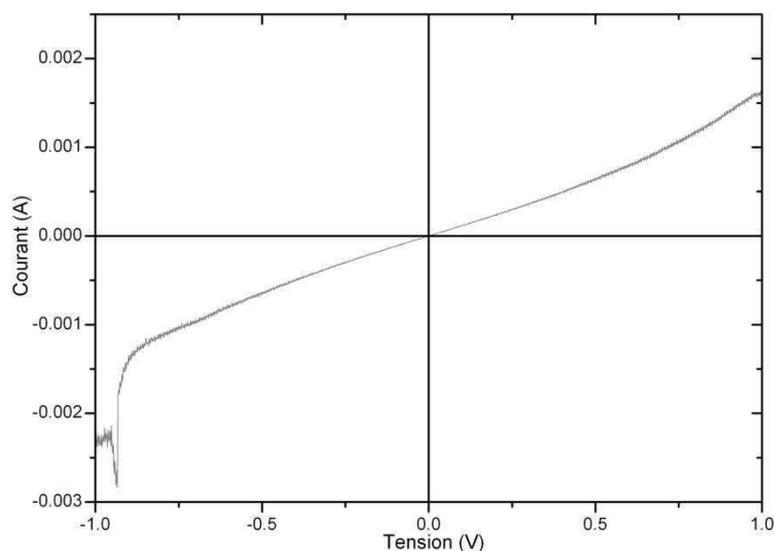


Figure 5-32 : Caractéristique courant-tension d'une cellule CNT/ PEDOT : PSS/ P3HT: PCBM/ Al

Les films de nanotubes de carbones fabriqués ont des résistivités beaucoup plus élevées et leur utilisation pour la fabrication de cellules solaires à base de polymères n'a pas donné de résultats souhaités. Les caractéristiques courant-tension ont montré la présence des courts-circuits engendrés par la non organisation des films NTC.

Pour améliorer les performances des OPVCs. Nous avons utilisé cette fois ci les NTC Hélix (90 mg/20 ml), en utilisant cette fois du Palladium déposé sur les NTC pour assurer un bon contact. En outre, nous avons traité les NTC au plasma pour mieux les orienter. Les résultats sont illustrés par la Figure 5-33.

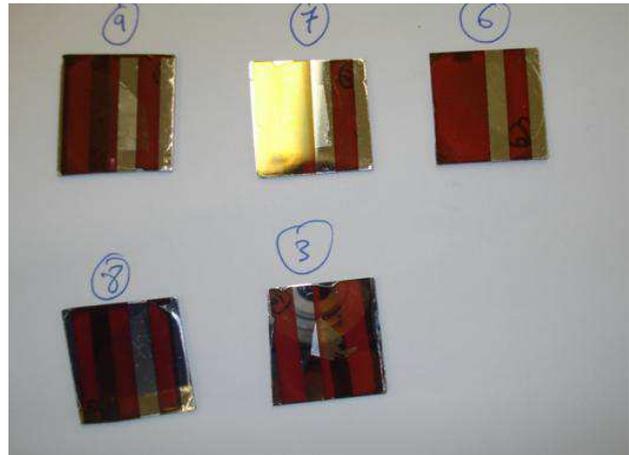
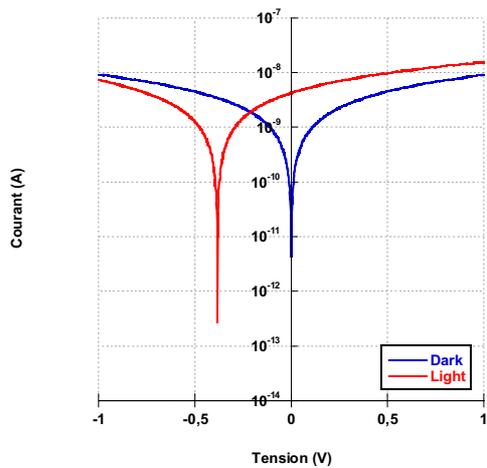


Figure 5-33 : Caractéristiques courant tension des OPVC à base de NTC dans une échelle semi logarithmique, à droite une photo des dispositifs.

Les résultats sont plus que satisfaisants, puisqu'on voit déjà l'existence d'un effet photovoltaïque. Cependant, ce dernier est inversé. Ceci peut être expliqué par un travail de sortie très faible (ou une LUMO des NTC très faible).

Il faudrait optimiser d'avantage les résistivités des cellules solaires, il nous a fallu plus de temps pour le faire. Ceci fait rentrer l'activité des NTC dans le laboratoire IMS de Bordeaux. D'autre part, il renforcera une collaboration entre les équipes de M. Izquierdo à Montréal et l'IMS à Bordeaux. Ils nous donneront des NTC déposés sur du verre avec des résistivités de l'ordre de $500 \Omega/\square$.

Conclusion et perspectives

Le travail effectué dans cette thèse concerne l'utilisation de nouveaux matériaux d'électrode dans les PLEDs et les OPVCs. Des résultats similaires aux performances obtenues par le PEDOT ont été réalisés. Pour les OLEDs, nous avons démontré que les films de PANI hydrosolubles utilisées comme électrode dans les PLEDs associent à la fois une conductivité et une transparence très élevée dans l'UV-Visible. De plus, nous avons constaté que l'insertion de la PANI 1,8 entre l'ITO et le poly(ADS108GE) permet d'aboutir à de très bonnes performances et même similaires aux dispositifs élaborés à base du PEDOT comme HIL dans les mêmes conditions expérimentales. Ceci peut être expliqué par une acidité très élevée de la solution de la PANI 1,8 qui produit des films très conducteurs.

Quand aux dispositifs à base de PANI dispersée dans des solvants organiques, les performances sont moins bonnes. D'autre part, nous avons démontré que la nature du solvant et du dopant influence énormément la conductivité et la cristallinité de la PANI et par la suite les performances des PLEDs. L'étude menée sur les niveaux HOMO des différents PANI ne semble pas affecter les performances des dispositifs.

