



HAL
open science

Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple

Gildas Laurans

► **To cite this version:**

Gildas Laurans. Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple. Electronique. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0091 . tel-01370552

HAL Id: tel-01370552

<https://theses.hal.science/tel-01370552v1>

Submitted on 22 Sep 2016

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

SPÉCIALITÉ : Electronique

Par **Gildas LAURANS**

**Electrode transparente en nanofils d'argent :
intégration dans les cellules et modules photovoltaïques
organiques sur substrat souple**

Sous la direction de : Laurence VIGNAU et Pascal TARDY

Soutenue le jeudi 30 juin 2016

Membres du jury :

M. Bernard RATIER, Professeur à l'Université de Limoges
M. Philippe TORCHIO, Maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille
M. Jean DIJON, Directeur de recherche au CEA Grenoble LITEN/DTNM
Mme Mona TREGUER, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux
Mme Laurence VIGNAU, Professeur à l'ENSCBP
M. Pascal TARDY, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Directrice de thèse
Directeur de thèse

Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple

Une cellule photovoltaïque organique (OPV) consiste en un empilement de couches minces et comporte une électrode transparente, constituée le plus souvent par une couche mince d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Des matériaux alternatifs sans indium, déposables par voie liquide à l'air ambiant, et sur de grandes surfaces souples plus adaptées à la filière OPV, sont actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches. Les nanofils d'argent (Ag NWs) représentent un sérieux candidat pour remplacer l'ITO et sont l'objet de ce travail de thèse. Une méthode de dépôt des Ag NWs par spray à air sur des substrats de PET a été développée en vue de réaliser des films conducteurs et transparents sur une grande surface souple. Puis ces électrodes transparentes ont été intégrées dans des cellules OPV sur substrat souple avec des rendements comparables à l'ITO. Les dépôts par voie liquide ont été privilégiés (spray-coating, Dr Blade), excepté pour l'électrode supérieure en argent, évaporée sous vide. Enfin les cellules ont été interconnectées en série pour former un module OPV, plus efficace en termes de puissance électrique délivrée. Une étude sur l'ablation sélective de couches de l'empilement OPV par laser est également présentée pour la fabrication de modules.

Mots clés : photovoltaïque organique, électrode transparente, nanofils d'argent, dépôt par voie liquide, modules photovoltaïques, ablation laser

Silver nanowire transparent electrode : integration in organic photovoltaic cells and modules on a flexible substrate

An organic photovoltaic (OPV) cell consists of a thin-layer stack which includes a transparent electrode, usually made of indium tin-doped oxide (ITO). Alternative, indium-free materials, deposited in air with a wet deposition process on large, flexible substrates that are more compatible with the OPV field are currently widely investigated. Silver nanowires (Ag NWs), which represent a serious candidate to replace ITO, are the subject of this thesis. In this work a method to deposit Ag NWs on PET substrates by air spray-coating has been developed : efficient patterned conductive and transparent coatings could be processed on a large, flexible substrate. This transparent electrode was then integrated in flexible and large area OPV cells, with efficiencies comparable to ITO. Wet deposition techniques were preferred except for the silver top electrode, evaporated under vacuum. OPV cells were eventually interconnected in series in order to make an OPV module, delivering a higher electrical output. A study on selective laser ablation of layers in the OPV stack is also shown towards module processing.

Keywords : organic photovoltaic cells, transparent electrode, silver nanowires, solution-processing, photovoltaic modules, laser ablation

Remerciements

Dans cette section je souhaite rappeler que cette thèse s'est révélée être un succès et une très bonne expérience, à la fois professionnelle et personnelle, grâce à plusieurs personnes. Que ce soit de près ou de loin, parfois même sans le savoir, des gens ont contribué à la réussite de mes travaux de thèse et je tiens à les en remercier.

Tout d'abord je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse : Laurence VIGNAU et Pascal TARDY. Ils ont toujours été présents pour m'aider, échanger sur les résultats obtenus et les problèmes rencontrés, ou tout simplement discuter. Leurs conseils avisés ainsi que leur bonne humeur permanente m'ont permis d'avancer dans la bonne direction et arriver au bout de la thèse. Vers la fin de la rédaction de ce manuscrit il m'a fallu redoubler d'efforts pour répondre à leurs attentes, qui ont menées à une bonne appréciation des lecteurs du jury et je leur suis très reconnaissant de m'avoir poussé à en faire autant. De plus ils m'ont tous les deux offert l'opportunité d'encadrer des travaux pratiques avec leurs étudiants, m'apportant alors de nouvelles compétences et un regard concret sur l'enseignement. Ce que je retiendrai surtout de leur excellent encadrement est la rigueur scientifique qu'ils m'ont toujours imposée, et cela à juste titre. Encore merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, je vous souhaite une bonne continuation et espère qu'on sera amené à se recroiser très vite.

Je remercie également tous les membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse et avec qui nous avons eu des échanges très intéressants lors de la soutenance.

Cette thèse, financée par l'ADEME, s'inscrivait dans le projet ISOCEL ce qui m'a permis de collaborer avec plusieurs doctorants, chercheurs et ingénieurs du campus bordelais. Je remercie Loïc BAILLY de CANOE pour son encadrement du lot du projet dans lequel se trouvait ma thèse. Je remercie Laurie PARRENIN du LCPO, avec qui nous avons réalisé bien des essais de dépôts de films avant d'obtenir un résultat correct : ton efficacité et ton obstination ont fini par porter leurs fruits ! Je remercie Jonathan IDIER du CRPP de m'avoir montré ses différents montages de dépôt de nanofils d'argent et pour les innombrables discussions que nous avons eu à leurs propos (entre autres sujets de conversation... !). Je remercie Laurie WIPLIEZ et Clémentine JALLET d'AlphaNov pour les nombreux tests d'ablation laser et les analyses complémentaires qu'elles ont effectués sur mes échantillons. Je remercie aussi Wiljan SMAAL et Sokha KIEV de la plateforme ElorPrintTec pour leur présence et leur aide sur le fonctionnement de divers appareils en salle blanche (en particulier le slot-die coater avec Wiljan... !). Enfin je remercie Isabelle BARGY DU GARDIN et Cécile MILLOT de l'ADERA pour leur aide (et leur patience face aux formalités administratives) lors de commandes de matériel.

Lors de ma thèse j'ai eu la chance d'encadrer des stagiaires, qui ont contribué dans une bonne mesure à l'avancée des travaux en plus de me permettre la découverte de l'encadrement. Je remercie Maëlys MUEPU, Simon REDUREAU et Delphine VIDAL pour le beau travail qu'ils ont tous accompli, et vue la qualité du travail je ne me fais aucun souci quant à votre avenir.

La thèse s'effectuait au laboratoire IMS, dans l'inimitable équipe ELORGA où j'ai passé trois excellentes années. Un grand merci au directeur de l'équipe, Lionel et son sourire éternel, et aux autres permanents du labo : Guillaume (merci beaucoup de m'avoir trouvé

tous ces stages à l'école qui m'ont entraîné dans l'électronique organique), Sylvain, Sophie, Mamatimin. Merci aux post-docs que j'ai pu croiser : Guigeek (merci pour tes conseils sur le montage du spray), Karim, Özlem, Yu-Tang, Giorgio, Ashwin, Thérèse, Aurélien, Florian. Et bien évidemment merci à tous les thésards du labo : Uyxing (sport-addict), William (Kiwiboy), Elo (on s'est suivi jusque-là et j'espère bien te recroiser plus tard !), Marcin (bricol guy), Yolande (la passionnée des mots-fléchés), Yan-Fang, Marina, Florence, Simon. Merci aussi à Sokha, Gilles, Jérémy, aux secrétaires Karine et Aurore et aux stagiaires qui sont passés par là. Je remercie également tous les membres de l'équipe PRIMS que j'ai pu côtoyer tout long de la thèse. Cela va être très difficile de retrouver une telle ambiance ailleurs...!

Et plus particulièrement je remercie mes collègues de bureau, les BGs qui m'ont très bien accueilli dès le début : Lio (le lascar belge), Léo (bugger !), Frédo (coloc et d'une grande aide au quotidien dans le labo), Maxou (champion des questions et merci pour ton aide sur le montage du spray). Je garderai un très bon souvenir de tout ce qu'on a vécu ensemble, que ce soit vers Bordeaux ou au pays des croquettas. Merci aussi à Mylène (compatriote bretonne) et à Geoffroy (c'est qui le Papa ?) pour avoir fait perdurer une bonne atmosphère dans ce bureau jusqu'aux dernières heures où j'y ai séjourné.

Il y a en outre une vie hors du labo, et plusieurs personnes m'ont donné l'occasion de décompresser durant ces trois années. Merci aux joueurs de badminton et de squash (Sokha, Frédo, William, Wiljan, Uyxing, Ashwin, Florence, Frank, Marco...), à Wiljan (dude) et Birte (l'Allemagne Libre) pour les sessions de bodyboard, de surf et de snowboard. Merci à la team des lascars (Valentin, Rémi, Tristan, Alice, Clélie, Bastien, Denis) et à Damien T. pour les innombrables soirées, à l'équipe du Swing Marine où l'on fait des rencontres aussi belles qu'improbables. Merci aux anciens de CBP qui étaient dans le coin (Mol, le blond, Audrey, Filou, Mathieu, Bastien et Elise, Gerbi et Emilie, Léa, Blandine, Virginie, les Toulousains Daminou et Pépito, et bien d'autres !). Je remercie aussi les membres du bureau de l'ADoC avec qui j'ai passé 2 excellentes années (Jo, Julie, Marie, Vince, William, Laura, Benji, Christelle) et les amis du CRPP (Romano, Mélo, Laure, Marion, Herr General, Aurélie, Laura, Robertson).

Mes colocataires ont également largement contribué à mon épanouissement culturel : Jo, Frédo et Johann. Beaucoup de barbecues (merguez party pour les intimes) et d'autres instants diététiques, de visionnages de clips musicaux, de matchs de foot (et les émotions de certains qui vont avec... !), apprentissage de notions sur la sécurité (notamment le port du brassard), concerts, festivals et j'en passe ! Enormément de bons moments passés avec vous qui resteront à jamais gravés dans ma mémoire.

Enfin ils n'étaient pas sur place, mais je remercie aussi tous mes amis de Bretagne qu'il était toujours bon de revoir lors de mes rares passages sur la côte. Une pensée particulière au Boboss crew : Martin, Roukin, Dav, Simon, Gauthier.

Je remercie les membres de ma famille qui ont fait le déplacement pour ma soutenance : Georges, Pierre et Laurence, Mathieu, Julien et William. Merci aussi à mon frère Ronan qui a pu venir fêter mon doctorat. Ça m'a vraiment fait plaisir de passer cette journée en votre présence.

Tout le chemin accompli jusqu'ici n'aurait jamais été possible sans l'aide précieuse de mes parents, qui ont toujours cru en moi et à qui je dédie cette thèse : merci pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Liste des abréviations :

Ag NWs : nanofils d'argent
ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain
OPV : photovoltaïque organique
LCD : écran à cristaux liquides
OLED : diode électroluminescente organique
PET : polytéréphtalate d'éthylène
PEN : polynaphtalate d'éthylène
RMS : rugosité quadratique
R_a : rugosité moyenne
TCO : oxyde transparent conducteur
NTC : nanotube de carbone
ZnO : oxyde de zinc
TiOx : oxyde de titane
MEB : microscope électronique à balayage
EDX : spectroscopie par dispersion d'énergie aux rayons X
AFM : microscope à force atomique
R_s : résistance surfacique
T(%) : transmittance optique
 σ_{DC}/σ_{op} : figure de mérite
PANI : polyaniline
PVA : polyalcool vinylique
PDMS : polydiméthylsiloxane
PC₆₁BM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PC₇₁BM : [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
PEDOT:PSS : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium
P3HT : poly(3-hexylthiophène)
PCDTBT : poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5'-4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole]
PTB7 : poly((4,8-bis((2-éthylhexyl)oxy)benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène-2,6-diyl)(3-fluoro-2-[(2-éthylhexyl)carbonyl]thiéno[3,4-b]thiophènediyl))

PFN : poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]
o-DCB : ortho-dichlorobenzène
ODT : 1,8-octanedithiol
AM 1.5(G) : Air Mass 1.5 (Global)
HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée
LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante
J_{sc} : courant de court-circuit
V_{oc} : tension en circuit ouvert
FF : facteur de forme
R_s : résistance série
R_p : résistance parallèle
PCE ou η : rendement de conversion énergétique
EQE : rendement quantique externe
s-MOx : oxyde métallique déposé par voie sol-gel
s-WO₃ : oxyde de tungstène déposé par voie sol-gel
s-V₂O₅ : oxyde de vanadium déposé par voie sol-gel
MoO₃ : oxyde de molybdène
GFF : facteur de forme géométrique

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre I. Les électrodes transparentes	7
Introduction	8
I.1. Contexte des électrodes transparentes	9
I.1.1. Les électrodes transparentes	9
I.1.1.1. Définition d'une électrode transparente	9
I.1.1.2. Applications des électrodes transparentes	11
I.1.1.3. Les électrodes transparentes pour l'électronique organique	12
I.1.2. L'électrode d'ITO	14
I.1.2.1. L'élément indium	14
I.1.2.1.1. Historique de l'indium	14
I.1.2.1.2. Extraction et recyclage de l'indium	15
I.1.2.1.3. Ressources et coût de l'indium	16
I.1.2.2. Les films d'ITO	18
I.1.2.2.1. Dépôt d'ITO en couche mince par pulvérisation cathodique	18
I.1.2.2.2. Limites de l'indium	19
I.1.3. Etat de l'art des alternatives à l'ITO	20
I.1.3.1. Alternatives à l'ITO déposés par voie sèche	20
I.1.3.1.1. Les oxydes transparents conducteurs	20
I.1.3.1.2. Les électrodes tri-couches de type oxyde/métal/oxyde	21
I.1.3.2. Les polymères conducteurs	21
I.1.3.3. Les matériaux à base de carbone	22
I.1.3.3.1. Les nanotubes de carbone	22
I.1.3.3.2. Le graphène	24
I.1.3.4. Les métaux	25
I.1.3.4.1. Les électrodes grilles	25
I.1.3.4.2. Les nanoparticules et nanofils	26
I.2. L'électrode de nanofils d'argent	32
I.2.1. Etat de l'art des nanofils d'argent	32
I.2.1.1. Pourquoi les nanofils d'argent dans ce travail de thèse ?	32
I.2.1.2. Méthode de synthèse des nanofils d'argent	35
I.2.1.3. Procédés de dépôt des nanofils d'argent	37
I.2.1.4. Limites des nanofils d'argent	38
I.2.2. Méthodes de caractérisation des films	40
I.2.2.1. Propriétés optiques des films	40
I.2.2.2. Résistance surfacique – Méthode des 4 pointes	40
I.2.2.3. Figure de mérite	42
I.2.2.4. Rugosité de surface – AFM, profilométrie	43
I.2.2.5. Tests de résistance mécanique	44
Conclusion	46

Références	47
Chapitre II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent	57
Introduction	58
II.1. Description du montage de dépôt par spray-coating	59
II.2. Dépôt des Ag NWs sur verre	61
II.2.1. Préparation et maintien des substrats	61
II.2.2. Formulation des nanofils d'argent	62
II.2.3. Optimisation des paramètres de dépôt par spray	64
II.2.3.1. Effet de la fréquence d'expulsion	64
II.2.3.2. Effet de la pression d'expulsion	65
II.2.3.3. Effet de la température de la plaque chauffante	65
II.2.3.4. Effet de la distance pistolet-substrat	65
II.2.4. Optimisation de la formulation	66
II.2.4.1. Ajout d'un agent liant à la dispersion	66
II.2.4.2. Influence du solvant sur les caractéristiques optoélectroniques des électrodes	68
II.2.4.3. Analyse de la rugosité de surface	72
II.2.5. Utilisation de masques sur petits substrats de verre – Impression de motifs	74
II.3. Dépôt des Ag NWs sur PET	77
II.3.1. Préparation et maintien des substrats	77
II.3.2. Optimisation des caractéristiques opto-électroniques	78
II.3.3. Le régime de percolation des nanofils d'argent	81
II.3.4. Analyse de rugosité des films de nanofils d'argent	82
II.3.5. Tests de flexibilité des films de nanofils d'argent	84
Conclusion	86
Références	87
Chapitre III. Cellules photovoltaïques organiques avec électrode en nanofils d'argent	89
Introduction	90
III.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques	91
III.1.1. Présentation du photovoltaïque	91
III.1.2. Historique des OPV	94
III.1.3. Principe de fonctionnement des cellules organiques photovoltaïques	95
III.1.4. Caractérisation des dispositifs	100
III.1.4.1. Courbes intensité-potentiel	100
III.1.4.2. Rendement quantique externe	103
III.1.5. Structures directe/inverse	104