Pour les OPVCs des rendements de conversion de 2,5 % ont été achevés à base de la PANI D1005W et PANI TDMB. Cette amélioration du rendement, en comparaison avec les autres composants, est attribuée probablement à une transparence élevée. L'étude menée sur le recuit de la couche active, l'effet du solvant et la concentration des donneurs et de l'accepteur dans le mélange affecte énormément les performances des OPVCs. De même, une conductivité de l'ordre de 10^{-2} S/cm de la PANI semble largement suffisante pour atteindre des rendements élevés et comparable à ceux du PEDOT.

Nous avons pu aussi avoir des effets photovoltaïques en utilisant des électrodes de latex de PEDOT sur du verre (sans ITO), ce qui est très intéressant. Certes le rendement était faible mais nous devons trouver des conductivités très élevée de l'ordre de 400 S/cm comme ceci a été fait récemment (2008) par l'équipe de D.Y. Kim²⁴⁰.

Une étude sur l'évolution des performances des OPVCs à base de PANI D1005W et PEDOT, a montré une stabilité et une similarité de comportement de la PANI D1005W et du PEDOT durant les 8 jours de caractérisation.

Signalons aussi que l'étude faite pour la séparation, purification et utilisations des NTC comme électrodes pour les cellules était la première fois effectuée à l'IMS. Bien qu'incomplète, vu la courte durée de mon stage à Montréal, a fourni des informations sur les paramètres important qui gouvernent la nature des électrodes en NTC. Dans la suite de travail une transparence et une conductivité très

élevées doivent être recherchées pour améliorer le transport dans les NTC. Enfin, d'autres échanges entre l'IMS et l'UQAM devront permettre de mieux comprendre toutes les composantes des NTC permettant d'atteindre les meilleures performances en les utilisant comme électrode dans les OPVCs.

Pour les perspectives une étude avec le ZnO a été effectuée afin d'améliorer les performances des OPVCs. C'est la première fois qu'une étude de ce genre a été menée dans le laboratoire.

Nous voulions voir si la déposition de la couche active à l'extérieur de la boîte à gant va affecter la couche active et par la suite les performances des OPVCs. Le ZnO utilisé a été élaboré par sol gel, puis recuit dans un four à mouflon durant 5 min comme ceci a été rapporté par S. K. Hau et ses collaborateurs²⁴¹. La structure des OPVCs est similaire à celle utilisée dans la publication, avec la seule différence qui réside dans le remplacement du PEDOT par la PANI D1005W avec laquelle nous avons obtenu 2,5 %.

Les résultats obtenus par Hau et al sont regroupés dans la Figure 5-35. Le ZnO avec des nanoparticules (NP) améliore d'avantage les performances des dispositifs par rapport au ZnO sol gel (Figure 5-34).

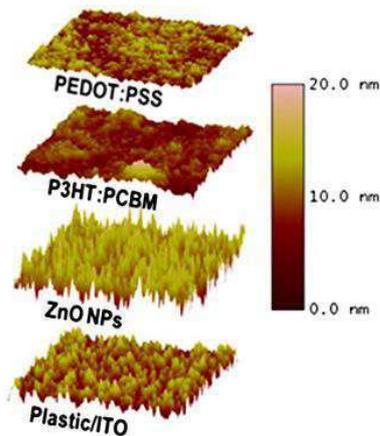


Figure 5-34 : Images AFM pour les dispositifs à base de ZnO NP dans les cellules flexibles

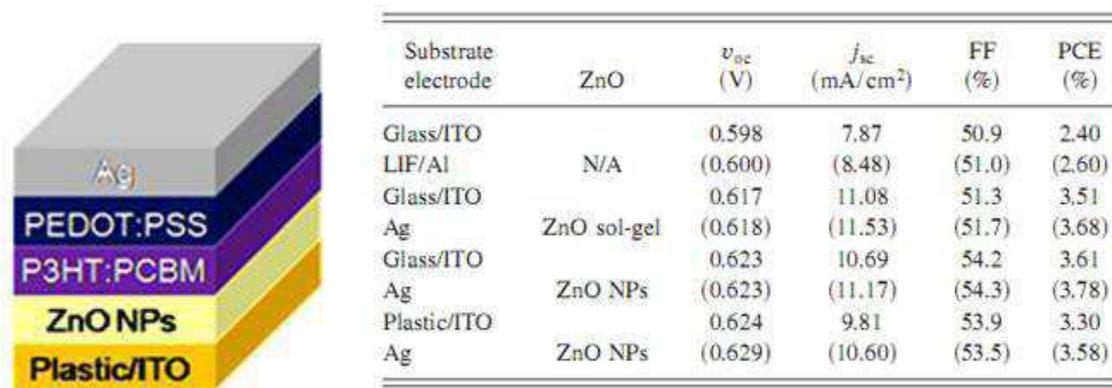


Figure 5-35 : A gauche la structure du dispositif utilisé. A droite les performances en utilisant une structure classique en utilisant le LiF/Al comme électrode, puis les performances des OPVCs à base du ZnO sol gel sur ITO/verre et ZnO NP sur l'ITO/Plastic

Nous avons élaboré une série des OPVCs à l'intérieur [(PANI notée par 2) et (PEDOT noté par 7)] et l'extérieur [(PANI notée par 1) et 3 (PEDOT notée par 3)] de la boîte à gants. Le ZnO recuit à 5 min à abouti à des rendements très faibles, ceci est du probablement à l'aspect jaunâtre du ZnO après 5 min de recuit. Donc nous avons augmenté le temps de recuit à 10 min, cette couleur a complètement disparu. Les performances sont listées dans le Tableau 5-5 :

- A l'intérieur des boîtes à gants

T_{recuit} (°C)	Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)
180°C	2 M	0.69±0.36	0.31±0.06	0.31±0.17	0.12±0.02	0.18±0.01	0.04±0.03
	7 M	1.38±0.22	0.32±0,08	0.7±0.14	0.15±0.04	0.24±0.02	0.11±0.04

Tableau 5-5 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI (2) et PEDOT (7)

Nous étions plus que satisfaits avec ces premiers essais, nous avons obtenu un effet photovoltaïques. Les rendements restent cependant faible, nous devons optimiser d'avantage l'épaisseur du ZnO, faire des RX pour savoir si nous avons la couche adéquate permettant d'atteindre des rendements comparables à ceux de la publication. De même nous voudrions par la suite tester les ZnO NP.