III.2. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrats de verre	106
III.2.1. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur des substrats de verre/ITO	106
III.2.2. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrats de verre/nanofils d'argent	109
III.2.3. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques semi-transparentes	111
III.3. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple	115
III.3.1. Méthodes de dépôt utilisées sur substrat souple	115
III.3.1.1. Dépôt par la technique de Doctor Blade	115
III.3.1.2. Dépôt par la technique de slot-die coating	116
III.3.1.3. Découpe des substrats par xurographie	118
III.3.2. Fabrication et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple	118
III.3.2.1. Structure PET/Ag NWs/TiO _x /P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO ₃ /Ag	119
III.3.2.1.1. Configuration du masque de spray-coating	119
III.3.2.1.2. Fabrication et caractérisation des dispositifs	120
III.3.2.2. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO ₃ /Ag	122
III.3.2.2.1. Caractérisation des films de PFN déposés par spray-coating	122
III.3.2.2.2. Fabrication et caractérisation des dispositifs PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM/MoO ₃ /Ag	125
III.3.2.3. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO ₃ /Ag	128
III.3.2.3.1. Ajout d'un cosolvant dans la formulation de la couche active	128
III.3.2.3.2. Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances photovoltaïques des dispositifs	134
III.3.2.4. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/s-MO _x /Ag	136
Conclusion	140
Références	142
Chapitre IV. Les modules photovoltaïques organiques	147
Introduction	148
IV.1. Généralités sur les modules photovoltaïques organiques	149
IV.1.1. Applications des modules photovoltaïques organiques	149
IV.1.1.1. Dispositifs portatifs / embarqués	149
IV.1.1.2. Intégration dans l'architecture urbaine	151
IV.1.1.3. Autres applications possibles	153
IV.1.2. Notions théoriques et pratiques sur les modules OPV	154
IV.1.2.1. Principe de fonctionnement des modules photovoltaïques	155
IV.1.2.1.1. Mise en série	155
IV.1.2.1.2. Mise en parallèle	156
IV.1.2.2. Procédés de fabrication	157
IV.1.2.3. Caractérisation des modules photovoltaïques organiques	158
IV.2. Ablation laser de couches de l'empilement photovoltaïque	160
IV.2.1. Principe de l'ablation laser	160

IV.2.2. Etapes d'ablation laser dans la fabrication d'un module photovoltaïque organique	161
IV.2.2.1. P1 : électrode inférieure	161
IV.2.2.2. P2 : empilement OPV	162
IV.2.2.3. P3 : électrode supérieure	162
IV.2.3. Méthode de calcul du seuil d'ablation	162
IV.2.4. Résultats des tests d'ablation laser	163
IV.2.4.1. Ablation de couches individuelles : détermination des seuils d'ablation	163
IV.2.4.1.1. Calcul du seuil d'ablation d'une couche de P3HT:PCBM	163
IV.2.4.1.2. Détermination des seuils d'ablation des couches de nanofils d'argent, de TiOx et de ZnO	166
IV.2.4.1.3. Influence de la vitesse de déplacement du laser	168
IV.2.4.2. Ablation d'un empilement de couches	169
IV.2.4.2.1. Influence des paramètres du laser sur la gravure	169
IV.2.4.2.2. Analyse quantitative	173
IV.2.4.3. Ablation de couches déposées sur substrat PET	177
IV.3. Fabrication de modules photovoltaïques organiques	180
IV.3.1. Procédé basé sur la fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple	180
IV.3.1.1. Méthode de fabrication des modules photovoltaïques organiques	180
IV.3.1.2. Caractérisation des modules photovoltaïques organiques	183
IV.3.2. Procédé basé sur la technique de dépôt par slot-die coating	184
Conclusion	186
Références	187
Conclusion générale	189

Introduction générale

Le concept d'énergie renouvelable est loin d'être nouveau, seulement il prend une part de plus en plus importante dans les consciences depuis quelques décennies à cause des activités humaines toujours plus innovantes et énergivores qui accélèrent le vieillissement de la planète. Basés sur les éléments naturels qui nous entourent, les moyens de produire de l'énergie dite « propre » sont nombreux : éolien, hydraulique, solaire photovoltaïque, solaire thermique, géothermique, biomasse ... Leur source de fonctionnement a l'avantage d'être illimitée, comme c'est le cas du rayonnement du soleil qui illumine la Terre en permanence. C'est pourquoi le domaine du photovoltaïque s'est largement développé au cours des 20 dernières années. On trouve des panneaux solaires sur les toits d'habitations, sur des installations agricoles mais aussi sur des engins spatiaux. Ces panneaux sont constitués de cellules interconnectées formant un module, afin d'obtenir une puissance électrique utilisable pour l'application prévue. Mis en œuvre à partir de diverses familles de matériaux, les modules se voient attribuer des applications spécifiques selon leur rendement qui dépend justement des matériaux en présence. Parmi ces composés disponibles, les matériaux organiques conjugués possèdent la propriété d'être semi-conducteurs, ce qui a amené à la naissance d'une nouvelle forme d'électronique, l'électronique organique. Le photovoltaïque s'y est rapidement inscrit, appelé photovoltaïque organique (OPV), profitant des opportunités offertes par ces matériaux : dépôts par voie liquide (similaire à l'imprimerie), utilisation de substrats flexibles, possibilité de réaliser des dispositifs transparents... Toute cellule photovoltaïque est constituée d'un empilement de couches comprises entre 2 électrodes, dont une doit rester transparente afin de laisser passer les photons qui seront absorbés par la couche active. Le matériau qui règne en maître absolu sur les électrodes transparentes jusqu'à présent est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Toutefois il comporte certains inconvénients : sa composition inclut de l'indium dont les ressources sont limitées et le prix variable et il présente l'inconvénient d'être fragile sur substrat souple. Cela limite son champ d'action dans l'électronique organique et a mené à des travaux de recherche pour lui trouver des alternatives plus viables sur ce type de substrat. Parmi les remplaçants les plus en vogue se trouvent les nanofils d'argent (Ag NWs), une version nanométrique sous forme de bâtonnets d'un des métaux les plus conducteurs qui permet alors de former des films minces transparents et conducteurs. En intégrant ce matériau à un empilement OPV, il deviendra donc possible de fabriquer un module OPV sur substrat souple comportant des Ag NWs en tant qu'électrode transparente qui constitue le sujet des travaux de thèse qui seront présentés dans ce manuscrit.

Ces travaux ont été effectués sous la direction du Pr Laurence VIGNAU et du Dr Pascal TARDY, au sein de l'équipe Electronique Organique (ELORGA) rattachée au laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS). Le sujet de thèse s'inscrit dans le projet ISOCEL (Innovative SOLar CELls) qui a pour objectif le développement d'une filière nationale compétitive et durable sur le photovoltaïque, allant de l'encapsulation, au packaging et à l'assemblage de cellules solaires. Le projet ISOCEL est piloté par la société ARKEMA et regroupe un ensemble de sept partenaires industriels (PME et grands groupes), de centres de ressources technologiques et de neuf laboratoires de recherche.

Introduction générale

Même s'il est principalement centré sur l'encapsulation et la protection des panneaux solaires de première ou seconde génération, le projet ISOCEL inclut également les technologies innovantes telles que le photovoltaïque organique. En particulier, une des tâches du projet est dédiée à l'organique avec deux volets principaux : l'utilisation de solvants "propres" dans la fabrication de cellules organiques (thèse de Laurie Parrenin du LCPO) et le remplacement de l'ITO (thèse de Jonathan Idier au CRPP et la mienne à l'IMS). Des interactions fortes existent entre les trois thèses et j'ai participé à la fabrication des cellules solaires dans le cadre des thèses de L. Parrenin et de J. Idier. Cependant, seuls les travaux centrés sur la fabrication de cellules et de modules avec pour électrode transparente des films de Ag NWS, seront présentés dans cette thèse. Afin de prendre en compte les défis actuels de l'OPV, ces modules seront réalisés sur substrat souple et sans ITO. Les travaux de thèse seront donc essentiellement liés aux aspects technologiques de la fabrication de modules OPV.

Le manuscrit est divisé en 4 chapitres, décrivant le développement du procédé qui a mené à la fabrication d'un module OPV. Dans un premier temps les électrodes transparentes pour l'OPV seront décrites au chapitre I, afin d'identifier les alternatives possibles à l'ITO. Nous nous focaliserons ensuite sur les électrodes à base de nanofils métalliques et en particulier sur les nanofils d'argent. Puis la mise en forme de cette électrode au laboratoire sera détaillée au chapitre II. La mise au point de la technique de dépôt par spray-coating ainsi que les résultats obtenus y seront décrits, jusqu'à l'obtention finale d'une électrode transparente sur substrat souple. L'intégration de cette électrode dans des cellules OPV sera présentée au chapitre III. Une description du procédé de fabrication de cellules OPV sur grande surface souple par voie liquide sera également effectuée. Enfin l'élaboration de modules OPV à partir des cellules fabriquées au chapitre précédent et les verrous technologiques associés seront abordés dans le chapitre IV. Deux voies se partagent les possibles procédés de fabrication : une méthode incluant une étape d'ablation laser, et une autre méthode faisant appel à diverses combinaisons de techniques de dépôt.

Chapitre I. Les électrodes transparentes

Introduction

Le développement de technologies innovantes accompagne notre Histoire depuis que l'homme évolue sur Terre, en théorie sur le principe de rendre la vie plus facile et agréable, et avec parfois en pratique la création de besoins allant bien au-delà des nécessités primaires. Notre capacité à communiquer et l'envie grandissante de le faire à une échelle toujours plus importante a amené la création de moyens pouvant maintenant atteindre plusieurs millions de personnes de façon instantanée. Cela passe essentiellement par des écrans, présents dans la vie quotidienne depuis la deuxième moitié du XXème siècle et omniprésents depuis le début du siècle suivant, en plus des voies auditives et orales. Afin de faciliter leur présence et leur utilisation, ils ont été allégés, adaptés à des dimensions allant du micromètre à plusieurs dizaines de mètres et optimisés pour obtenir des temps de réponse presque imperceptibles car trop rapides pour l'esprit humain. Seulement cela a engendré la recherche de nouveaux matériaux capables de telles prouesses, et la consommation d'énergie qui s'y rapporte autant dans la fabrication que dans le fonctionnement de ces écrans. Cette frénésie énergétique, en augmentation constante, a poussé à trouver de nouvelles façons de générer l'électricité parmi lesquelles le photovoltaïque tient une place de choix. Le développement de films à la fois (semi-)transparents et conducteurs, condition *sine qua non* pour le photovoltaïque est alors devenu vital.

Dans ce premier chapitre consacré à l'électrode transparente en nanofils d'argent (Ag NWs), le contexte actuel des films conducteurs transparents en général sera tout d'abord décrit. En analysant leur évolution, les problèmes inhérents à leur intégration dans de nouveaux appareils vont être mis en évidence. La recherche active de matériaux toujours plus innovants a permis l'émergence de certaines nanostructures particulièrement adaptées aux besoins de l'électronique organique, c'est le cas par exemple des nanofils d'argent (Ag NWs). La seconde partie va focaliser sur ces nanofils et sur les méthodes de leur mise en forme en tant qu'électrode transparente. Grâce à la technique de spray-coating des films conducteurs transparents ont été réalisés pour servir ultérieurement dans des dispositifs photovoltaïques organiques (OPV).

I.1. Contexte des électrodes transparentes

Dès lors qu'il a été remarqué que des couches minces pouvaient présenter la propriété peu commune de conductivité électrique associée à une transparence optique, les opportunités imaginées ont été nombreuses [1]. Les avancées technologiques récentes n'ont fait que renforcer les travaux portant sur ces matériaux au comportement très intéressant.

Après avoir donné la définition d'une électrode transparente, son intégration dans des dispositifs sera décrite. L'architecture, le photovoltaïque et bien sûr les écrans en ont trouvé l'utilité et devraient contribuer à leur développement continu. Puis l'électronique organique, aux possibilités inespérées avec les matériaux employés jusqu'à présent, sera présentée car c'est également dans cette catégorie que s'inscrivent les modules OPV constituant la finalité du projet ISOCEL.

I.1.1. Les électrodes transparentes

I.1.1.1. Définition d'une électrode transparente

D'un point de vue étymologique, le terme électrode provient de l'anglais *electrode* plébiscité par le physicien anglais Michael Faraday en 1834 et inspiré des mots grecs *ἤλεκτρον* (èlektron, signifiant ambre et d'où provient le mot électricité) et *ὁδός* (hodos, signifiant chemin) [2]. Les matériaux, solides, d'électrode sont des conducteurs ou semi-conducteurs selon leur composition. Les conducteurs diffèrent des semi-conducteurs par leur bande interdite comme indiqué sur la Figure I.1.

Dans les métaux, les bandes de valence et de conduction sont tellement proches qu'ils ne présentent pas d'énergie de bande interdite (ou gap). Les isolants présentent un gap trop élevé (> 5 eV) pour permettre aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Les semi-conducteurs possèdent un gap électronique intermédiaire (entre 0,5 et 4 eV) autorisant les électrons à passer d'une bande à l'autre après excitation (thermique, électrique, lumineuse ...).

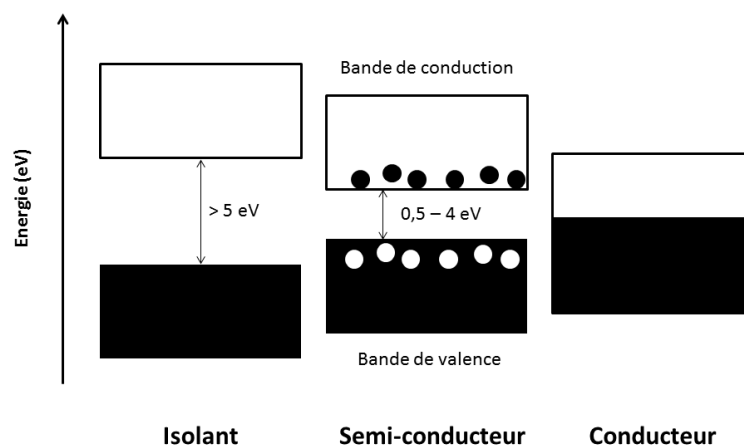


Figure I.1. Diagramme de bandes des isolants, semi-conducteurs et métaux

I. Les électrodes transparentes

La conductivité σ s'exprime en Siemens par mètre ($S.m^{-1}$) et correspond au rapport de la densité de courant J dans le matériau sur l'intensité du champ électrique E appliqué, elle est l'inverse de la résistivité ρ (voir équation (I.1)).

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{1}{\rho} \quad (I.1)$$

La conductivité des semi-conducteurs non dopés est en général intermédiaire entre celle des métaux et des isolants (Figure I.2). Elle peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur grâce au dopage du matériau par ajout d'impuretés. Ces semi-conducteurs extrinsèques sont largement utilisés dans l'industrie de l'électronique et ils apparaissent très souvent opaques avec des épaisseurs de plusieurs microns, requises pour leurs applications.

Toutes ces considérations quantiques s'appliquent uniquement aux matériaux inorganiques, leurs homologues organiques présentant des propriétés différentes qui seront détaillées dans la partie III.1.1.3.

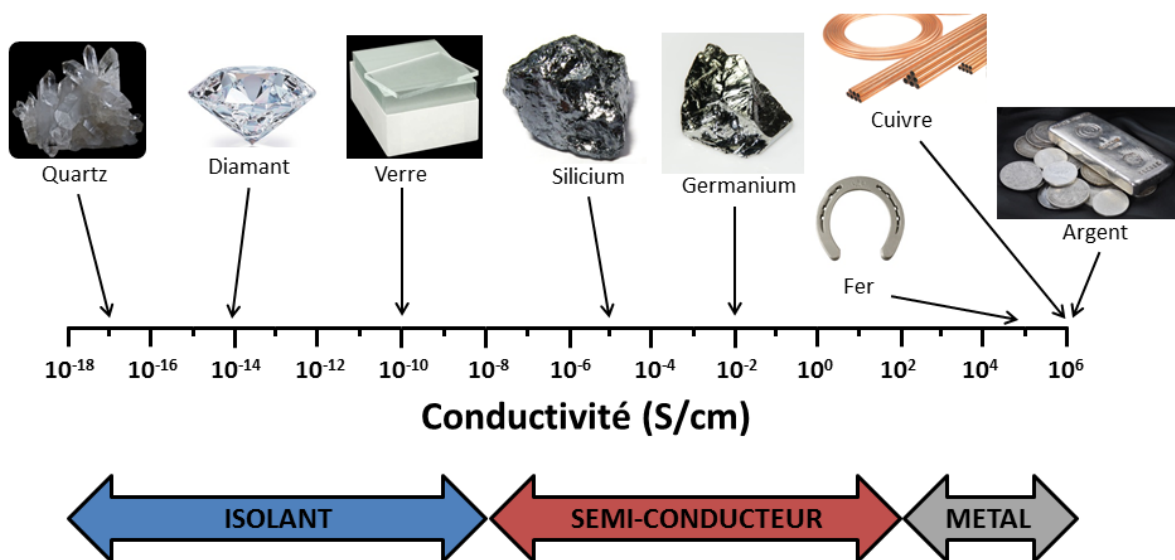


Figure I.2. Conductivité des solides et leur classification associée

D'autre part, la transparence est définie sur une plage de longueur d'onde en fonction de l'application visée. Dans le cas du photovoltaïque, on se réfère au spectre solaire, compris entre 300 et 2500 nm (voir Figure I.3, d'après les données du site <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>). Comme on peut le voir sur la gauche de la Figure I.2 les matériaux complètement transparents, tels que le verre, le diamant, le quartz, sont également isolants, notamment d'après leur structure. Les métaux sont quant à eux en général opaques. Le compromis conductivité-transparence reste donc difficile à atteindre et seuls des matériaux mis en forme de façon adéquate y parviennent grâce à une bonne combinaison de paramètres physico-chimiques.