Nous remarquons aussi une meilleure performance des dispositifs à base du PEDOT par rapport à ceux de la PANI.

- A l'extérieur des boîtes à gants

T_{recuit} (°C)	Valeurs	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	FF	η (%)
180°C	1 M	0.5±0.31	0.35±0.05	0.21±0.14	0.11±0.01	0.13±0.01	0.02±0.02
	3 M	0.93±0.17	0.3±0.02	0.48±0.12	0.14± 0.01	0.25±0.02	0.07±0.02

Tableau 5-6 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de PANI (1) et de PEDOT (3)

Lors du dépôt de la couche active à l'extérieur de la boîte à gants. Nous constatons une nette diminution des rendements ainsi que le courant de court circuit pour les dispositifs à base de la PANI et le PEDOT. Donc une fabrication des cellules dans les boîtes à l'intérieur des boîtes à gant est indispensable.

En augmentant le temps de recuit de ZnO à 35 min. Les résultats obtenus par les dispositifs sont meilleurs.

$T_{recuit} (°C)$	Valeurs	$I_{sc} (mA/cm^2)$	$V_{oc} (V)$	$I_{max} (mA/cm^2)$	$V_{max}(V)$	FF	$\eta(\%)$
180°C	PANI	1.92	0.15	0.891	0.07	0.21	0.062
	PEDOT	3.2	0.2	1.6	0.097	0.24	0.15

Tableau 5-7 : Paramètres photovoltaïques des OPVCs à base de la PANI D1005Wet du PEDOT

Nous remarquons une nette amélioration des courants de court circuit pour les cellules à base du PEDOT et de la PANI.

Références

- (1) H. Shirakawa; E.J.Louis; A.G.MacDiarmid; C.K. Chiang; A.J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 16, 578
- (2) S. Lefrant; L.S. Lichtmann; H. Temkin; D.B. Fitchen; D.C. Miller; G. E. Whitwell; J.M. Burlitch, *Solid State Communications*, **1979**, 29, 191.
- (3) C. K. Chiang; Y.W. Park; A.J. Heeger; H. Shirakawa; E.J. Louis; A.G. MacDiarmid, *The Journal of Chemical Physics*, **1978**, 69, 5098.
- (4) H. Shirakawa; Y.X. Zhang; T. Okuda; K. Sakamaki; K. Akagi, *Synthetic Metals*, **1994**, 65, 93.
- (5) A.J. Attias, *Techniques de l'ingénieur, Traités d'électronique*, E1 862-1
- (6) A.J. Heeger. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2591-2611.
- (7) M. Sniechowski, Université Joseph Fourier Grenoble, *Thèse*, **2005**.

- (8) S. Stafström; J.L. Brédas, *Physical Review B*, **1988**, 38, 4180.
- (9) A.G. Green; A. E. Woodhead, *Journal of the Chemical Society*, **1910**; 97, 2388.
- (10) A.F. Diaz; J.A. Logan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1980**, 111, 111.
- (11) E. M. Geniès; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, **1990**, 36, 139.
- (12) A.G. Green; A.E. Woodhead, *Journal of the Chemical Society*, **1912**, 101, 1117.
- (13) K. Aoki; J. Chen; Q. Ke; S.P. Armes; D.P. Randall, *Langmuir*, **2003**, 19, 5511-5516.
- (14) B. Wessling, *Synthetic Metals*, **1999**, 102, 1396.
- (15) R.V. Gregory *In handbook of Conducting Polymers Sulfonique*
- (16) M. Angelopoulos; A. Ray; A.G. Macdiarmid; A.J. Epstein. *Synthetic Metals* **1987**, 21, 21.
- (17) M. Inoue; R.E. Navarro; M.B. Inoue, *Synthetic Metals*, **1989**, 30, 199.
- (18) D.M. Mohilner; R.N. Adams; W.J. Argersinger, *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, 84, 3618-3622.
- (19) Y. Cao; P. Smith; A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, **1992**, 48, 91.
- (20) P.N. Adams; P. Devasagayam; S.J. Pomfret; L. Abell; A.P. Monkman, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1998**, 10, 8293.
- (21) B. Dufour; P. Rannou; D. Djurado; H. Janeczek; M. Zagorska; A. de Geyer; J. P. Travers; A. Pron. *Chemistry of Materials*, **2003**, 15, 1587-1592.
- (22) B. Dufour; P. Rannou; P. Fedorko; D. Djurado; J.P. Travers; A. Pron, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 4032-4040.
- (23) M.Y. Hua; G.W. Hwang; Y.H. Chuang; S.A. Chen; R.Y. Tsai, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6235-6238.
- (24) S.K. Dhawan; D.C. Trivedi, *Synthetic Metals*, **1993**, 60, 63.
- (25) L.G. Xu; S.C. Ng; H.S.O. Chan, *Synthetic Metals*, **2001**, 123, 403.
- (26) H.S.O. Chan; P.K.H. Ho; S.C. Ng; B.T.G. Tan; K.L. Tan, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117, 8517-8523.
- (27) H. K. Lin; S.A. Chen, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8117-8118.
- (28) A.L. Schemid; L.M. Lira; S.I.C. de Torresi, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 2005.
- (29) I.K. Bajer; A. Pron; J. Abramowicz; C. Jeandey; J.L. Oddou; J.W. Sobczak; *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 552-556.

- (30) S. Yang; E. Ruckenstein, *Synthetic Metals*, **1993**, *60*, 249.
- (31) J. Anand; S. Palaniappan; D.N. Sathyanarayana, *Progress in Polymer Science*, **1998**, *23*, 993.
- (32) V. Jousseau; M. Morsli; A. Bonnet. S. Lefrant, *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, *67*, 1209-1214.
- (33) P. Banerjee; B.M. Mandal, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3940-3943.
- (34) M. pope; H. P. kallmann; P. Magnante, *Journal of Chemical Physics*, **1963**, *38*, 2042.
- (35) , W. Helfrich; W.G. Schneider, *Physical Review Letters*, **1965**, *14*, 229.
- (36) C.W. Tang; S.A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*, **1987**, *51*, 913.
- (37) C.W. Tang; S.A. VanSlyke; C.H. Chen, *Journal of Applied Physics*, **1989**, *65*, 3610.
- (38) C. Adachi; S. Tokito; T. Tsutsui; S. Saito, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1988**, *27*, L269.
- (39) C.Adachi; Tokito, S.; T.Tsutsui; S.Saito, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1988**, *27*, L713.
- (40) C. Giebeler; H. Antoniadis; D.D.C. Bradley; Y. Shirota, *Journal of Applied Physics*, **1999**, *85*, 608.
- (41) C. Adachi; K. Nagai; N. Tamoto, *Applied Physics Letters*, **1995**, *66*, 2679.
- (42) J.H. Burroughes; D.D.C. Bradeley; A.R. Brown; R.N. Marks; K. Mackay; R.H. friend; P.L. Burns; A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539
- (43) R.H. friend; R.W. Gymer; A.B. Holmes; J.H. Burroughes; R.N. Marks; C. Taliani; D.D.C. Bradely; D.A.D. Santos; J.L. Brédas; M. Lögdlund; W.R. Salaneck, *Nature*, **1999**, *397*, 121.
- (44) www.covion.com.
- (45) H. Ishii; K. Sugiyama; E. Ito; K. Seki, *Advanced Materials*, **1999**, *11*, 605-625.
- (46) W.R. Salaneck; J.L. Brédas, *Advanced Materials*, **1996**, *8*, 48-52.
- (47) J. Blochwitz; T. Fritz; M. Pfeiffer; K. Leo; D.M. Alloway; P.A. Lee; N.R. Armstrong, *Organic Electronics*, **2001**, *2*, 97.
- (48) X. Crispin; V. Geskin; A. Crispin; J. Cornil; R. Lazzaroni; W.R. Salaneck; J.L. Brédas, *Journal of The American Chemical Society*, **2002**, *124*, 8131-8141.
- (49) S. Kera; Y. Yabuuchi; H. Yamane; H. Setoyama; K.K. Okudaira; A. Kahn; N. Ueno, *Physical Review B* **2004**, *70*, 085304.
- (50) H. Aziz; Z.D. Popovic, *Chemistry of Materials*, **2004**, *16*, 4522-4532.
- (51) P. Melpignano; A.B. Toaldo; V. Biondo; S. Priante; R. Zamboni; M. Murgia; S. Caria; L. Gregoratti; A. Barinov; M. Kiskinova, *Applied Physics Letters*, **2005**, *86*, 041105.
- (52) S.M. Seo; J. H. Kim; J.Y. Park; H.H. Lee, *Applied Physics Letters*, **2005**, *87*, 183503.
- (53) Y. Yang; A.J. Heeger, *Applied Physics Letters*, **1994**, *64*, 1245.
- (54) S. Karg; J.C. Scott; J.R. Salem; M. Angdopoulos, *Synthetic Metals*, **1996**, *80*, 111.
- (55) Y. Cao; G. Yu; C. Zhang; R. Menon; A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, **1997**, *87*, 171.
- (56) C.C. Oey; A.B. Djurusic; C.Y. Kwong; C.H. Cheung; W.K. Chan; J.M. Nunzi; P.C. Chui, *Thin Solid Films*, **2005**, *492*, 253.
- (57) T. Kugler; W.R. Salaneck; H. Rost; A.B. Holmes, *Chemical Physics Letters*, **1999**, *310*, 391.
- (58) C. Tengstedt; A. Crispin; C.H. Hsu; C. Zhang; I.D. Parker; W.R. Salaneck; M. Fahlman, *Organic Electronics*, **2005**, *6*, 21.

- (59) X. Crispin; S. Marciniak; W. Osikowicz; G. Zotti; A.W.D.V. der Gon; F. Louwet; M. Fahlman; L. Groenendaal; F. de Scheryver; W.R. Salaneck, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics*, **2003**, *41*, 2561.
- (60) A.W.D.V. der Gon; J. Birgerson; M. Fahlman; W.R. Salaneck, *Organic Electronics*, **2002**, *3*, 111.
- (61) G. Gustafsson; Y. Cao; G.M. Treacy; F. Klavetter; N. Colaneri; A.J. Heeger, *Nature*, **1992**, *357*, 477.
- (62) G. Gustafsson; G.M. Tracy; Y. Cao; N. Colaneri; A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, **1993**, *55*, 4123.
- (63) S.A. Carter; M. Angelopoulos; S. Karg; P.J. Brock; J.C. Scott, *Applied Physics Letters*, **1997**, *70*, 2067.
- (64) Y. Yang; E. Westerweele; C. Zhang; P. Smith; A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **1995**, *77*, 694.
- (65) J.S. Kim; S.K. Kim; H.B. Gu, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2003**, *405*, 113 - 118.
- (66) G. Yu; Q. Pei; Y. Cao; Y. Yang; A.J. Heeger, *Materials Research Conference San Francisco, USA*, **Apr 1996**.
- (67) R.W.T. Higgins; N.A. Zaidi; A.P. Monkman, *Advanced Functional Materials*, **2001**, *11*, 407-412.
- (68) J. Jang; J. Ha; K. Kim, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 3152-3156.
- (69) S.F. Chen; C.W. Wang, *Applied Physics Letters*, **2004**, *85*, 765-767.
- (70) J.R. Posdorfer; B. Werner; B. Wessling; S. Heun; H. Becker, *Proceeding of SPIE*, **2003**, *5214*, 188-196.
- (71) W. Lee; G. Du; S.M. Long; A.J. Epstein; S. Shimizu; T. Saitoh; M. Uzawa, *Synthetic Metals*, **1997**, *84*, 807.
- (72) I. Mav; M. Igon; A. Sebenik, *Synthetic Metals*, **1999**, *101*, 717.
- (73) W.P. Lee; K.R. Breneman; C.H. Hsu; H. Shih; A.J. Epstein, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2648-2652.
- (74) M. Onda; K. Yoshino, *Japanese Journal of Applied Physics*, **1995**, *34*:L260.
- (75) R.M. Mello; I.A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2001**, *5*, 546.
- (76) L.S. Roman; R.M.Q. Mello; F. Cunha, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2004**, *8*, 118.
- (77) A.R.V. Benvenho; J.P.M. Serbena; R. Lessman; I.A. Hümmelgen; R.M.Q. de Mello; W.C.L. Rosamaria; J.H. Cuvero; J. Gruber, *Brazilian Journal of Physics*, **2005**, *35*, 1016-1019.
- (78) D.H. Huh; M. Chae; W.J. Bae; W.H. Jo; T.W. Lee, *Polymer*, **2007**, *48*, 7236.
- (79) J.C.B. Santos; L.G. Paterno; E.A.T. Dirani; F.J. Fonseca; A.M. de Andrade, *Thin Solid Films*, **2008**, *516*, 3184-3188.
- (80) D.R. Baigent; R.N. Marks; N.C. Greenham; R.H. Friend; S.C. Moratti; A.B. Holmes, *Applied Physics Letters*, **1994**, *65*, 2636-2638.
- (81) M. Stossel; J. Staudigel; F. Steuber; J. Simmerer; A. Winnacker, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **1999**, *68*, 387-390.
- (82) A. Nitzan; M.A. Ratner, *American Chemical Society*, **1994**; *98*, 1765-1775.
- (83) N.F. Mott; R.W. Gurney, *Oxford: Clarendon Press*, **1940**.
- (84) A.J. Campbell; D.D.C. Bradley; D.G. Lidzey, *Journal of Applied Physics*, **1997**, *82*, 6326-6342.
- (85) Y. Cao; I.D. Parker; G. Yu; C. Zhang; A.J. Heeger, *Nature*, **1999**, *397*, 414-417.