I. Les électrodes transparentes

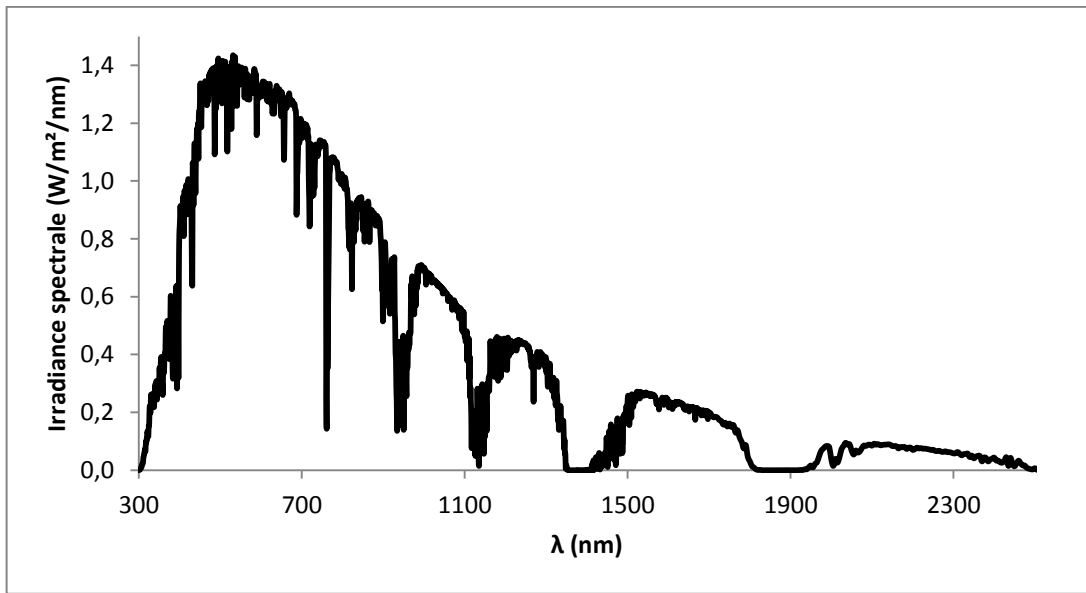


Figure I.3. Irradiance spectrale du soleil sur la Terre (source : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> consulté le 13/04/2016)

I.1.1.2. Applications des électrodes transparentes

Les applications des électrodes transparentes sont multiples. De nos jours, l'accroissement spectaculaire du marché des dispositifs optoélectroniques, qui nécessitent l'utilisation d'au moins une électrode transparente, a considérablement augmenté la demande en films transparents et conducteurs. En particulier les écrans plats (cristaux liquides ou LCD, diodes électroluminescentes organiques ou OLED), les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, ou les dispositifs d'éclairage sont autant d'applications qui nécessiteront dans le futur des électrodes transparentes aux propriétés spécifiques (Figure I.4).

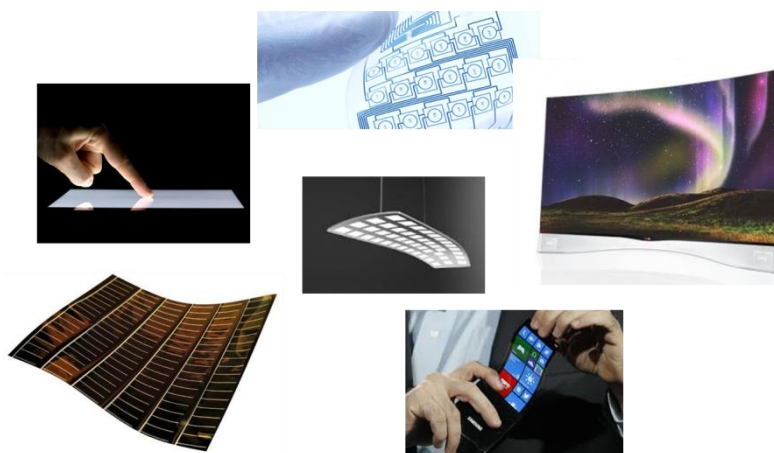


Figure I.4 : Exemples d'applications des électrodes transparentes

I. Les électrodes transparentes

On peut également citer comme exemple les vitrages "intelligents" qui doivent posséder la propriété de transparence et de conduction d'électricité. C'est le cas des pare-brises de voiture ou d'avion, comportant des lignes résistives qui permettent d'éliminer la buée lorsqu'elles sont chauffées par effet Joule. Cependant la surface est partiellement recouverte et l'uniformité ainsi que l'aspect sont susceptibles de s'en retrouver altérés. On peut aussi citer l'électrochromisme, où la couleur de la fenêtre est modifiée selon la tension appliquée [3]. Les technologies de fabrication de ces électrodes transparentes vont dépendre de l'application visée. Dans ces travaux de thèse les électrodes transparentes seront intégrées à des cellules photovoltaïques organiques (OPV). En effet les opportunités offertes par l'électronique organique dans son ensemble aux électrodes transparentes sont en plein développement et sont le sujet de nombreux travaux de recherche académique mais également industrielle.

I.1.1.3. Les électrodes transparentes pour l'électronique organique

Aussi appelée électronique plastique [4], l'électronique organique est en plein développement depuis le début des années 1980. Les molécules à la base de l'électronique organique sont les semi-conducteurs organiques.

Dans les années 70, les recherches du groupe d'Hideki Shirakawa sur la synthèse puis les propriétés du polyacétylène ont mis en évidence la possibilité de synthétiser des matériaux organiques conducteurs puis semi-conducteurs [5]. La poursuite de ces travaux, conjointement avec les équipes d'Alan Heeger et Alan MacDiarmid, a donné lieu à l'obtention du prix Nobel de chimie en 2000 pour les trois chercheurs après leurs premiers résultats publiés en 1977 [6]. La structure du polyacétylène, qui est le polymère conjugué le plus simple, est montrée en Figure I.5.

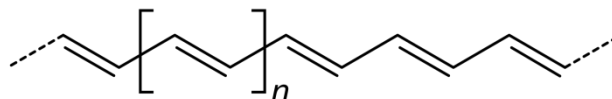


Figure I.5. Structure du polyacétylène

La propriété semi-conductrice de ces matériaux organiques est due à l'arrangement de leurs orbitales moléculaires. En effet les atomes de carbone peuvent former jusqu'à 3 orbitales hybrides sp^2 dans le plan, responsables des liaisons simples, aussi appelées liaisons σ (voir Figure I.6). Une quatrième orbitale $2p_z$ est perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 . Le recouvrement latéral de deux orbitales $2p_z$ donne naissance aux liaisons π comme décrit sur la Figure I.6. La différence d'énergie entre les orbitales moléculaires liantes π (le plus haut occupé, HOMO) et antiliantes π^* (le plus bas vacant, LUMO) est beaucoup plus faible qu'entre les orbitales σ et σ^* des orbitales comme illustrée sur la Figure I.7. Les molécules conjuguées présentant une alternance de simples et doubles liaisons délocalisées présentent donc une différence d'énergie HOMO-LUMO de quelques eV, de façon similaire à un semi-conducteur inorganique. D'où le nom de semi-conducteurs organiques.

I. Les électrodes transparentes

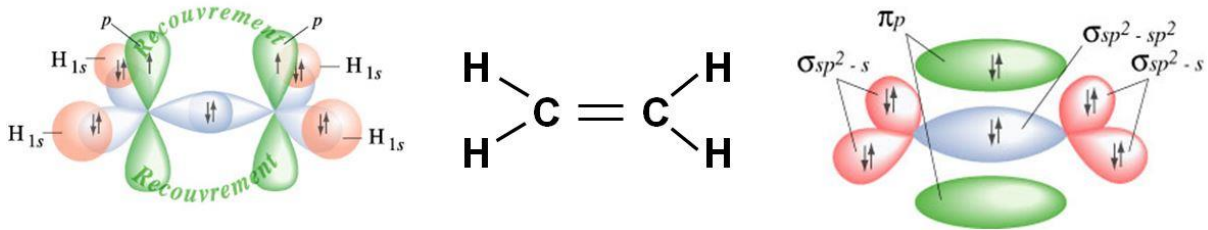


Figure I.6. Schéma de l'hybridation des orbitales moléculaires dans le cas de l'éthylène

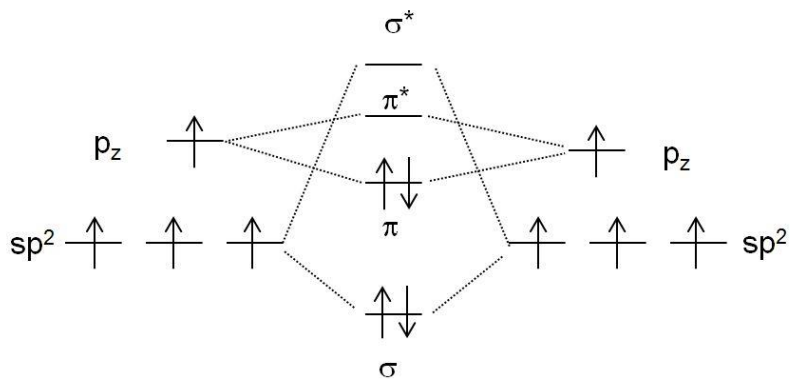


Figure I.7. Origine de la constitution des bandes π et π^*

Deux types de semi-conducteurs coexistent : les molécules de faible masse molaire (<1000 g/mol) aussi appelées "petites molécules" et les polymères. Les deux voies se sont développées en parallèle autant au niveau académique qu'industriel. L'approche "polymères conjugués" menée à ses débuts par Richard Friend à Cambridge, et celle des petites molécules développée par Karl Leo à Dresde, ont toutes deux abouti à la création d'entreprises aspirant à se faire une place dans le monde de l'électronique (Plastic Logic, Cambridge Display Technology et Eight Nineteen pour les polymères, Novaled et Heliatek pour les petites molécules).

Les avantages mis en avant pour se démarquer de l'électronique inorganique traditionnelle sont le bas coût de production des dispositifs, leur légèreté, une possible transparence du dispositif et la capacité des matériaux à être déposés sur des substrats souples. Ce dernier argument a notamment attiré toute l'attention des domaines concernés, en ouvrant de nouvelles voies d'intégration de l'électronique inimaginables auparavant. Des progrès restent à faire en termes de performances et de coûts pour concurrencer l'électronique traditionnelle, cependant les appareils incluant des composants organiques sont déjà disponibles (diodes électroluminescentes organiques, OLEDs) et sont amenés à se développer encore davantage d'ici la prochaine décennie.

Parmi les applications matures de l'électronique organique on compte donc principalement les OLEDs qui sont maintenant commercialisées à grande échelle dans des écrans de téléphone portable et dans des téléviseurs haut de gamme. Les transistors (OFETs) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV) en sont encore au stade du développement industriel. On peut citer par exemple les entreprises FlexEnable (<http://www.flexenable.com>) dans le domaine des transistors organiques et Armor (<http://www.beautiful-light.eu/fr/le-groupe-armor>) dans le domaine de l'OPV.

I. Les électrodes transparentes

Les composants optoélectroniques organiques comme les OLEDs ou les cellules OPV sont composés d'un empilement de couches entre deux électrodes. Une des deux électrodes se doit de présenter à la fois une bonne transparence afin de permettre à la lumière de sortir (pour les OLEDs) ou d'entrer (pour les cellules OPV) et une bonne conductivité afin d'injecter ou de collecter les charges. Jusqu'à aujourd'hui le type d'électrode le plus largement utilisé dans tous les dispositifs concernés est l'ITO (Indium Tin Oxide, ou oxyde d'indium dopé à l'étain). Cette électrode possède d'excellentes propriétés optoélectroniques et sa robustesse n'est plus à prouver. Cependant plusieurs inconvénients y sont également liés, justifiant la nécessité de remplacer ce matériau notamment pour le développement de l'électronique organique.

La présence d'électrodes transparentes dans des objets du quotidien grandit donc de jour en jour, nécessitant des matériaux adaptés et une production de couches transparentes et conductrices capables de répondre aux exigences des marchés demandeurs.

I.1.2. L'électrode d'ITO

Au fur et à mesure des évolutions de l'emploi de l'ITO des problèmes d'origines diverses ont surgi et ont alors poussé les communautés scientifique et technologique à se pencher sur des alternatives. Afin de mieux comprendre cet engouement pour de nouveaux types d'électrodes transparentes, l'élément indium présent dans l'ITO sera présenté dans un premier temps. Puis les procédés liés à l'électrode d'ITO couplés aux limitations de cette électrode (notamment sur substrat souple), montreront la nécessité de trouver des alternatives pour fabriquer les futurs modules OPV flexibles.

I.1.2.1. L'élément indium

L'indium est un élément chimique découvert en 1863 par deux Allemands à l'école des mines de Freiberg : Ferdinand Reich et Theodor Richter. Dans le but d'extraire du thallium d'un alliage métallique de zinc provenant d'une mine de la région, ils effectuèrent un examen spectroscopique à la suite d'une distillation et observèrent une raie bleue-indigo alors inconnue à l'époque [7]. Ils l'identifièrent comme la présence d'un nouvel élément, qu'ils nommèrent *Indium*, mot dérivant du latin *indicum* signifiant bleu, à cause de la couleur de la raie qui avait permis sa découverte. Après une revue des propriétés de cet élément, son procédé d'extraction ainsi que les conséquences géoéconomiques seront détaillés.

I.1.2.1.1. Historique de l'indium

Richter réussit à isoler ce métal mineur un an après sa découverte en 1864 grâce à divers travaux d'extraction [8] et un demi kilogramme du métal pur sera montré à l'exposition universelle de Paris en 1867. Relativement mou à température ambiante (sa température de fusion n'est que de 156°C), il présente un aspect gris clair comme illustré en Figure I.8. S'en suivra une période de « calme avant la tempête » durant plus de 70 ans où aucun intérêt à grande échelle n'avait encore été attribué à l'indium. Ce n'est qu'à l'avènement de la Seconde Guerre Mondiale que ce matériau

I. Les électrodes transparentes

est vraiment sorti des laboratoires pour être mis en application, notamment dans l'aviation militaire. D'autres recherches ont toutefois été menées en parallèle, permettant la production d'indium en quantités de plus en plus importantes [9], puis son entrée dans le milieu des semi-conducteurs va s'effectuer en 1952 en tant que composant dans des transistors. Concernant les cellules photovoltaïques l'élément indium a été intégré à la couche absorbante des empilements de type CIGS (cuivre, indium, gallium et sélénium voir section III.1.1) à partir de la fin des années 1960 [10]. Au départ l'indium se trouve uniquement sous forme d'alliage métallique (souvent dans les blendes de sulphate de zinc, ZnS), d'où sa forme oxydée In_2O_3 peut ensuite être extraite. De cette dernière vont également découler des applications de semi-conducteurs, notamment comme élément résistif de type n dans les circuits intégrés. Or si cette forme est combinée à l'oxyde d'étain SnO_2 il en ressortira un matériau pouvant former un film conducteur mais aussi transparent dans le visible : l'ITO [11]. Une telle propriété, combinée au développement des écrans à cristaux liquides (LCD, Liquid Crystal Display) dans le courant des années 1980, a alors discrètement propulsé l'ITO dans la vie quotidienne jusqu'à l'omniprésence actuelle des écrans dans lesquels il est immanquablement intégré. Depuis 1992, cette application est celle qui consomme la plus grosse part de la production mondiale d'indium. De plus l'alliage ternaire d'oxyde d'indium dopé à l'étain est constitué d'environ 90% d'oxyde d'indium pour 10% d'oxyde d'étain. Ceci induit une contribution non négligeable d'indium et les conséquences engendrées seront décrites plus loin dans la partie I.1.2.1.3. Avant cela, les procédés d'extraction et de récupération de l'indium vont être cités.



Figure I.8. Photographie d'un lingot d'indium (source : www.livescience.com)

1.1.2.1.2. Extraction et recyclage de l'indium

L'implication de l'indium dans cette électrode transparente d'ITO n'est pas l'unique raison des recherches pour d'autres matériaux alternatifs. En effet tous les procédés concernés, de l'extraction de l'indium à son dépôt en couche mince d'oxyde dopé à l'étain, sont très coûteux d'un point de vue énergétique et environnemental. Comme mentionné précédemment, l'indium est un métal mineur qui ne se trouve pas sous forme pure à l'état naturel. Il doit être extrait en tant que sous-produit du raffinage de blendes provenant de certains minerais, en particulier le zinc, le cuivre et l'étain. Or le rendement reste assez faible, puisque sur une tonne de minerai de zinc, seuls 28 g d'indium seront récupérés [12]. La technique de lixiviation est employée pour obtenir ce métal, en mélangeant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique aux fumées et autres résidus du raffinage. Plusieurs étapes sont nécessaires selon la pureté attendue, et étant donné le très faible pourcentage d'indium extrait on peut facilement imaginer la quantité monumentale de solution acide requise pour réaliser cette opération. Une pollution du sol et de l'air peuvent alors avoir lieu, et perdurer sur

I. Les électrodes transparentes

plusieurs décennies comme le montre l'étude de Waterlot et al sur l'environnement d'anciennes fonderies dans le nord de la France [13]. D'autre part, le recyclage des écrans LCD contenant l'ITO permet également la récupération de matières premières [14] et une thèse financée par l'ADEME y a même été consacrée [15]. Ce recyclage a récemment été étendu aux téléphones portables utilisant le même type d'écrans LCD, afin d'augmenter la quantité d'indium réutilisable [16]. Par ailleurs les panneaux photovoltaïques de CIGS qui utilisent l'élément indium ont leur propre cycle de récupération, avec des coûts plus élevés que l'extraction des matières pour le moment [17]. Cependant les procédés restent proches de ceux pour l'obtention de l'indium initial, les rendements varient d'une technique à l'autre et il faut compter environ 12 semaines entre le moment de la collecte des « déchets » et l'élaboration de l'indium secondaire ce qui est susceptible d'entraîner des conséquences économiques considérables sur la chaîne de livraison. Et cela vient s'ajouter aux autres aspects économiques concernés par l'élément indium.

I.1.2.1.3. Ressources et coût de l'indium

L'indium est un métal dont l'abondance dans la croûte terrestre est assez faible : environ 0,05 ppm [18]. Puisqu'il arrive en sous-produit de raffinage, son approvisionnement dépendra tout d'abord de l'exploitation des matières minières premières, qui sont représentées avec leurs sous-produits respectifs en Figure I.9 [19].

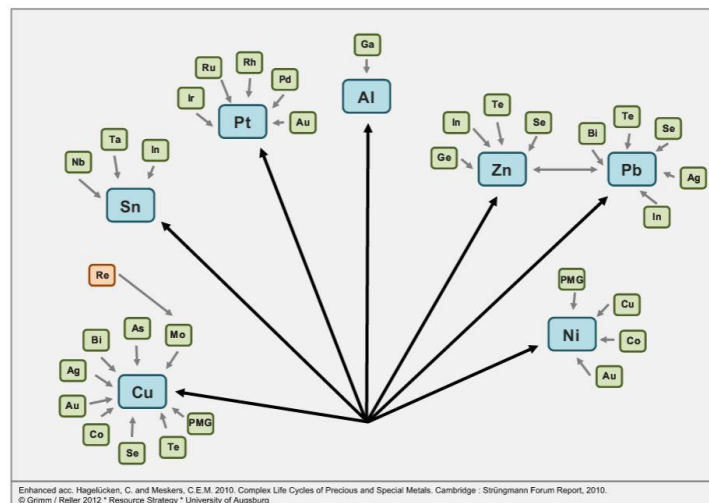


Figure I.9. Sous-produits générés par les principaux métaux exploités au niveau mondial [19]

Les mines d'où il peut être extrait sont notamment présentes en Asie, au Canada, en Belgique et en France. Comme indiqué sur la Figure I.10, la production d'indium brut a plus que doublée entre 2003 et 2013 [20], principalement dû à l'essor des téléphones portables, ordinateurs personnels et autres écrans utilisant la technologie LCD.

I. Les électrodes transparentes

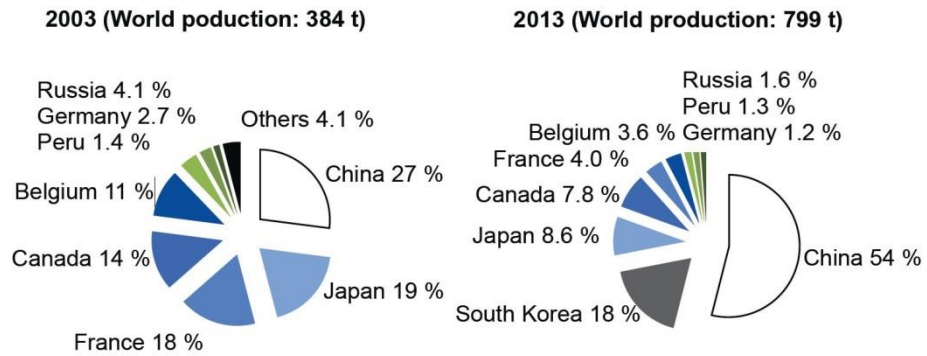


Figure I.10. Evolution de la production mondiale d'indium entre 2003 et 2013 [20]

Les deux pays à avoir particulièrement accru leur activité au cours de la dernière décennie sont la Chine et la Corée du Sud, pour des raisons différentes. D'une part la Chine possède une grande partie des réserves mondiales d'indium, sans que des chiffres exacts soient vraiment avancés car trop sujets à fluctuations [21]. Depuis l'ouverture économique de la Chine sur le reste du monde en 2001 (intégration dans l'Organisation Mondiale du Commerce), les entreprises nationales se sont vite implantées sur le marché grâce à leur impressionnante capacité de production. Or avec un tel engouement pour les affichages LCD qui ne peuvent pas encore se passer d'indium, couplé à la localisation des mines contenant ce dernier, les revendeurs chinois n'ont pas hésité à faire monter les prix. Ce phénomène est illustré en Figure I.11 où l'on peut noter l'augmentation drastique du cours de l'indium, notamment entre 2002 et 2006 [20]. D'autre part la Corée du Sud abrite la plupart des entreprises de fabrication d'écrans plats et de smartphones, et étant donné la dépendance de ces dispositifs à l'indium il semble logique de vouloir s'approvisionner sur son propre territoire dans la mesure du possible. Dans un contexte géopolitique complexe et souvent tendu en Asie du Sud-Est, la volonté de s'affranchir d'une trop forte sujétion à des fournisseurs d'une telle matière première est donc de mise d'après l'examen des risques liés à chaque pays [22].

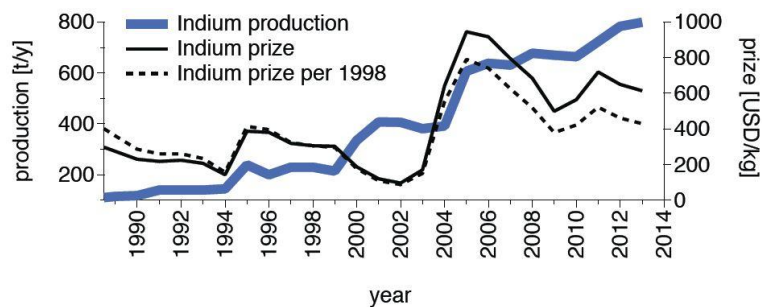


Figure I.11. Evolution du prix de l'indium de 1990 à 2014 (la ligne continue correspond au prix absolu tandis que la ligne en pointillés se réfère au prix normalisé par rapport à celui de 1998) [20]

I. Les électrodes transparentes

Bien que l'élément indium présente de grandes opportunités, il implique également des contraintes non négligeables. Sa présence dans les électrodes transparentes d'ITO est indispensable toutefois à un prix qui risque de devenir trop élevé pour que les marchés puissent suivre. Les propriétés de cette électrode vont maintenant être énoncées.

I.1.2.2. Les films d'ITO

L'ITO est un alliage ternaire d'oxyde d'indium dopé à l'étain et est constitué d'environ 90% d'oxyde d'indium pour 10% d'oxyde d'étain. C'est actuellement le matériau de référence dans le secteur des électrodes transparentes en raison de ses propriétés remarquables. Il possède une très bonne conductivité avec une résistance surfacique de l'ordre de $10 \Omega/\square$ et une excellente transmittance dans le visible (>90%). Cependant il présente également quelques limitations qui seront exposées après avoir présenté son procédé de fabrication sous forme de film mince.

I.1.2.2.1. Dépôt d'ITO en couche mince par pulvérisation cathodique

Au niveau industriel la méthode la plus répandue pour réaliser des films d'ITO est le dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering en anglais) dont le principe est illustré en Figure I.12. La pulvérisation cathodique consiste à appliquer une différence de potentiel entre une cible contenant les matières premières à déposer et le substrat. Un plasma gazeux (le plus souvent d'argon) est alors créé dans le réacteur et atomes d'argon vont entrer en collision avec la cible qui joue le rôle de cathode. Cela aura pour conséquence de pulvériser les atomes de la cible vers le substrat receveur, formant ainsi une couche mince à la stœchiométrie régie par celle des éléments de la cible mais aussi par la possible présence d'un gaz tel que l'oxygène en plus du gaz porteur du plasma. Généralement les modes de décharge plasma utilisés sont le RF (Radio Frequency) ou le DC (Direct Current) [23]. Cette technologie fonctionnant sous vide secondaire rend la fabrication de couches minces d'ITO coûteuse en énergie et difficilement compatible avec la technologie roll-to-roll qui permet de réaliser des dispositifs électroniques organiques sur une ligne de production à cadence rapide, sur un substrat flexible et à pression atmosphérique [24]. De plus, après dépôt, la couche d'ITO doit être recuite à des températures d'environ $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est difficilement adaptable aux substrats polymères de type polytéréphtalate d'éthylène (PET) [25]. Des procédés à température ambiante ont été développés [26] avec toutefois des difficultés à reproduire les performances des films sur verre lors du passage au plastique. Par ailleurs, le dépôt de l'ITO par pulvérisation cathodique sur la couche active est problématique à moins que celle-ci ne soit protégée par une couche appropriée [27].

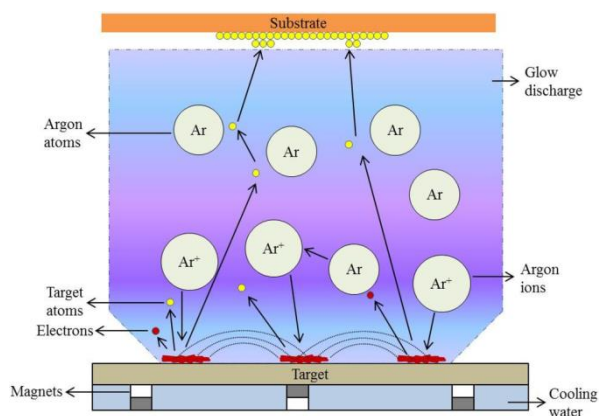


Figure I.12. Schéma du principe de dépôt par pulvérisation cathodique [28]

I.1.2.2.2. Limites de l'indium

Avec cette méthode de pulvérisation cathodique 85% de la quantité d'ITO pulvérisé se dépose sur les parois de l'enceinte au cours du procédé. Un recyclage de cet ITO perdu peut cependant être effectué afin de limiter les pertes [29], [21]. Enfin la lenteur de la vitesse de déplacement du substrat lors du dépôt, qui est d'environ 10 mm/s et doit rester suffisamment basse pour conférer à l'électrode des propriétés optoélectroniques décentes, rend la pulvérisation encore plus limitante [30].

Par ailleurs, l'ITO en tant que couche mince est une céramique et sa structure peut donc mener à un comportement cassant. Cette propriété s'avère problématique lors d'une utilisation sur des supports souples, dans la mesure où trop de déformations conduisent à une fracture de l'électrode réduisant drastiquement ses propriétés conductrices [31]. C'est ce qui est constaté lors de tests de traction sur des substrats comprenant une électrode transparente : la conductivité de l'ITO diminue tandis que ses potentiels remplaçants conservent durablement leur propriété conductrice [32].

En prenant en compte toutes ces limitations, il a été estimé que le substrat transparent et conducteur d'ITO représente près d'un quart de l'investissement total dans la chaîne de fabrication de modules OPV [33] voire plus selon les estimations [34]. Les recherches actuelles sur les alternatives à l'ITO dans le domaine de l'électronique "bas coût" sont donc en plein développement.

Etant données les problématiques liées à la pulvérisation cathodique d'autres techniques alternatives ont été développées afin de s'affranchir du vide et des « hautes températures » en passant à un dépôt en voie liquide. Pour ce faire deux voies principales sont investiguées : le sol-gel [35] et les nanoparticules d'ITO [36]. Seulement les températures de recuit à appliquer pour atteindre des performances proches de celles obtenues par pulvérisation cathodique dépassent les 400°C. Donc en plus des problèmes d'approvisionnement de l'indium peu de solutions ont finalement été trouvées pour adapter l'ITO à la fabrication de dispositifs d'électronique organique à l'échelle industrielle.

Tous ces arguments d'ordre économique et pratique mettent l'électrode d'ITO en péril : malgré les nombreux efforts fournis il semble évident qu'elle ne sera pas adaptée dans le futur au développement des modules OPV flexibles. Les alternatives envisagées sont multiples avec des avantages et inconvénients pour chacune d'entre elles [37]. Afin de ne pas sortir du cadre de l'électronique organique, les futurs potentiels remplaçants de l'ITO qui seront présentés ont tous en commun d'être déposables en voie liquide à basse température et cela grâce à des techniques pouvant recouvrir de grandes surfaces.

I.1.3. Etat de l'art des alternatives à l'ITO

Plusieurs matériaux ont été investis ces quinze dernières années de par leur solubilité (ou du moins leur dispersabilité) dans des solvants qui leur permettent d'être déposés par voie liquide sans employer des températures dépassant les 100°C. Les principales attentes concernant les films formés sont une haute transparence autour de 90% de transmittance, une faible résistance carrée inférieure à 20 Ω/\square et une rugosité en surface en-dessous de 5 nm en RMS (Roots Mean Square, notion qui sera abordée dans la partie I.2.2.4), en plus de leur résistance aux contraintes mécaniques. Ils se trouveront divisés en trois catégories distinctes : les polymères conducteurs, les matériaux « carbonés » tels que les nanotubes de carbone et le graphène, et les nanostructures métalliques. Une comparaison purement qualitative sera menée dans cette section. Mais avant toute chose les alternatives à l'ITO déposées par « voie sèche » seront brièvement mentionnées afin de prendre connaissance des recherches menées dans ce domaine.

I.1.3.1. Alternatives à l'ITO déposés par voie sèche

Malgré les nombreux inconvénients qui viennent d'être énoncés à propos de l'ITO, cette électrode reste la référence absolue et elle a par conséquent inspiré d'autres structures transparentes-conductrices sous forme de couches minces déposées par voie sèche (pulvérisation ou évaporation). Deux types de films sont principalement répertoriés : les oxydes métalliques très semblables à l'ITO, et les tri-couches oxyde/métal/oxyde (ou diélectrique/métal/diélectrique).

I.1.3.1.1. Les oxydes transparents conducteurs

L'ITO fait partie de la famille des TCO (Transparent Conductive Oxides), qui comporte d'autres structures relativement similaires comme le FTO (Fluorine Tin Oxide, oxyde d'étain dopé fluor) ou l'AZO (Aluminum-doped Zinc Oxide, oxyde de zinc dopé à l'aluminium). Ces composés, des semi-conducteurs de type n pour la plupart [38], présentent des caractéristiques proches de celles de l'ITO mais présentent l'avantage de ne pas contenir d'indium. Cependant ils possèdent en général un rapport conductivité-transparence moindre et une rugosité en surface plus élevée [39]. Par ailleurs ils présentent en général une plus grande instabilité face à l'humidité lorsque les couches sont inférieures à 100 nm d'épaisseur. Là encore ils sont souvent déposés par pulvérisation, nécessitant l'utilisation du vide. Par souci de réduire les coûts et d'augmenter la productivité, des recherches pour passer à un dépôt par voie liquide sont également entreprises avec néanmoins le sempiternel problème de la température de recuit qui doit rester au-dessus de 250°C si l'on veut obtenir la bonne phase cristalline [40]. L'utilisation de telles couches sur substrat plastique ne peut donc pas être envisagée, les laissant au stade de potentiels remplaçants pour l'ITO sur substrat de verre. Néanmoins l'intégration de TCO sur substrat plastique a été envisagée via l'empilement de fines couches de TCO et de métaux.

I. Les électrodes transparentes

I.1.3.1.2. Les électrodes tri-couches de type oxyde/métal/oxyde

En combinant les propriétés des oxydes métalliques à celles de fines couches métalliques qui restent transparentes, des performances se rapprochant de l'ITO sont également possibles sur substrat flexible. Les électrodes tri-couches sont constituées typiquement d'un empilement oxyde/métal/oxyde avec des épaisseurs de l'ordre de 5 - 40 nm pour l'oxyde et 5 – 15 nm pour le métal [41]. Les procédés de dépôt sont la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide. Selon les matériaux en présence, la combinaison optimale est souvent approchée par simulation numérique puis vérifiée expérimentalement [42]. En outre ce type de couche peut être déposé par-dessus la couche active d'un empilement OPV sans l'endommager contrairement à une couche d'ITO déposée par pulvérisation [43]. Ces techniques ne seront pas détaillées davantage et nous nous intéresserons aux alternatives à l'ITO susceptibles d'être déposées par voie liquide.