- (86) M. Wohlgenannt; K. Tandon; S. Mazumdar; S. Ramasesha; Z.V. Vardeny, , *Nature*, **2001**, 409, 494-497.
- (87) S.A.V. Slyke; C.H. Chen; C.W. Tang, *Applied Physics Letters*, **1996**, 69, 2160-2162.
- (88) Z.B. Deng; X.M. Ding; S.T. Lee; W.A. Gambling, *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 2227-2229.
- (89) J. Blochwitz; M. Pfeiffer; T. Fritz; K. Leo, *Applied Physics Letters*, **1998**, 73, 729-731.
- (90) T.M. Brown; J.S. Kim; R.H. Friend; F. Cacialli; R. Daik; W.J. Feast, *Applied Physics Letters*, **1999**, 75, 1679-1681.
- (91) G. Gu; G. Pathasarathy; S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 305.
- (92) A. Fischer; S. Chénais; S. Forget; M.C. Castex; D. Adès; A. Siove; C. Denis; P. Maise; B. Geffroy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2006**, 39, 917.
- (93) G. Lei; L. Wang; Y. Qitu, *Applied Physics Letters*, **2006**, 88, 103508.
- (94) http://www.novaled.com/oledcompetence/advantage_highestpowerefficiency.html
- (95) C.B. Hatfield, *Nature*, **1997**, 387, 121.
- (96) http://www.oja-services.nl/iea-pvps/products/download/rep7_04.pdf.
- (97) A.E. Becquerel, *Compte Rendu Académie de Sciences*, **1893**, 9, 145.
- (98) W. Smith, *Nature*, **1873**, 20, 303.
- (99) W.G. Adams; R.E. Day, *Proceedings of The Royal Society*, **1876**, 25, 113.
- (100) A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend*, **1906**, 15, 355.
- (101) M. Volmer, *Annalen der Physik*, **1913**, 40, 775.
- (102) R.H. Bube; *Wiley, New york*, **1960**.
- (103) S. Anthoe, *Romanian Reports in Physics*, **2002**, 53, 427.
- (104) D.M. Chapin; C.S. Fuller; G.L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, **1954**, 25, 676-677.
- (105) M.A. Green; K. Emery; D.L. King; S. Igari; W. Warta, *Progress in photovoltaics: Research and applications*, **2003**, 11, 347-352.
- (106) A. Goetzberger; C. Hebling; H.W. Schock, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **2003**, 40, 1-46.
- (107) M.A. Green; K. Emery; Y. Hishikawa; W. Warta, *Progress in photovoltaics: Research and application 2009*; 17, 85-94.
- (108) J. C. Muller, *Techniques de l'ingénieur*, dossier BE8579.
- (109) I. Repins; M.A. Contreras; B. Egaas; C. DeHart; J. Scharf; C.L. Perkins, B. To; R. Noufi; *Progress in photovoltaics : Research and applications*, **2008**, 16, 235-239..
- (110) <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/index.cfm?id=2460&lang=en>.
- (111) M.A. Green, K. E., Y. Hishikawa and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2008**, 16, 61.
- (112) <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/57395.htm>.
- (113) B. O'regan; M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- (114) M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 164, 3-14.
- (115) P. Wang; Q. Dai; S.M. Zakeeruddin; M. Forsyth; D.R. MacFarlane; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc*, **2004**, 126, 13590.
- (116) C.W. Tang; A.C. Albrecht, *The Journal of Chemical Physics*, **1975**, 62, 2139-2149.
- (117) C.W. Tang, *Applied Physics Letters*, **1986**, 48, 183-185.
- (118) E. Bedel; A.M. Yague; C. Fontaine; C. Vieu, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **1989**, 7, 646.
- (119) J.R. Vig, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **1985**, 3, 1027.