I.1.3.2. Les polymères conducteurs

Bien qu'ils soient plutôt utilisés en tant qu'isolant électrique dans les applications quotidiennes, les polymères peuvent devenir conducteurs s'ils présentent la structure chimique adéquate. Cette découverte fut publiée en 1977 [6] et a jeté les bases de l'électronique organique comme précisé dans la section I.1.1.3. Ces polymères sont rendus conducteurs après un "dopage chimique", c'est-à-dire par une oxydation ou une réduction de la chaîne polymère. Quelques familles se distinguent dans les travaux effectués depuis les années 1980, en particulier celle des polythiophènes [44]. Parmi les composés disponibles, le polymère conducteur le plus emblématique de l'électronique organique est toujours le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS), dont la structure est montrée en Figure I.13. Le bloc PEDOT joue le rôle de polymère conjugué, dopé par le bloc PSS qui sert aussi d'agent solubilisant. Ce dopage s'opère sous forme d'une oxydation, qui a pour effet de conférer au PEDOT:PSS des propriétés de transport de trous. Facilement synthétisable par voie chimique à grande échelle, puis généralement dispersé dans l'eau à hauteur de 1-2% en masse, il est incorporé dans divers composants électroniques organiques en tant que couche de transport de trous [45]. Ce film possède généralement une rugosité surfacique suffisamment faible pour être considéré comme couche de planarisation, qui formera une interface très lisse avec la couche qui sera déposée par-dessus.

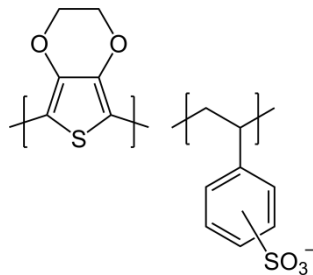


Figure I.13. Structure du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS)

I. Les électrodes transparentes

Plusieurs moyens ont été explorés pour augmenter la conductivité des films de PEDOT, notamment l'ajout de surfactants anioniques [46] ou de solvants à forte polarité, tels que le DMSO ou le méthanol [47] afin de se rapprocher des valeurs compatibles avec les applications visées.

Comparé à d'autres polymères conducteurs, le PEDOT:PSS a l'avantage de rester relativement transparent à conductivités comparables, d'où sa possible utilisation en tant qu'électrode transparente au-delà d'une simple couche de transport des trous [48]. Cependant plusieurs problèmes se posent, dont la conductivité qui reste en-deçà d'autres alternatives à transparence égale [49] mais aussi l'hygroscopie et l'acidité de ce matériau. En effet la présence du groupement PSS induit des interactions fortes avec l'eau, provenant essentiellement de l'humidité ambiante mais aussi des éventuels solvants des couches à déposer par-dessus [50]. De plus ce même groupement est négativement chargé et rend alors le milieu très acide qui, couplé à l'hygroscopie, laisse les films de PEDOT:PSS relativement instables pour une utilisation prolongée dans des modules OPV. La stabilité peut cependant être améliorée à l'aide d'additifs [51]. Par ailleurs il est également possible de former des couches composites avec ce polymère et des nanomatériaux à base de carbone ou de métaux [52]. La combinaison de trois matériaux différents est même envisageable [53] avec le greffage de nanoparticules d'or sur des nanotubes de carbone multi parois afin de créer un réseau en trois dimensions avant de l'insérer dans une matrice de PEDOT:PSS. Une modification chimique des nanomatériaux à associer avec le polymère a aussi été étudiée, toujours dans le but d'augmenter la conductivité et la robustesse de l'électrode transparente [54]. Toutes ces avancées font de l'électrode de PEDOT:PSS un potentiel remplaçant de l'ITO, bien qu'il faille plusieurs étapes de modifications avant d'atteindre des performances similaires.

D'autres nanomatériaux à base de carbone sont de plus en plus présents dans le domaine de l'électronique organique, en particulier les nanotubes de carbone et le graphène.

I.1.3.3. Les matériaux à base de carbone

I.1.3.3.1. Les nanotubes de carbone

Etudiés depuis le début des années 1990 [55], les nanotubes de carbone (NTC) ont inspiré une nouvelle base d'expérimentations dans divers domaines scientifiques [56], [57], [58]. On distingue deux types de nanotubes : les simple et multi-parois, qui sont représentés en Figure I.14. Selon la chiralité autour de la paroi, ils peuvent posséder un comportement semi-conducteur ou métallique [59]. Leur application envisagée dans tant d'usages différents vient à la fois de leurs excellentes propriétés électriques, optiques et mécaniques. Malgré ces nombreux avantages, les NTC peinent encore à être présents dans des applications commercialisables en raison des impuretés présentes lors de leur fabrication ainsi que la large distribution de leurs dimensions [32].

I. Les électrodes transparentes

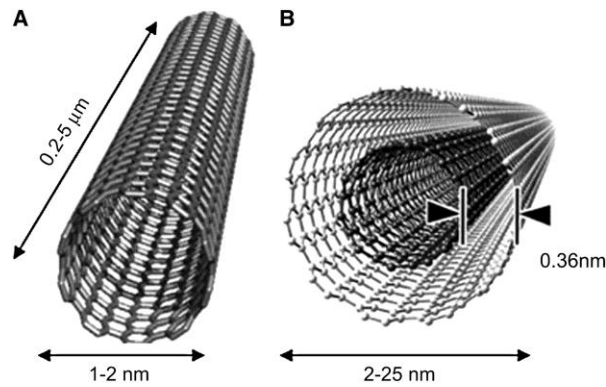


Figure I.14. Structure des nanotubes de carbone simple et multi parois [60]

Il existe trois techniques principales pour générer de tels systèmes anisotropes en une seule dimension : la décharge par arc électrique sur le graphite (utilisant des températures qui vont au-delà de 1700°C), l'ablation laser du graphite et le dépôt chimique en phase vapeur par décomposition catalytique d'hydrocarbures. Hormis les catalyseurs métalliques nécessaires à la croissance des NTC, les matières premières employées sont disponibles en abondance et à bas prix comparé au coût énergétique des techniques de fabrication [61]. En effet il suffit d'une source de graphite ou des solvants carbonés pour réaliser leur transformation en NTC. Une fois synthétisés, les NTC, qui sont de nature hydrophobe, doivent être dispersés afin de créer des encres utilisables pour le dépôt par voie liquide. Pour ce faire un surfactant est souvent utilisé, ou la fonctionnalisation des NTC peut avoir lieu pour les introduire dans un milieu aqueux [62]. Après l'optimisation de son dépôt, la couche de NTC a été identifiée en tant qu'électrode transparente dans un premier temps [63] avant d'être incorporée dans un empilement de cellule OPV [64].

Dans une électrode transparente constituée de NTC, étant donnée la structure de ce matériau, la conduction des charges est soumise au régime de la percolation. Cela implique qu'il faut un minimum de NTC en contact avec leurs voisins proches afin d'assurer une continuité électrique. Or leur arrangement va directement influencer sur la transparence du film : le seuil de percolation doit être atteint avec le minimum de matière pour garder un rapport conductivité/transparence le plus élevé possible. De même que le PEDOT:PSS, ce matériau est plutôt un transporteur de trous et doit idéalement être dopé dans le but d'améliorer les performances de l'électrode ainsi que le comportement hydrophile de la surface [65]. Ces modifications nécessaires ainsi que les inconvénients liés aux procédés de fabrication désavantagent les NTC pour des applications à court terme, en dépit de leur flexibilité optimale et de leur stabilité face à la corrosion [20].

I.1.3.3.2. Le graphène

Malgré ses inconvénients, la technologie basée sur les NTC reste toujours plus mature que celle de sa forme « déroulée » qu'est le graphène, dont la structure est montrée en Figure I.15. Provenant directement du graphite puisqu'il consiste en un plan monoatomique de l'empilement, les chercheurs qui l'ont isolé en 2004 [66] se sont vus attribuer le prix Nobel de physique en 2010. Sa structure unique lui confère également des propriétés électriques, mécaniques et thermiques exceptionnelles ainsi qu'un comportement hydrophobe. Or, en plus d'être peu aisé à produire en grande quantité avec un bon rendement, le graphène est surtout peu enclin à rester en feuillets individuels, forme qui assure pourtant la plupart de ses caractéristiques. L'approche la plus classique pour récupérer ces feuillets à partir du graphite est appelée « top-down », par laquelle une exfoliation du graphite conduit à l'isolation couche par couche du composé. Dans le souci d'obtenir une dispersion de graphène utilisable pour la fabrication d'une électrode transparente, l'étape d'exfoliation est facilitée par l'oxydation du graphite au préalable [67]. Cette oxydation a pour effet d'augmenter l'espace entre les feuillets de graphène dans leur assemblage graphitique, avant d'assurer leur séparation grâce à une répulsion électrostatique lorsqu'ils se trouvent en solution. Cette forme oxydée représente donc la forme du graphène la plus manipulable. Une fois déposé, l'oxyde de graphène devra encore être réduit afin de retrouver toutes les propriétés du graphène originel (la version oxydée est intrinsèquement isolante) [65].

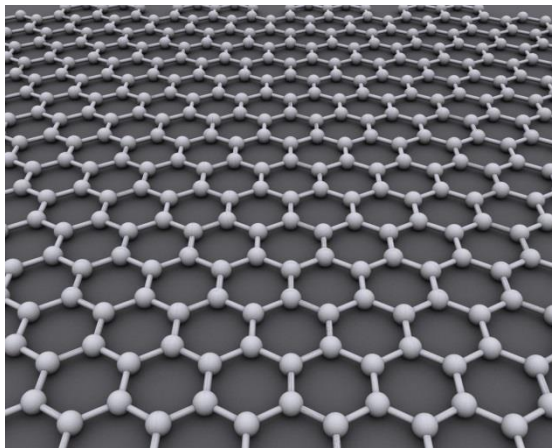


Figure I.15. Structure du graphène (source : www.wikipedia.com)

La production de graphène à l'échelle industrielle est bien active depuis 2009 [68], toutefois le manque de reproductibilité des propriétés optoélectroniques des films ne permet pas encore de l'inclure dans des procédés commerciaux [69]. Un des derniers développements en date concerne la production directe de motifs d'oxyde de graphène par filtration sur une membrane de nitrocellulose où se trouve le motif désiré [70]. Adaptable à une ligne de production roll-to-roll, cette technologie est également versatile grâce à l'impression de motifs dédiés à l'application visée avec une résolution de 50 μm [71]. Là encore, une réduction reste nécessaire avant l'utilisation de l'électrode finale ce qui implique une autre étape d'optimisation.

I. Les électrodes transparentes

Bien qu'ils présentent des propriétés particulièrement intéressantes et une ressource quasi-infinie de matière première, les matériaux « carbonés » ne semblent pas encore prêts à se retrouver sur une ligne de production de modules OPV. Ces deux types de nanostructures ont par ailleurs été combinés avec des composés métalliques afin de bénéficier des avantages de chacun [72], [73]. Enfin le graphène a récemment montré une nouvelle facette en faisant fonctionner des cellules solaires de type Grätzel (voir section III.1.1) sous temps pluvieux. Agissant en tant qu'électrode transparente, un pseudo-condensateur se forme à l'interface entre le graphène et les gouttes de pluie et agit alors également sur le courant et la tension produits [74].

I.1.3.4. Les métaux

Les métaux en général sont connus pour être parmi les matériaux les plus électriquement conducteurs, ce qui leur attribue par la même occasion un aspect très réfléchissant à la lumière du visible à cause de leur forte densité d'électrons libres. Grâce à la manipulation rendue possible de la matière à l'échelle nanométrique, des recherches ont été entreprises pour obtenir des films transparents à base de métaux qui conserveraient alors leur conductivité. Il existe trois voies principales d'utilisation de composés métalliques pour former une électrode transparente :

- la formation d'une grille métallique de dimensions optimisées afin de laisser passer les photons tout en permettant le transport des électrons,
- le dépôt de couches métalliques inférieures à 15 nm d'épaisseur,
- le dépôt de fines couches de nanoparticules ou de nanofils métalliques (nanowires ou NWs).

Le second procédé ne pouvant être réalisé par voie liquide, il ne sera pas détaillé ici et a déjà été mentionné dans la section I.1.3.1.

I.1.3.4.1. Les électrodes grilles

L'idée principale d'un réseau en forme de grille réside dans la possibilité de conserver la conductivité du métal, tout en assurant une bonne transparence entre les pistes conductrices de la grille. Un compromis reste à trouver, entre l'épaisseur du métal et les dimensions de la grille (largeur et espacement entre fibres, selon qu'elles sont arrangées en nid d'abeille ou en lignes droites). Cela a mené à de vastes travaux de simulation numérique [75], [76], bien plus que pour les autres remplaçants potentiels de l'ITO (en voie liquide) car le système à étudier est relativement simple à modéliser. En outre cette électrode possède une rugosité équivalente à la hauteur des pistes, qui doit atteindre plusieurs dizaines de nanomètres afin de conserver une résistance carrée acceptable. Cela représente un handicap non négligeable lors de l'intégration d'un tel réseau dans un empilement de cellule OPV, d'où l'ajout fréquent d'une couche continue de PEDOT:PSS afin de pallier cette texturation de surface [77].

Au début du développement de ce type d'électrode transparente, les méthodes de dépôt employées étaient lourdes d'un point de vue énergétique avec par exemple l'évaporation du métal à travers des billes colloïdales [78]. Les entreprises de transfert de technologie s'appuient toujours sur de l'évaporation, tout en allégeant le reste du procédé dans le but de rester compétitives (Rolith avec

I. Les électrodes transparentes

la technologie RML, Rolling Mask Lithography, ou PolyIC avec leur substrat transparent et conducteur PolyTC). D'autre part, des techniques par voie liquide ont été mises en œuvre, en particulier par le groupe du professeur Frederick Krebs à l'Université Technique du Danemark (DTU) à Copenhague [79]. C'est notamment le cas de la sérigraphie qui permet l'impression de couches directement à travers une grille [80] ainsi que des procédés tels que la flexographie ou le jet d'encre, également conformes à la production à grande échelle [81]. Leur réalisation récente la plus aboutie, puisque disponible à la vente, est l'électrode Flexrode (<http://infinitypv.com/infinitypro/materials/flexrode>), qui combine le PEDOT:PSS, l'oxyde de zinc (ZnO) et une grille d'argent [82]. Dans tous les cas, plusieurs problèmes se posent : il est quasiment impossible de réaliser l'électrode en une seule étape et les coûts prévus restent trop élevés pour le moment.

Une approche plus chimique de nanostructures métalliques est aussi présente dans la course aux alternatives à l'ITO, avec les nanoparticules et les nanofils à base d'argent, de cuivre ou encore d'or.

I.1.3.4.2. Les nanoparticules et nanofils

Les nanoparticules d'or sont utilisées depuis l'ère Romaine, où l'on pouvait les retrouver dans des objets céramiques ou pour teinter des vitres grâce aux couleurs très intrigantes qu'elles produisent. Ce n'est qu'après les études de Mie au début du 20^{ème} siècle que le rôle de leur taille sur la couleur générée a été mis en évidence [83]. Etant donné leur forme sphérique et leur taille, les nanoparticules de métal ne peuvent agir seules en tant que réseau conducteur d'électricité qui resterait transparent à la lumière du visible. En revanche lorsqu'elles sont assemblées d'une certaine manière ou associées à d'autres composés (comme mentionné dans la partie I.1.3.2 sur les polymères conducteurs) l'ensemble est susceptible de montrer des performances intéressantes. Par exemple pour l'impression des grilles métalliques mentionnées auparavant, l'encre est à base de nanoparticules métalliques [81]. Leur assemblage peut également être forcé par l'effet « tache de café » via l'impression jet d'encre afin de générer un film transparent d'anneaux d'argent interconnectés [84]. Un exemple d'électrode transparente déjà commercialisée et basée sur l'assemblage de nanoparticules métalliques est la "SANTE Technology" par Cima Nanotech, préparée à partir d'une émulsion volatile qui vient former un réseau de lignes d'argent sur le substrat (www.cimananotech.com/en/sante-technology/).

Enfin une méthode transférable à moyenne voire grande échelle consiste à réaliser une grille en métal très fine comportant le motif à réaliser qui serait placée sur le substrat receveur, et sur laquelle on dépose une goutte de dispersion de nanoparticules d'argent. Cette dernière va alors s'étaler le long de la grille et les nanoparticules seront séchées par exposition à des vapeurs d'acide chlorhydrique [85]. Une telle étape reste toutefois peu souhaitable à grande échelle en raison de la toxicité des vapeurs impliquées.

Cependant la plupart des applications d'électrode transparente à base de nanoparticules restent cantonnées à l'état de recherche de laboratoire, tandis que celles à base de NWs métalliques se sont développées bien plus rapidement.

En effet leur synthèse relativement accessible, couplée aux techniques de dépôt disponibles très variées, ont permis aux NWs métalliques de se faire une place de choix dans la liste des potentiels remplaçants de l'ITO sur le long terme. Tout comme les nanoparticules, ils peuvent être formés à partir de divers métaux ce qui va influencer sur le coût de leur synthèse mais aussi sur les

I. Les électrodes transparentes

propriétés de l'électrode [86]. Dans un premier temps ils ont été investis pour des études ferromagnétiques, avec des procédés de fabrication électrochimiques [87].

Les nanofils les plus étudiés jusqu'à présent sont ceux d'argent, déjà présents dans des applications commercialisées (notamment via l'entreprise américaine Cambrios) et dont les propriétés seront détaillées dans la partie suivante 1.2.1. Selon le compromis conductivité/transmittance cette électrode est la plus proche de l'ITO comparée aux autres alternatives en voie liquide [30]. De plus leur rapport d'aspect, représentant le ratio entre longueur et diamètre des NWs, est suffisamment important (> 100) pour rendre l'électrode flexible tout en assurant de bonnes performances [88] et cela même pour une cellule OPV en opération et soumise à des contraintes mécaniques [89].

Concernant les métaux utilisés dans les électrodes transparentes de nanofils, le cuivre talonne l'argent, l'aspect économique étant le premier argument de poids vues les prévisions sur les marchés des métaux [90], et il est même pressenti pour remplacer l'argent à terme dans le PV inorganique [91]. Cependant son implantation dans le spectre des électrodes transparentes reste compromise par les problèmes de rapport d'aspect lors de la synthèse des NWs ainsi que la nécessité de les protéger d'une oxydation non souhaitée car préjudiciable à la conductivité du film [30].

Par ailleurs la géométrie des nanofils associée au rapport d'aspect est responsable d'un effet parfois indésirable, appelé « haze » en anglais et correspondant à l'aspect laiteux des films de nanofils. Ce phénomène s'amplifie avec l'augmentation du diamètre des nanofils [92] et peut influencer sur les performances des cellules OPV. La diffusion de la lumière incidente est en effet assurée par le réseau de nanofils, qui ne transmet pas les photons uniquement de manière spéculaire, la direction du flux lumineux étant modifiée après le passage par la couche de nanofils. Néanmoins ce sont essentiellement les applications pour l'affichage qui se retrouvent désavantagées à cause de l'aspect visuel, d'où la recherche de solutions afin de compenser ce handicap tout en gardant les avantages d'une telle électrode [93]. Pour quantifier la part de lumière diffusée à travers le réseau de nanofils il existe une formule très simple à appliquer :

$$\text{Haze} = 100 \cdot \frac{\text{Part de lumière diffusée}}{\text{Part de lumière diffusée} + \text{part de lumière non diffusée}} \quad (1.2)$$

La part de lumière diffusée est mesurée à l'aide d'une sphère d'intégration comme illustré sur la Figure I.16, et correspond à la relation suivante :

$$\text{Haze (\%)} = \frac{T_2}{T_4} - \frac{T_1}{T_3} \quad (1.3)$$

où T_2 représente la lumière diffusée, T_4 la lumière transmise totale et T_1 et T_3 les corrections liées au montage. Cette contribution est donc à prendre en compte lors de la réalisation de dispositifs optoélectroniques car elle peut augmenter le nombre de photons pouvant être diffusés vers la couche absorbante.

I. Les électrodes transparentes

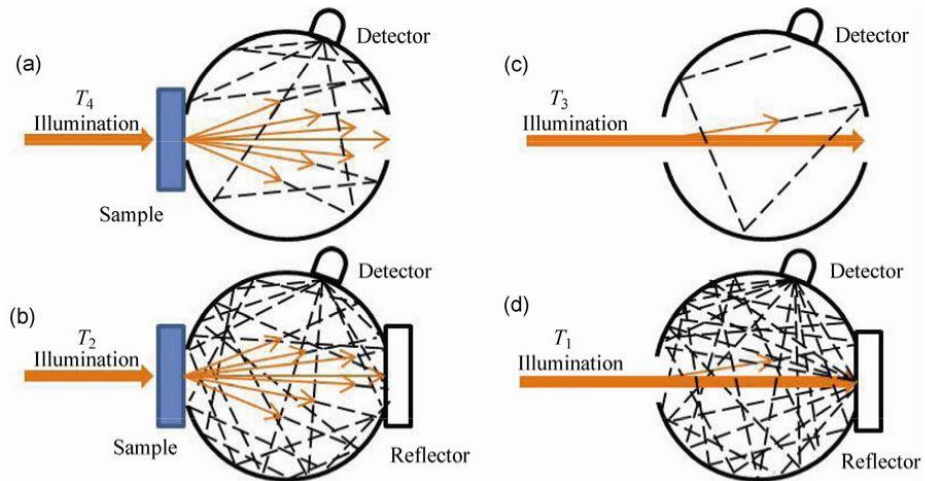


Figure I.16. Mesure du « haze » : (a) lumière diffusée totale, (b) lumière transmise totale, (c) et (d) correspondent à la calibration du montage [92]

Tout comme les NTC, la conductivité de la couche est assurée par le seuil de percolation des nanofils comme illustré en Figure I.17 où l'on peut voir des joints de grains dus à la superposition d'au moins deux Ag NWs. La résistivité de l'électrode est dominée par celle des joints de grain. Celle-ci peut être significativement réduite en réalisant un frittage des Ag NWs. A cet effet, une technique efficace consiste à soumettre le réseau de Ag NWs à un flux lumineux intense, ce qui conduit à la soudure des points de superposition des Ag NWs par effet plasmon. Il en résulte une réduction de la résistance en ces points et une amélioration de la rugosité en surface [94]. Ces défauts semblent être un des seuls aspects des Ag NWs qui les différencient de l'argent massif au niveau de la conductivité électrique. Des mesures du coefficient de température de la résistivité électrique des Ag NWs ont ainsi montré qu'il est du même ordre de grandeur que celui de l'argent massif [95].

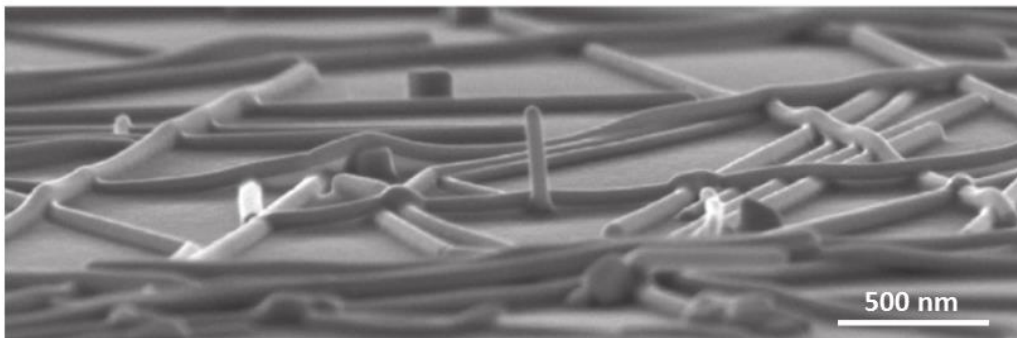


Figure I.17. Image MEB d'un réseau de Ag NWs traité par illumination lumineuse afin de diminuer les résistances de joints de grains [94]

Il est par ailleurs possible de réaliser le même type de film avec des nanofils « poreux » : le réseau est tout d'abord créé par la technique d'électrospinning avec le dépôt d'une fibre de polymère puis le métal est évaporé en surface [96]. Après avoir dissout le polymère par le solvant adéquat, il reste un réseau interpénétré de nanocylindres visible sur la Figure I.18. Le procédé inverse

I. Les électrodes transparentes

a également été étudié, en évaporant une couche de cuivre qui est ensuite recouverte de fibres polymères générées par électrospinning. Un réseau de nanofibres de cuivre se trouve alors sur le substrat après divers traitements et ce film a montré de bonnes performances optoélectroniques ainsi que de résistance mécanique [97]. Là encore, cette méthode est peu envisageable à plus grande échelle et l'utilisation du vide pour réaliser l'évaporation reste un frein à son développement.

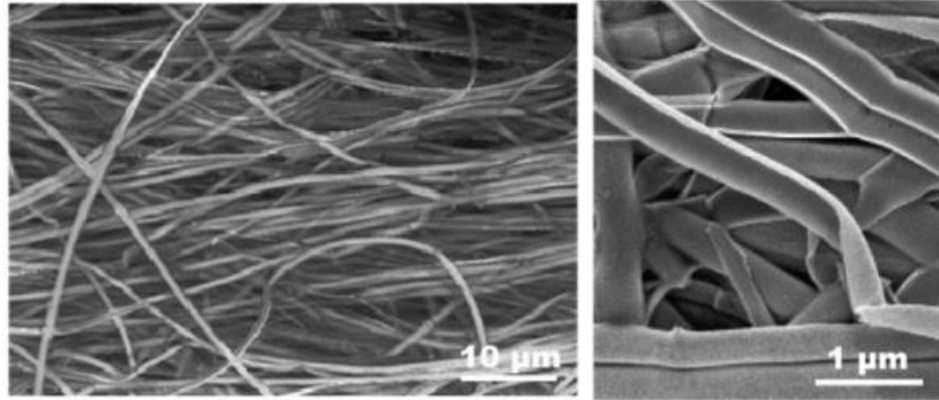


Figure I.18. Images MEB de nanocylindres d'argent [96]

D'autre part la stabilité des électrodes de nanofils reste problématique. Cette stabilité commence à être étudiée, toutefois les données ne sont pas encore assez étendues dans le temps pour statuer de façon définitive. Il semblerait tout de même que lors d'une exposition prolongée à des conditions de température et d'humidité élevées, ou après avoir été soumise à un courant électrique continu générant de la chaleur dans le réseau de nanofils, la conductivité de l'électrode se dégrade [98]. Néanmoins les premières études de stabilité sur des modules OPV comprenant des Ag NWs en tant qu'électrode transparente laissent penser qu'ils n'ont pas une influence aussi néfaste sur la dégradation de l'empilement OPV [99]. Les nanostructures métalliques sont donc relativement prometteuses pour remplacer l'ITO, en particulier les Ag NWs comme cela va être décrit ci-après.

En conclusion, parmi les nombreuses possibilités offertes par d'intenses recherches sur les remplaçants de l'ITO, un compromis doit être trouvé afin de désigner un successeur fiable et robuste sur le long terme selon l'application visée. Pour le moment il n'existe pas un type d'électrode transparente universelle pour toutes les applications, ce qui explique les recherches intenses sur ce sujet depuis ces dix dernières années. Les composés présentés dans cette partie ont au moins tous en commun de pouvoir former une électrode transparente, flexible et potentiellement moins chère que l'ITO. Des composites qui combinent au moins deux types de matériaux distincts sont également prometteurs, afin de tirer profit de leurs avantages respectifs et de compenser leurs défauts. Un autre moyen de mettre en œuvre les bénéfices de matériaux différents est l'empilement de fines couches qui, avec un arrangement de cavité optique optimisé, présentent une transparence améliorée tout en conservant une conductivité satisfaisante. C'est le cas des électrodes de type oxyde-métal-oxyde [100], éventuellement déposables en voie liquide (bien qu'il n'y ait trop peu d'exemples pour l'instant) et ayant montré des performances très prometteuses [101]. Enfin pour se faire une idée plus précise des opportunités de chaque substitut potentiel de l'ITO, le Tableau I.1 confronte les différentes électrodes susceptibles de se retrouver dans les smartphones après 2030.

I. Les électrodes transparentes

Type d'électrode	Rapport transparence/conductivité	Rugosité	Uniformité	Coût de production prévu	Dépôt voie liquide	Compatibilité substrats plastiques	Influence sur les autres couches	Note totale
PEDOT:PSS	1	3	2	3	3	3	0	15
NTC	2	1	1	2	3	3	2	14
Graphène	1	2	2	1	2	3	2	13
Grille métallique	3	0	3	2	2	2	2	14
Ag Nws	3	1	1	3	3	3	2	16
ITO	3	2	3	0	0	0	3	11

Tableau I.1. Comparatif des alternatives à l'ITO en tant qu'électrode transparente sur substrat souple déposable en voie liquide (lecture de l'évaluation : 0 = mauvais, 1 = moyen, 2 = bon, 3 = très bon)

Références utilisées : [20], [88], [102]

I.2. L'électrode de nanofils d'argent

Dans la course aux remplaçants de l'ITO nous avons été amenés à choisir un des concurrents, préférentiellement celui en tête du classement afin d'assurer une base de départ solide pour le projet ISOCEL. Les Ag NWs joueront donc le rôle d'électrode transparente dans les cellules et les modules OPV sur substrat souple une fois leur technique de dépôt optimisée. Une revue de l'état de l'art sur ce matériau va tout d'abord permettre d'éclaircir les motivations d'un tel choix, et montrer la compatibilité des Ag NWs avec divers objectifs du projet tout en gardant leurs inconvénients à l'esprit. Puis les techniques de caractérisation des films qui serviront de contrôle dans la fabrication de l'électrode transparente seront décrites.

I.2.1. Etat de l'art des nanofils d'argent

Les Ag NWs ont reçu une attention grandissante dans la recherche depuis plusieurs années. Ce phénomène sera illustré à travers des données bibliographiques ainsi que les perspectives commerciales prévues à court et long terme. Ensuite viendront les détails de leur synthèse chimique, en particulier la méthode polyol adaptée à la fabrication de quantités industrielles. Les différentes techniques de dépôt applicables seront également décrites et comparées, toujours dans l'optique du procédé de fabrication des dispositifs OPV par voie liquide en grande surface et sur substrat souple. Un récapitulatif des forces et faiblesses de l'électrode de Ag NWs sera enfin dressé pour identifier les verrous à lever dans les travaux qui seront présentés par la suite.

I.2.1.1. Pourquoi les nanofils d'argent dans ce travail de thèse ?

Cités initialement dans les revues scientifiques à la fin des années 1990, les Ag NWs ont ensuite été intégrés dans des cellules OPV en tant que matériau pour électrode transparente. Ces travaux ont fait l'objet de publications pour la première fois en 2008 [103]. Les avantages mis en avant sont le dépôt par voie humide et à basse température, compatibles avec les substrats plastiques. De plus les performances des cellules fabriquées sur Ag NWs étaient déjà comparables à celles sur ITO, d'où un engouement soudain pour cette nouvelle nanostructure qui rejoint les rangs des NTC à la même époque [64]. A partir de ce moment-là, en pleine « crise de l'indium » (phénomène qui perdurera aussi longtemps que les chiffres à son propos varieront), les recherches se sont accélérées afin de proposer une alternative viable à l'ITO. A constamment se comparer aux autres potentiels remplaçants, les Ag NWs se sont justement démarqués grâce à un développement plus rapide. Bien que les NTC aient été présents depuis longtemps et que leur champ d'applications envisagées soit plus large, des limitations notamment dues aux procédés de fabrication ont ralenti leur fiabilité. Au contraire la synthèse des Ag NWs, qui sera détaillée dans le paragraphe suivant, avait déjà été étudiée en amont pour fournir une nanostructure aux dimensions bien définies et aisément reproductibles à grande échelle [104] avec des optimisations toujours en cours à l'heure actuelle [105].

I. Les électrodes transparentes

Une analyse des statistiques bibliographiques permet de mesurer la place des Ag NWs dans le monde bouillonnant des publications scientifiques sur les électrodes transparentes susceptibles de supplanter l'ITO. Toutes les données collectées proviennent de la base de données Scopus. En Figure I.20 est présenté le nombre de publications sur les Ag NWs par an depuis l'an 2000. La croissance peut être qualifiée d'exponentielle. L'évolution du nombre d'études concernant les Ag NWs en tant qu'électrode transparente depuis 2008 est montrée en Figure I.21, et leur implication dans le domaine OPV sur le graphe de la Figure I.22. Une comparaison est faite avec les autres alternatives proposées à l'ITO par voie liquide afin de mieux situer les Ag NWs. D'après ces graphiques, nul doute que l'engouement pour ce type d'électrode transparente ne fait que commencer. Par ailleurs il existe pas moins d'une dizaine de brevets déjà rendus publics à propos des électrodes transparentes comprenant des Ag NWs contre une vingtaine pour les NTC et seulement deux ou trois pour le PEDOT:PSS (source : www.worldwide.espacenet.com).