- (120) P.Raynault; C.Pomot, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **1993**, *11*, 699.
- (121) J. Xue; S. Uchida; B.P. Rand; S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **2004**, *84*, 3013-3015.
- (122) J. Xue; B.P. Rand; S Uchida; S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, **2005**, *98*, 124903-9.
- (123) M.A. Green; K. Emery;.Y. Hishikawa; W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2008**, *16*, 61-67.
- (124) J.Y. Kim; K. Lee; N.E. Coates; D. Moses; T.Q. Nguyen; M. Dante; A.J. Heeger, *Science*, **2007**, *317*, 222-225.
- (125) A.K. Ghosh; T. Feng, *Journal of Applied Physics*, **1978**, *49*, 5982-5989.
- (126) M. Theander; A. Yartsev; D. Zigmantas; V. Sundström; W. Mammo; M.R. Andersson; O. Inganäs, *Physical Review B*, **2000**, *61*, 12957.
- (127) J.E. Kroeze; T.J. Save; M.J.W. Vermeulen; J.M. Warman, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*, 7696-7705.
- (128) M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, **2000**, *1*, 381.
- (129) W.Y. Chou; C.W. Kuo; H.L. Cheng; Y.R. Chen; F.C. Tang; F.Y. Yang; D.Y. Shu; C.C. Liao, *Applied Physics Letters*, **2006**, *89*, 112126.
- (130) M.J. Panzer; C.D. Frisbie, *Advanced Functional Materials*, **2006**, *16*, 1051-1056.
- (131) J.O. Haerter; S.V. Chasteen; S.A. Carter; J.C. Scott, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 164101.
- (132) M. Oukachmih, Université Toulouse-Paul Sabatier, *Thèse*, **2003**.
- (133) J. Liu; Y. Shi; Y. Yang, *Advanced Functional Materials*, **2001**, *11*, 420-424.
- (134) G.Yu; A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, **1995**, *78*, 4510-4515.
- (135) C.J. Brabec; A. Cravino; D. Meissner; N.S. Sariciftci; T. Fromherz; M.T. Rispens; L. Sanchez; J.C. Hummelen, **2001**, *11*, 374-380.
- (136) C.J. Brabec; A. Cravino; D. Meissner; N.S. Sariciftci; M.T. Rispens; L. Sanchez; J.C. Hummelen; T. Fromherz, *Thin Solid Films*, **2002**, *403*, 368-372.
- (137) B. Pradhan; A.J. Pal, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2004**, *81*, 469-476.
- (138) R.D. Bettignies, Université d'Angers, *Thèse*, **2003**.
- (139) J. Xue; S. Ushida; B.P. Rand; S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **2004**, *85*, 5757.
- (140) W. Ma; C. Yang; X. Gong; K. Lee; A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials*, **2005**, *15*, 1617-1622.
- (141) M.C. Scharber; D. Mühlbacher; M. Koppe; P. Denk, C. Waldauf; A.J. Heeger; C.J. Brabec, *Advanced Materials*, **2006**, *18*, 789-794.
- (142) T.Martens; J. D'haen; T. Munters; Z. Beelen; L. Goris; J; Manca; M. D'olieslaeger; D. Vanderzande; L.D. Schepper; R. Andriessen, *Synthetic Metals*, **2003**, *138*, 243-247.
- (143) S. E. Shaheen; C.J. Brabec; N.S. Sariciftci; F. Padinger; T. Fromherz; J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters*, **2001**, *78*, 841-843.
- (144) X. Yang; J. Loos, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1353-1362.
- (145) P. Vanlaeke; G. Vanhoyland; T. Aernouts; D. Cheyns; C. Deibel; J. Manca; P. Heremans; J. Poortmans, *Thin Solid Films*, **2006**, *511*, 358-361.
- (146) J.Y. Kim; S.H. Kim; H.H. Lee; K. Lee; W. Ma; X. Gong; A.J. Heeger, *Advanced Materials*, **2006**, *18*, 572-576.

- (147) Y. Kim; S. Cook; S.A. Choulis; J. Nelson; J.R. Durrant; D.D.C. Bradley, *Synthetic Metals*, **2005**, *152*, 105-108.
- (148) G. Li; V. Shrotriya; Y. Yao; Y. Yang, *Journal of Applied Physics*, **2005**, *98*, 043704-5.
- (149) M.K. Ram; G. Mascetti; S. Paddeau; E. Maccioni; C. Nicolini; *Synthetic Metals*, **1997**, *89*, 63.
- (150) F. Gmati; A. Fattoum; N. Bohli; W. Dhaoui; A.B. Mohamed, *Journal of physics: Condensed Matter*, **2007**, *19*, 326203.
- (151) M. Shaolin, *Macromolecular chemistry and physics*, **2005**, *206*, 689-695.
- (152) N.V. Blinova; J. Stejskal; T. Miroslava; P. Jan, *Polymer International*, **2008**, *57*, 66-69.
- (153) C.O. Yoon; J.H. Kim; H.K. Sung; J.H. Kim; K. Lee; H. Lee, *Synthetic Metals*, **1996**, *81*, 75-80.
- (154) A.P. Kulkarni; C.J. Tonzola; A. Babel; S.A. Jenekhe, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4556-4573.
- (155) J.P. Pouget; M.E. Jozefowicz; A.J Epstein; X. Tang; A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 779.
- (156) W. Dhaoui; S. Hbaieb; H. Zarrouk; A.B. Mohamed, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **2006**, *11*, 239.
- (157) M.S. Ram; S. Palaniappan, *Journal of Materials Science*, **2004**, *39*, 3069.
- (158) A. Tursun; J. Ruxangul; N. Ismayil, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, *105*, 576.
- (159) T. Lindfors; A; Ivaska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, *531*, 43.
- (160) H. Jiang; Y. Geng; J. Li; F. Wang, *Synthetic Metals*, **1997**, *84*, 125.
- (161) R. Valaski; S. Ayoub; L. Micaroni; I.A. Hümmelgen, *Thin Solid Films*, **2002**, *415*, 206-210.
- (162) C.J. Brabec; S.E. Shaheen; C. Winder; N.S. Sariciftci; P. Denk, *Applied Physics Letters*, **2002**, *80*, 1288-1290.
- (163) F. Padinger; R.S. Rittberger; N.S. Sariciftci, *Advanced functional Materials*, **2003**, *13*, 85-88.
- (164) S. Xing; S. Jing; C. Zhao; Z. Wang, *e-polymers*, **2007**, 44.
- (165) A. Maher; A. Oliver; S. Steffi; G. Gerhard, *Applied Physics Letters*, **2005**, *86*, 201120-3.
- (166) J.K. Kim; H.Y. Woo; J.W. Baek; T.W. Kim; E.A. Song; S. C. Park; D.W. Ihm, *Applied Physics Letters*, **2008**, *92*, 183301-3.
- (167) Y.A.M. Ismail; T. Soga; T. Jimbo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2009**, *93*, 1582-1586.
- (168) E. Cloutet; M. Mumtaz; H. Cramail, *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29*, 377-382.
- (169) S. Shen; E.D. Sudol; M.S.EL-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1994**, *32*, 1087-1100.
- (170) M. Mumtaz; A. De Cuendias; J.L. Putaux; E. Cloutet; H. Cramail, *Macromolecular rapid communication*, **2006**, *27*, 1446-1453.
- (171) S.I. Na; S.S. Kim; J. Jo; D.Y. Kim, *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 1-7.
- (172) W.A. de. Heer; *Materials Research Society*, **2004**, *29*, 281-285.
- (173) M.F. Yu; B.S. Files; S. Arepalli; R.S. Ruoff, *Physical Review Letters*, **2000**, *84*, 5552.
- (174) S. Frank; P. Poncharal; Z.L. Wang; W.A. de. Heer, *Science* , **1998**, *280*, 1744-1746.