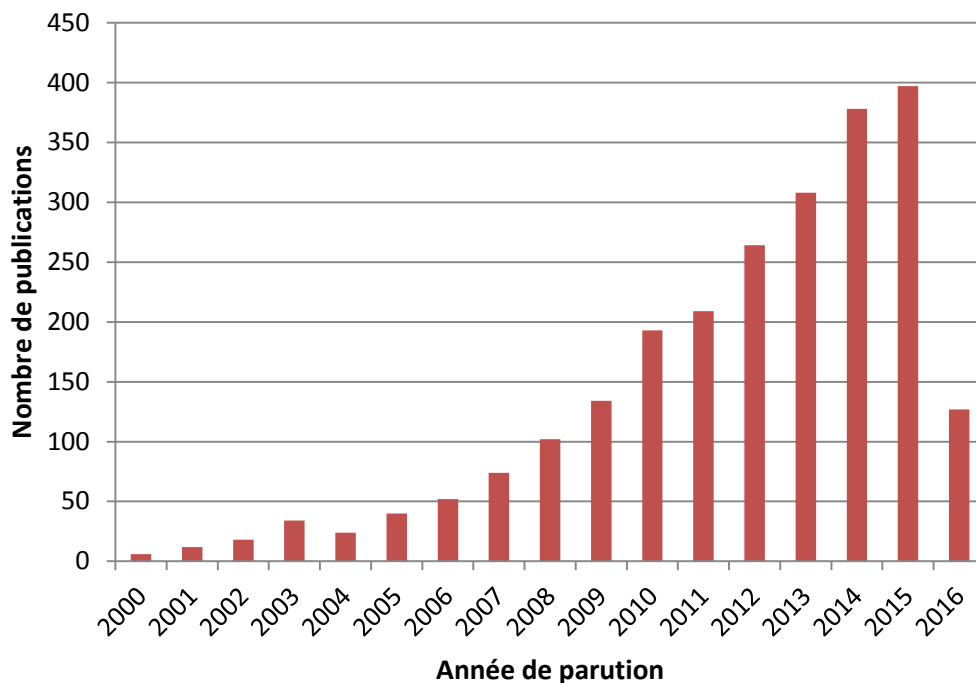


Figure I.20. Evolution du nombre de publications portant sur les nanofils d'argent en général depuis l'an 2000 (source : Scopus, mot clé : silver nanowire, données récoltées le 16/05/16)

I. Les électrodes transparentes

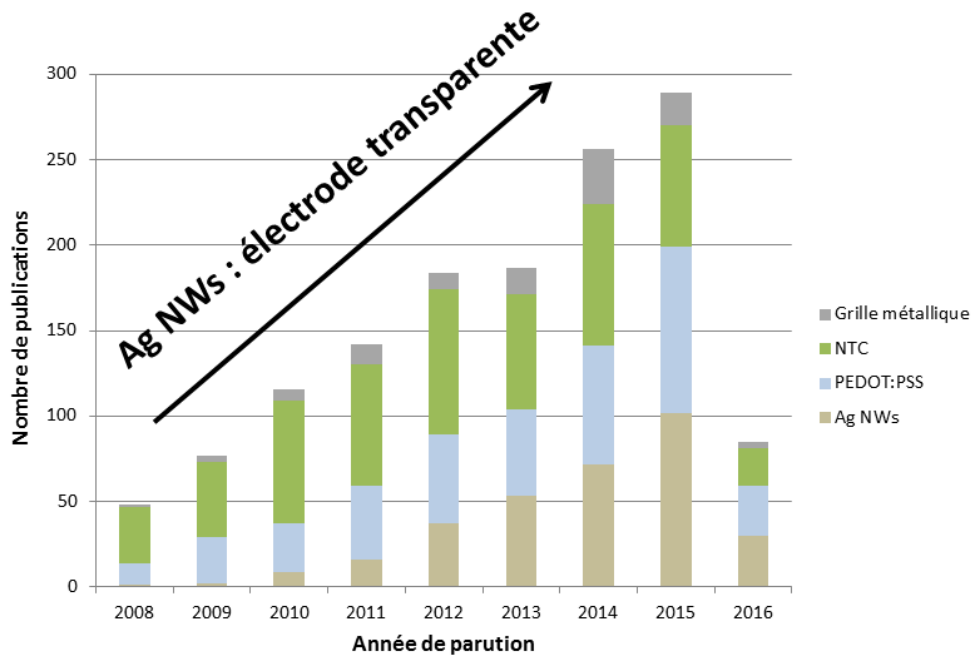


Figure I.21. Evolution du nombre de publications portant sur les nanofils d'argent en tant qu'électrode transparente depuis leur mise en forme en 2008, comparaison avec d'autres électrodes transparentes (source ; Scopus, mots clés : silver nanowires, PEDOT PSS, carbon nanotubes, metal grid + transparent electrode, données récoltées le 16/05/16)

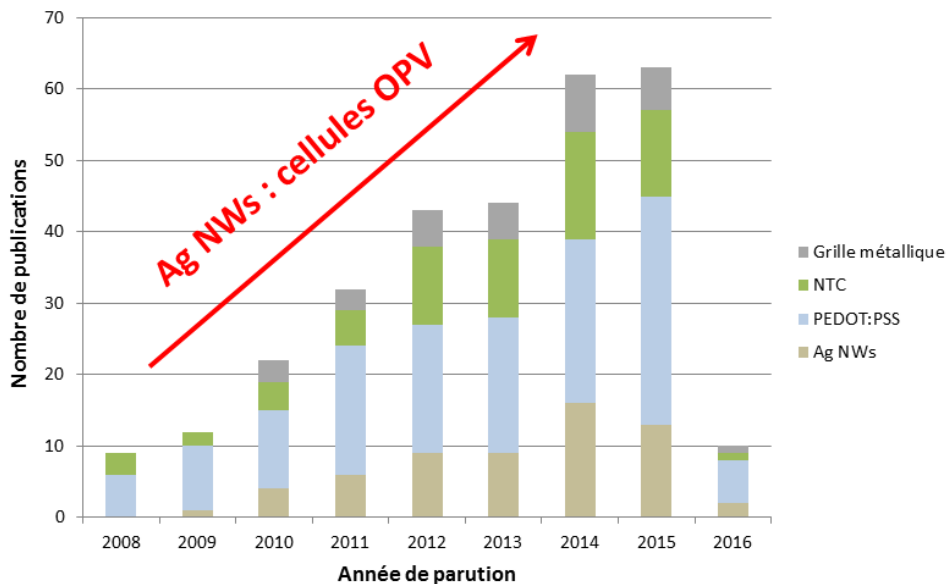


Figure I.22. Evolution du nombre de publications portant sur les nanofils d'argent en tant qu'électrode transparente dans les dispositifs photovoltaïques organiques depuis leur mise en forme en 2008, comparaison avec d'autres électrodes transparentes (source : Scopus, mots clés : silver nanowires, PEDOT PSS, carbon nanotubes, metal grid + transparent electrode + organic solar cell, données récoltées le 16/05/16)

I. Les électrodes transparentes

Les applications commerciales contenant déjà des Ag NWs concernent essentiellement les écrans, tactiles ou d'ordinateurs, pour le moment. L'entreprise Cambrios a par exemple intégré ses films conducteurs transparents dans les écrans tactiles de Lenovo et d'autres fournisseurs de matériel informatique. Quant à l'électronique organique, des partenariats avec Novaled (maintenant détenu par Samsung) pour les OLED ou encore Heliatek pour l'OPV ont été mis en place. Il est difficile de savoir combien de projets concrets sont déjà en cours à cause de la confidentialité qui s'y rattache, néanmoins les Ag NWs sont bel et bien intégrés dans des produits disponibles en magasin.

L'état d'avancement des Ag NWs en tant qu'électrode transparente dans les appareils électroniques modernes est donc indéniable et sur la bonne voie pour se développer davantage. Cette circonstance provient en particulier de leur structure nanocristalline unique, dont la synthèse va être évoquée ci-après.

I.2.1.2. Méthode de synthèse des nanofils d'argent

Tout d'abord mis en forme par voie électrochimique sur des structures unidimensionnelles, les Ag NWs ont bénéficié a posteriori de méthodes chimiques qui évitent ces matrices physiques. C'est ce qui a permis leur synthèse à plus grande échelle et de manière simplifiée et moins coûteuse. Le procédé classique de synthèse des Ag NWs est nommé procédé polyol, d'après l'utilisation d'un de ces composés pour réduire des sels métalliques. Ce procédé a été développé au début des années 2000 par l'équipe de Xia [106]. Il consiste à convertir des ions Ag^+ (provenant du précurseur de nitrate d'argent AgNO_3) en nanoparticules d'argent avec un agent de réduction de type polyol qui est généralement l'éthylène glycol (EG). Ces nanoparticules vont premièrement former des germes, dont la forme la plus stable thermodynamiquement est le décaèdre à macles multiples (visible sur la Figure I.23(A) sur la gauche) avec ses faces (111) de plus faible énergie. Une telle propriété va en faire un site de rattachement privilégié pour les nanoparticules suivantes et c'est ainsi que les germes vont croître préférentiellement dans une certaine direction jusqu'à former des nanofils. Ceci est facilité par la présence du poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) dont la structure chimique est montrée en Figure I.24. En plus de limiter l'agrégation des nanoparticules, les atomes d'oxygène du groupement latéral vont permettre la stabilisation préférentielle des faces (100) et ainsi passiver cette partie des germes au profit des faces (111) comme décrit sur la Figure I.23 (B).

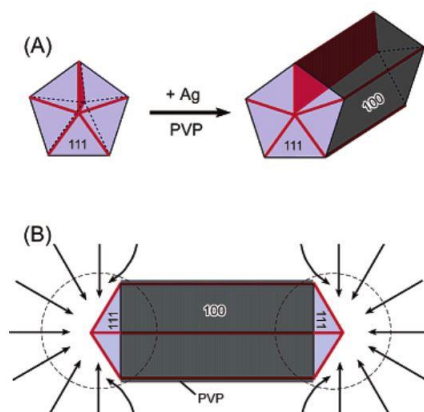


Figure I.23. Illustration du mécanisme de croissance des Ag NWs lors du procédé polyol [107]

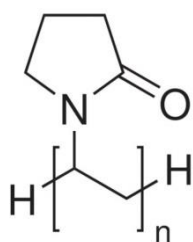


Figure I.24. Structure chimique du poly (vinyl pyrrolidone) (PVP)

En injectant simultanément le PVP et le AgNO_3 dans le milieu réactionnel constitué de l'EG sous agitation et chauffage à 150°C minimum, comme illustré sur la Figure I.25, les Ag NWs se formeront par auto-assemblage [104]. La modification des divers paramètres expérimentaux (concentration, vitesse d'injection des réactifs, température) va permettre de contrôler plus précisément les dimensions finales des Ag NWs ainsi que la dispersion de ces dimensions.



Figure I.25. Photographie d'un montage de synthèse de Ag NWs par le procédé polyol (crédit photo : J. Idier, CRPP)

En effet le rapport d'aspect longueur/diamètre joue un rôle-clé dans la performance des électrodes transparentes car plus il sera important, meilleure devrait être l'efficacité du film de Ag NWs [108]. A ce jour le diamètre le plus faible publié est de 20 nm pour environ $40\ \mu\text{m}$ de longueur [105] et l'entreprise Nanopyxis prévoit de commercialiser des Ag NWs dont le diamètre est inférieur à 20 nm au courant de l'année 2016 (www.nanopyxis.com). Par ailleurs le procédé polyol « classique » est parfois considéré trop long (plus de 7 heures) et de nouvelles méthodes plus rapides sont récemment apparues [109]. Passée la synthèse, les Ag NWs doivent encore être purifiés afin de retirer les nanoparticules indésirables et les traces organiques de PVP et d'EG. Puis ils sont redispersés dans un solvant polaire approprié qui est le plus souvent l'isopropanol.

I.2.1.3. Procédés de dépôt des nanofils d'argent

Une des propriétés souvent citées des Ag NWs est leur maniabilité du fait qu'ils se trouvent en solution : plusieurs procédés de dépôt sont envisageables, dont certains adaptables à l'échelle industrielle. Chacune de ces techniques comporte avantages et défauts qui poussent à rechercher un compromis. Les techniques les plus courantes en voie liquide à l'air ambiant sont illustrées sur la Figure I.26.

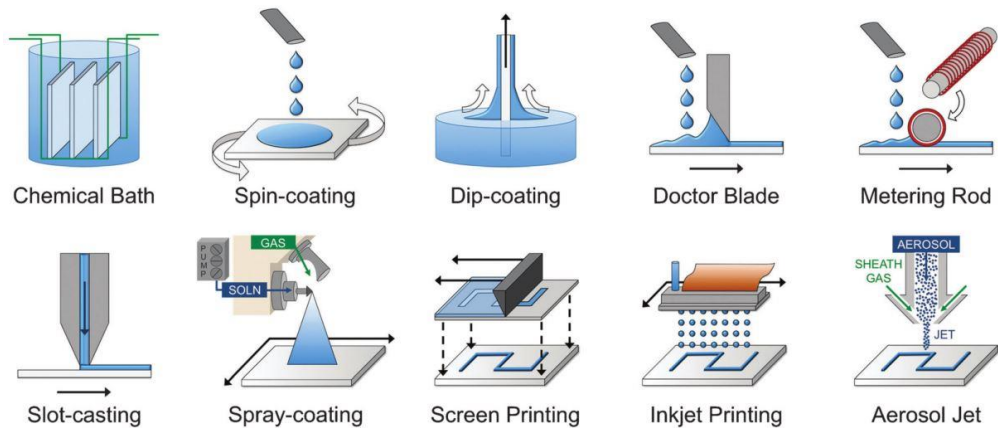


Figure I.26. Illustration des techniques courantes de dépôt de films par voie liquide à l'air ambiant [40]

D'une part, certaines méthodes sont vouées à rester cantonnées au laboratoire car inadéquates pour la production de masse, tout en restant très accessibles pour réaliser des films de qualité de manière rapide et reproductible. C'est notamment le cas du spin-coating (tournette en français), du dip-coating (dépôt par immersion du substrat) ou encore de la metering rod (aussi appelée Mayer rod ou technique de bar coating, version manuelle de l'impression par gravure). D'autre part des techniques telles que le slot-casting (aussi appelée slot-die coating), le spray-coating ou l'inkjet printing (impression jet d'encre) peuvent se trouver aussi bien dans un laboratoire que sur une ligne de production. Les différences notables entre ces procédés résident dans les propriétés rhéologiques de l'encre à déposer, l'épaisseur finale du film, les conditions de dépôt (possibilité d'utilisation d'un masque, de chauffage du substrat,...) et inéluctablement le coût final de fonctionnement. On recense plus de 20 méthodes différentes pour former un film de Ag NWs dans la littérature, allant du simple dépôt d'une goutte de dispersion (drop casting) [110] ou même l'utilisation d'un pinceau classique [111] jusqu'à l'emploi non moins exotique de l'impression par jet électro-hydrodynamique [112] ou encore de l'impression jet d'encre malgré les limitations imposées par la taille des buses par rapport aux dimensions des Ag NWs [113]. Une dernière méthode à l'échelle du laboratoire et relativement répandue dans les publications concerne le transfert d'un film de Ag NWs sur un substrat, après avoir été filtré sur une membrane maintenue sous vide [114].

Au-delà des techniques « classiques » citées auparavant et toutes publiées, l'exploration de nouveaux moyens pour créer des couches conductrices et transparentes de Ag NWs repose sur deux objectifs principaux : réussir à orienter les Ag NWs afin de contrôler leur alignement, et atteindre le seuil de percolation du réseau avec le minimum de matière possible. En effet on peut imaginer créer

I. Les électrodes transparentes

une grille en 2D de NWs qui, avec les dimensions adéquates, pourrait garder un rapport transmittance/conductivité intéressant tout en limitant la rugosité en surface. Ceci est réalisable via l'utilisation d'un champ magnétique [115] mais aussi grâce à la capillarité [116], [117], qui provoque des résultats relativement impressionnants comme l'exemple de la Figure I.27 [118].

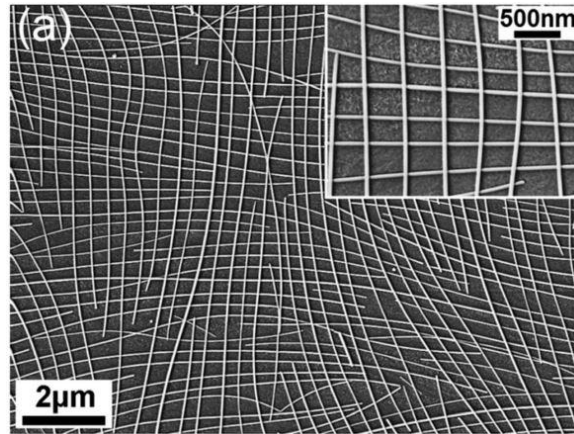


Figure I.27. Image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de l'alignement de Ag NWs réalisé par deux dépôts orthogonaux successifs par dip-coating [118]

Diverses voies ont été explorées dans le but d'optimiser la connectivité des Ag NWs. L'objectif est d'améliorer le rapport transmittance/conductivité, et de diminuer la rugosité en surface. Le moyen le plus trivial consiste à presser les Ag NWs en exerçant un poids (3,5 bar) sur le film tout en chauffant le substrat dans une gamme de température adaptée (jusqu'à 165°C, données de la publication), en particulier pour le PET [119]. Des systèmes optiques sont aussi utilisés, tels qu'un montage laser [120] ou une source de lumière pulsée à forte intensité [121].