- (175) A. Javey; J. Guo; Q. Wang; M. Lundstrom; H. Dai, *Nature*, **2003**, *424*, 654-657.
- (176) C.M. Aguirre; S. Auvray; S. Pigeon; R. Izquierdo; P. Desjardins; R. Martel, *Applied Physics Letters*, **2006**, *88*, 183104-3.
- (177) A.D. Pasquier; H.E. Unalan; A. Kanwal; S. Miller; M. Chhowalla, *Applied Physics Letters*, **2005**, *87*, 203511-3.
- (178) C.Z. Wu; Z.H. Chen.; X. Du; J.M. Logan; J. Sippel; M. Nikolou; K. Kamaras; J. R. Reynolds; D.B. Tanner; A.F. Hebard; A.G. Rinzler, *Science*, **2004**, *305*, 1273-1276.
- (179) M. Zhang; S. Fang; A.A. Zakhidov; S.B. Lee; A.E. Aliev; C.D. Williams; K. R. Atkinson; R.H. Baughman, *Science*, **2005**, *309*, 1215-1219.
- (180) R. Marquis, Université Louis Pasteur, *Thèse*, **2007**.
- (181) H.W. Kroto; J.R. Heath; S.C. O'brien; R.F. Curl; R.E. Smalley, *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
- (182) S. Iijima, *Nature*, **1991**, *354*, 56.
- (183) S. Iijima; T. Ichihashi; *Nature*, **1993**, *363*, 603-605.
- (184) S.M. Bachillo; M.S. Strano; C. Kittrel; R.H. Hauge; R.E. Smalley; R.B. Weisman, *Science*, **2002**, *298*, 2361-2365.
- (185) C.T. White; J.W. Mintmire, *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 52-65.
- (186) M. Ouyang; J. Huang, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, *35*, 1018-1025.
- (187) S.M. Bachillo; M.S. Strano; C. Kittrel; R.H. Hauge; R.E. Smalley; R.B. Weisman, *Science*, **2002**, *298*, 2361-2365.
- (188) <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- (189) J.W. Mintmire; C.T. White; *Physical Review Letters*, **1998**, *81*, 2506-2509.
- (190) M.S. Dresselhaus; G. Dresselhaus; P. Avouris, *Applied Physics*, **2001**, *80*, 287-327.
- (191) J.P.S. Delmotte; A. Rubio, *Carbon*, **2002**, *40*, 1729-1734.
- (192) P. Zhang; Y. Huang; P.H. Geubelle; P.A. Klein; K.C. Hwang, *International Journal of Solids. and Structures*, **2002**, *39*, 3893-3906.
- (193) N. Yao; V. Lordie; *Journal of Applied. Physics*, **1998**, *84*, 1939-1943.
- (194) D.A. Walters; L.M. Ericson; M.J. Casavant; J. Liu; D.T. Colbert; K.A. Smith; R.E. Smalley, *Applied Physics Letters*, **1999**, *74*, 3803-3805.
- (195) S. Iijima; C. Brabec; A. Maiti; J. Bernholc, *Journal of Chemical Physics*, **1996**, *104*, 2089-2092.
- (196) S. Iijima; T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, *363*, 603-605.
- (197) T. Guo; P. Nikolaev; A. Thess; D.T. Colbert, *Chemical Physics Letters*, **1995**, *243*, 49-54.
- (198) M.J. Yacaman; M.M. Yoshida; L. Rendon, *Applied Physics Letters Applied*, **1993**, *62*, 202-204.
- (199) T.W. Ebbesen; P.M. Ajayan, *Nature* **1992**, 220-222.
- (200) S. Arhat; M.L. La Chapelle; A. Loiseau; C.D. Scott; S. Lefrant; C. Journet; P. Bernier, *Journal of Chemical Physics*, **2001**, *115*, 6752-6759.
- (201) S. Farhat; I. Hinkov; D.I. Chapelle; S.S. Fan; G.H. Li; C.D. Scott, *NASA Conference Publication* , **2001**.
- (202) C. Journet; P. Bernier, *Applied Physics A-Materials Science and Processing* **1998**, *67*, 1-9.
- (203) C. Journet; W.K. Maser; P. Bernier; A. Loiseau; M.L. de la Chapelle; S. Lefrant; P. Deniard; R. Lee; J.E. Fisher. *Nature*, **1997**, *388*, 756-758.

- (204) A. Thess; R. Lee; P. Nikolaev; H. Dai; P. Petit; J. Robert; C. Xu; Y.H. Lee; S.G. Kim; D. Colbert; G. Scuseria; D. Tomanek; J. Fischer; R.E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483-487.
- (205) A.P. Bolshakov; S.A. Uglov; A.V. Saveliev; V.I. Konov; A.A. Gorbunov; W. Pompe; A. Graff, *Diamond and Related Materials*, **2002**, 11, 3-6.
- (206) P.C. Eklund; B.K. Pradhan; U.J. Kim; Q. Xiong; J.E. Fischer; A.D. Friedman; B.C. Holloway; K. Jordan; M.W. Smith, *Nano Letters*, **2002**, 2, 6.
- (207) T. Guo; P. Nikolaev; A. Thess; D.T. Colbert; R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, **1995**, 243, 1-2.
- (208) W.K. Maser; E. Munoz; A.M. Benito; M.T. Martinez; G.F. de la Fuente; Y. Maniette; E. Anglaret; J.L. Sauvajol, *Chemical Physics Letters*, **1998**, 292, 4-6.
- (209) <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>.
- (210) G.R. Rutten, Review on carbon nanotubes: the implementation of carbon nanotubes in solar cells, **2005**.
- (211) M. J. Yacaman; M.M. Yoshida; L. Rendon, *Applied Physics Letters*, **1993**, 62, 202.
- (212) R. Sen; A. Govindaraj, a. C.N.R. Rao, *Chemical Physics Letters*, **1997**, 267, 276-80.
- (213) Z.F. Ren; Huang; D.Z. Wang; J.G. Wen; J.W. Xu; J.H. Wang; L.E. Calvet; J. Chen; J.F. Klemic; M.A. Reed, *Applied Physics Letters*, **1999**, 75, 8.
- (214) Z.F. Ren; Z.P. Huang; J.W. Xu; J.H. Wang; P. Bush; M.P. Siegel; P.N. Provencio, *Science*, **1998**, 282, 5391.
- (215) S.B. Sinnott; R. Andrews; D. Qian; A.M. Rao; Z. Mao; E.C. Dickey; F. Derbyshire, *Chemical Physics Letters*, **1999**, 315, 25-30.
- (216) <http://nano.mtu.edu>.
- (217) D. Shibuta, United State Patent, No: 5,853,877, USPTO, **1998**.
- (218) J. Li; L. Hu; L. Wang; Y. Zhou; G. Gruner; T.J. Marks, *Nano Letters*, **2006**, 6, 2472-2477.
- (219) D. Zhang; K. Ryu; X. Liu; E. Polikarpov; J. Ly; M.E. Tompson; C. Zhou, *Nano Letters*, **2006**, 6, 1880-1886.
- (220) Y. Wang; C.A. Di; Y. Liu; H. Kajiura; S. Ye; L. Cao; D. Wei; H. Zhang; Y. Li, K. Noda, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 1-8.
- (221) V. Sgobba; D.M. Guldi, *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18, 153-157.
- (222) H. Ago; K. Petritsch; M.S.P. Shaffer; A.H. Windle; R.H. Friend, *Advanced Materials*, 1999; 11, 1281-1285.
- (223) K.M. Coakley; M.D. McGehee, *Chemistry of Materials*, 2004; 16, 4533-4542.
- (224) M.W. Rowell; M.A. Topinka; M.D. McGehee; H.J. Prall; G. Dennler; N. S Sariciftci; L. Hu; G. Gruner, *Applied Physics Letters*, **2006**, 88, 233506-3.
- (225) S. Chaudhary; H. Lu; A.M. Muller; C.J. Bardeen; M. Ozkan, *Nano Letters*, 2007, 7, 1973-1979.
- (226) J.C.P. Gabriel, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **2003**, 762, Q.12.7.1.
- (227) E.S. Snow; J.P. Novak; P.M. Cambell; D Park, *Applied Physics Letters*, **2003**, 82, 2145.
- (228) K. Bradley; J.C. P. Gabriel; G. Gruner, *Nano Letters*, **2003**, 3, 1353.
- (229) E. Artukovic; M. Kaempgen; D.S. Hecht; S. Roth; G. Gruner, *Nano Letters*, **2005**, 5, 757.
- (230) J. Liu; A.G. Rinzler; H.J. Dai; J.H. Hafner; R.K. Bradley; P.J. Boul; A. Lu; T. Iverson; K. Shelimov; C.B. Huffman; F.R. Macias; Y.S. Shon; T.R. Lee; D.T. Colbert; R.E. Smalley, *Science*, **1998**, 280, 1253-1256.

- (231) V. Derycke; R. Martel; J. Appenzeller; P. Avouris, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 2773-2775.
- (232) A. Ishibashi; N. Nakashima; *Chemistry - A European Journal*, **2006**, *12*, 7595-7602.
- (233) M.J. O'Connell; S.M. Bachilo; C.B. Huffman; V.C. Moore; M.S. Strano; E.H. Haroz; K. L. Rialon; P.J. Boul; W.H. Noon; C. Kittrell; J. Ma; R.H. Hauge; R.B. Weisman; R.E. Smalley, *Science*, **2002**, *297*, 593-596.
- (234) H. Wang; W. Zhou; D. L. Ho; K.I. Winey; J. E. Fischer; C.J. Glinka, E.K. Hobbie, *Nano Letters*, **2004**, *4*, 1789-1793.
- (235) T. Okazaki; T. Saito; K. Matsuura; S. Ohshima; M. Yumura; S. Iijima, *Nano Letters*, **2005**, *5*, 2618-2623.
- (236) K.B. Shelimov; R.O. Esenaliev; A.G. Rinzler; C.B. Huffman; R.E. Smalley, *Chemical Physics Letters*, **1998**, *282*, 429-434.
- (237) M.S. Arnold; A.A. Green; J.F. Hulvat; S.I. Stupp; M.C. Hersam, *Nature Nanotechnology*, **2006**, *1*, 60-65.
- (238) T. Ogoshi; T.A. Yamagishi; Y. Nakamoto, *Chemical Communications*, **2007**, 4776-4778.
- (239) R. Ulbricht; S.B. Lee; X. Jiang; K. Inoue; M. Zhang; S. Fang; R.H. Baughman; A.A. Zakhidov, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2007**, *91*, 416-419.
- (240) S.I. Na; S.S. Kim; J. Jo; D.Y. Kim, *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 4061-4067.
- (241) S. K. Hau; H.L. Yip; N.S. Baek; J. Zou; K. O'Malley; A.K.Y. Jen., *Applied Physics Letters*, **2008**, *92*, 253301-3.