I.2.1.4. Limites des nanofils d'argent

Malgré tous leurs atouts, les Ag NWs ont forcément quelques inconvénients qu'il faudra prendre en compte lors de la mise en forme de l'électrode transparente des modules OPV. L'oxydation du métal a été évoquée à travers la publication des collaborateurs du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP, Pessac) également impliqués dans le projet ISOCEL [122], et dont les travaux ont donné lieu au dépôt d'un brevet [123]. En faisant s'adsorber des molécules de triphénylphosphine ($P\Phi_3$) à la surface des Ag NWs, leur film déposé sur PET après filtration et transfert montre une stabilité accrue à l'air ambiant comparé à un film de Ag NWs non traité et exposé aux mêmes conditions. Ce phénomène est loin d'être pris à la légère puisque de nombreux autres types de protection sont proposés dans la littérature, soit directement sur le film de Ag NWs avec du graphène qui est imperméable aux gaz [124] ou par la création d'un composite avec un oxyde métallique [125] ou encore une résine transparente [126]. Le PEDOT:PSS a également déjà été sollicité [52] bien que dans ce cas il serve autant de protection que de couche interfaciale dans un empilement de cellule OPV.

I. Les électrodes transparentes

Les études portant sur la stabilité des électrodes de Ag NWs commencent à voir le jour, et devraient ajouter des éléments convaincants quant à leur intégration dans des dispositifs électroniques organiques. Après un stockage à l'air ambiant mais à l'abri de la lumière durant 2 ans, des films de Ag NWs déposés par spray-coating n'avaient pratiquement pas changé de conductivité [127]. Un autre travail a confirmé cette influence de la lumière naturelle, notamment les UV, sur les performances d'un réseau de Ag NWs en plus de l'humidité après une cinquantaine de jours [128].

Cette tendance à recouvrir le réseau de Ag NWs n'est pas seulement due à leur sensibilité à l'air ambiant, elle sert également à minimiser leur rugosité. En effet vue la forme de bâtonnets des Ag NWs, selon la manière dont ils sont déposés, leur assemblage crée une sorte de mikado dont l'état de surface peut s'avérer préjudiciable à l'ajout de couches supplémentaires lors de la fabrication de dispositifs électroniques organiques. L'épaisseur des couches organiques d'une cellule OPV reste inférieure au micron et une rugosité trop importante de l'électrode inférieure peut facilement engendrer des court-circuits si cette dernière se retrouve en contact avec l'autre électrode. C'est pourquoi les couches de Ag NWs sont parfois pressées et/ou chauffées suivant leur formation. Néanmoins une optimisation des conditions de dépôt devrait permettre de limiter cet effet indésirable.

Par ailleurs, un autre inconvénient concerne l'adhésion des Ag NWs au substrat [129]. Des tests d'adhésion sont souvent effectués avec une bande adhésive de scotch qui, une fois en contact avec les Ag NWs, les fait s'adsorber et les décolle facilement du substrat [130]. Les photographies de la Figure I.28 parlent d'elles-mêmes : le film de Ag NWs préparé au laboratoire sur la gauche qui a juste été effleuré n'est ensuite plus présent sur le substrat sur la droite. Bien que ce phénomène soit regrettable, il n'est pas si gênant lors de la fabrication de modules OPV tant que la surface du film de Ag NWs ne subit pas de contact physique et est rapidement recouverte par la couche suivante de l'empilement prévu.

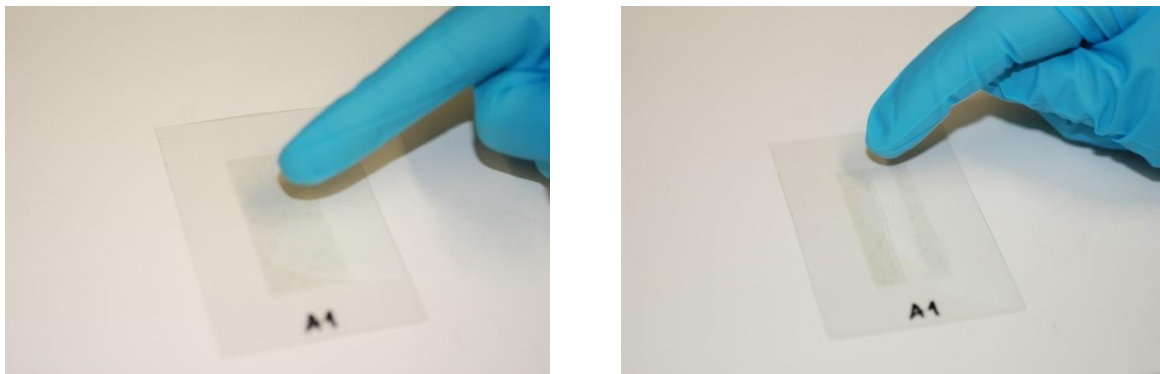


Figure I.28. Photographies d'un film de Ag NWs formé par spray-coating au laboratoire avant (gauche) et après (droite) l'avoir effleuré avec le doigt

Malgré les inconvénients liés à leur nature chimique ainsi qu'à la forme des Ag NWs, ils semblent avoir un futur prometteur dès lors que ces limitations sont bien prises en compte. Leur intégration dans des appareils électroniques organiques est déjà validée et ce n'est qu'avec plus de recul que les éventuels autres problèmes sur le long terme seront identifiés.

Cet état de l'art a donc permis d'identifier les avantages offerts par les Ag NWs pour former une électrode transparente intégrable à des modules OPV flexibles. Un tel engouement croissant dans la littérature n'est pas anodin et participe activement à leur implantation dans le paysage des remplaçants de l'ITO. Grâce à un protocole de synthèse très abordable et conçu pour s'accorder avec les demandes de l'industrie, les Ag NWs peuvent rapidement être produits en grosses quantités (il manque toutefois des chiffres précis concernant le coût d'un procédé à l'échelle d'une entreprise [131]). De plus leur structure et la dispersabilité en solution qui en découle permettent l'utilisation d'une multitude de techniques de dépôt, par voie liquide et en conditions ambiantes. En tenant compte des inconvénients liés aux films de Ag NWs ces procédés seront optimisés afin de garantir des performances comparables à l'ITO actuel. Les Tableau I.2.a (électrodes seules) et Tableau I.2.b (électrodes intégrées dans un dispositif OPV) situés en annexe en fin de manuscrit répertorient les caractéristiques des électrodes de Ag NWs recensées lors de l'étude bibliographique résumée dans cette partie, selon la méthode de dépôt employée et le type de substrat. Pour une meilleure lecture de cette grille, il est néanmoins souhaitable de connaître la façon dont les films sont comparés entre eux.

I.2.2. Méthodes de caractérisation des films

Lors de l'évaluation d'une électrode transparente, les deux qualités premières recherchées sont une conductivité (ou résistivité) électrique et une transmittance optique optimales. Du rapport entre les deux va découler une figure de mérite, indicateur de la qualité de la couche étudiée. Puis viennent la rugosité en surface pour l'intégration dans des cellules OPV et la résistance mécanique aux déformations du film.

I.2.2.1. Propriétés optiques des films

La transmission spéculaire optique (ou transmittance T , exprimée en %) des couches fabriquées a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-proche IR (SAFAS, modèle UV mc²) entre 300 nm et 1000 nm avec un pas de 2 nm. Afin de s'affranchir de la contribution du substrat, la ligne de base a toujours été faite avec le même type de substrat que celui utilisé pour le dépôt des Ag NWs.

Les absorbances des couches actives réalisées par la suite pour les dispositifs OPV ont également été mesurées avec cet appareil.

I.2.2.2. Résistance surfacique – Méthode des 4 pointes

Pour la plupart des électrodes transparentes, qui sont des couches minces inférieures à 500 nm d'épaisseur, la résistance carrée (appelée aussi résistance surfacique, R_{\square}) est évaluée au lieu de la conductivité. Exprimée en Ohm/carré (Ω/\square), cette grandeur est déterminée par la méthode des 4 pointes schématisée en Figure I.29.

I. Les électrodes transparentes

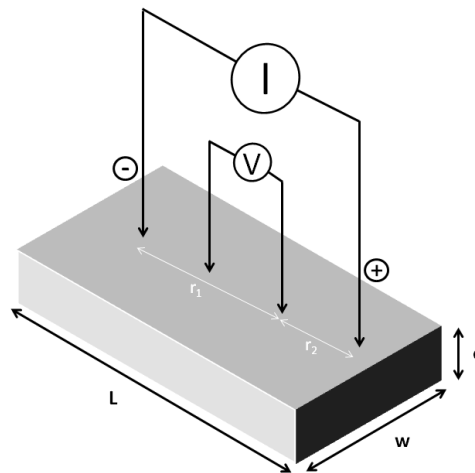


Figure I.29. Schéma de fonctionnement d'une mesure de résistance carrée par la méthode des 4 pointes

En injectant un courant électrique fixe entre les deux pointes extérieures, la tension résultante entre les deux pointes intérieures est mesurée, les quatre pointes ayant toutes le même espacement. Grâce à la relation suivante on peut alors remonter à la résistance carrée :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{U_{mesuré}}{I_{injecté}} \quad (I.4)$$

Cette équation n'est valable que sous certaines conditions nécessitant quelques contrôles avant mesure, comme la température qui doit se situer aux alentours de 23°C et l'espacement entre chaque pointe doit bien être identique [132]. Elle provient de l'équation du potentiel d'un dipôle - source de courant dans un espace infini [133] :

$$\Delta\varphi = I \cdot \frac{R_{\square}}{2\pi} \cdot \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \quad (I.5)$$

où $\Delta\varphi$ représente la différence de potentiel, I le courant et r_1 et r_2 les distances entre les parties du dipôle et la mesure de différence de potentiel comme illustré sur la Figure I.29. Dans la configuration des 4 pointes équidistantes, le dipôle est créé par les deux pointes extérieures tandis que la différence de potentiel est mesurée entre les deux pointes intérieures d'où $r_1 = 2r_2$ et $U = 2\Delta\varphi$. Reportés dans l'équation (I.5) on en tire : $U = I \cdot R_{\square} / \pi \cdot \ln(2)$ puis on arrive bien à l'équation (I.4).

D'autre part l'unité de mesure Ω/\square est une convention où l'on considère un carré sur la surface à mesurer ($L = w$ sur la Figure I.29), le carré étant sans dimension physique. En multipliant la résistance carrée par l'épaisseur du film (e) on peut alors remonter à la conductivité σ par la relation suivante :

$$R_{\square} = \frac{1}{\sigma e} \quad (I.6)$$

Le montage utilisé pour ces mesures est constitué d'une plateforme incluant une tête SP4-62085TRY (Lucas-Signatone) de 4 pointes en carbure de tungstène de 40,6 μm de rayon et chacune séparées de 1,6 mm. Cette tête est reliée à un Keithley 2400 servant de sourcemètre. Dans la présentation des résultats expérimentaux, la valeur indiquée correspond à une moyenne de 6 à 10 mesures avec son écart-type.

I.2.2.3. Figure de mérite

A partir des mesures de transmittance (T) et de résistance surfacique (R_{\square}), il est alors possible de déterminer la figure de mérite de la couche étudiée. Il existe deux façons principales de calculer cette grandeur optoélectronique selon des considérations différentes : la première méthode a été développée par Haacke en 1976 [134] tandis que la seconde résulte de l'adaptation d'une équation décrivant une étude optoélectronique de films fins supraconducteurs [135].

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{\square}} \quad \text{(I.7) équation de Haacke}$$

$$T(\%) = \left(1 + \frac{188,5}{R_{\square}} \cdot \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{DC}} \right)^{-2} \quad \text{(I.8) équation du régime volumique}$$

Toutes deux sont valables pour des couches minces pouvant être considérées comme volumiques (i.e. ayant atteint le seuil de percolation). En revanche celle de Haacke (I.7) a la particularité d'être limitée à des transmittances inférieures ou égales à 90% (valeur prise à $\lambda = 550$ nm) et ne sera pas utilisée dans ces travaux. La relation employée pour comparer divers films conducteurs et transparents relie la transmittance T à la conductivité optique σ_{op} suivant la relation suivante :

$$T(\%) = \left(1 + \frac{Z_0}{2} \cdot \sigma_{op} \cdot e \right)^{-2} \quad \text{(I.9)}$$

La conductivité optique est la conductivité électrique mesurée aux hautes fréquences. Elle est reliée à la constante diélectrique du milieu pour les hautes fréquences et peut être assimilée à la relation $\sigma_{op} \approx \alpha/Z_0$ où α représente le coefficient d'absorption du matériau et Z_0 l'impédance du vide: ($Z_0 = |\mathbf{E}|/|\mathbf{H}| = \mu_0 \cdot c = 377 \Omega$ [136] avec e l'épaisseur du film. Or d'après l'équation (I.6) l'épaisseur $e = 1/(\sigma_{DC} \cdot R_{\square})$ avec σ_{DC} la conductivité en courant continu. Puis en la réinjectant dans la formule de base (I.9) on arrive à une relation entre la transmittance et résistance carrée qui implique aussi le rapport de la figure de mérite soit l'équation (I.8).

La transmittance optique T(%) est prise à $\lambda = 550$ nm par convention, et le rapport $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$ (sans dimension) de la conductivité électrique sur la conductivité optique correspond directement à la figure de mérite qui s'exprime donc selon :

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}} = \frac{188,5}{R_{\square} \cdot \left(T^{-\frac{1}{2}} - 1 \right)} \quad \text{(I.9) équation de la figure de mérite}$$

Ce facteur est souvent utilisé pour évaluer des couches de percolation du type NTC [137] ou Ag NWs [138]. Cependant il n'est pas toujours accepté sous cette forme, notamment pour les films à la limite du seuil de percolation qui nécessitent une correction supplémentaire dépendant de l'épaisseur de ces films (équation (I.10) ci-dessous) [139] ou encore pour l'incorporation de grilles métalliques en tant qu'électrode supérieure sur des cellules inorganiques [140].

$$T = \left(1 + \frac{1}{\Pi} \cdot \left(\frac{Z_0}{R_{\square}} \right)^{\frac{1}{n+1}} \right)^{-2} \quad \text{(I.10) équation du régime de percolation}$$

$$\text{et } \Pi = 2 \cdot \left(\frac{\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}}}{(Z_0 \cdot e_{min} \cdot \sigma_{op})^n} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad \text{(I.11) équation de la figure de mérite de percolation}$$

avec n l'exposant de percolation, et e_{min} l'épaisseur en-dessous de laquelle la conductivité électrique dépend de l'épaisseur du film.

Enfin il est également possible de comparer différentes électrodes directement pour leur application dans les dispositifs OPV en considérant leur transmittance intégrée sur l'ensemble du spectre solaire [141]. D'après la relation quadratique entre la transmittance et la résistance carrée de l'équation (I.8), une échelle logarithmique est la bienvenue afin d'extraire la figure de mérite directement à partir de la pente de la courbe de transmittance en fonction de la résistance. Cela est illustré sur la Figure I.30 où sont affichées des courbes mais aussi des points expérimentaux de divers films d'électrode transparente [142]. La zone à atteindre se situe en haut à gauche, synonyme d'une grande transparence pour une faible résistivité. Cette figure de mérite s'avérera très utile dans la suite de ce manuscrit pour la comparaison de films obtenus dans différentes conditions de dépôt des Ag NWs.

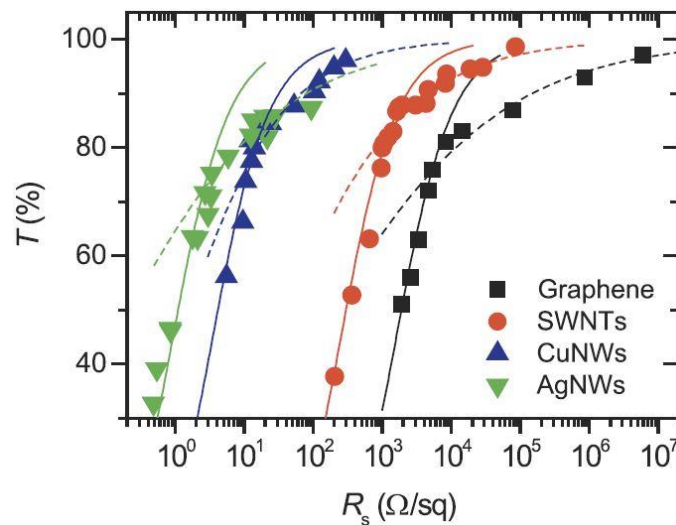


Figure I.30. Transmittance des films en fonction de leur résistance surfacique et courbes de figure de mérite associée (les traits pleins représentent le régime volumique illustré par l'équation (I.8) tandis que les traits en pointillés représentent le régime de percolation décrit par l'équation (I.11)) [142]

I.2.2.4. Rugosité de surface – AFM, profilométrie

En plus des propriétés intrinsèques de l'électrode, son état de surface est également important lors de la fabrication de dispositifs en électronique organique. En effet plusieurs couches vont être déposées par-dessus l'électrode transparente située sur le substrat receveur. Ces couches ayant toutes des épaisseurs inférieures au micromètre, la rugosité du film inférieur peut avoir un impact sur une, voire plusieurs parties de l'empilement. Il est donc nécessaire de minimiser la

I. Les électrodes transparentes

rugosité de l'électrode transparente dès le départ. Si elle est trop élevée des chemins de conduction pourraient apparaître entre les deux électrodes créant ainsi des court-circuits qui empêcheront le bon fonctionnement des cellules OPV.

AFM

Pour évaluer cette rugosité, un microscope à force atomique (AFM) Veeco di Innova a été employé en mode tapping. Brièvement, une pointe de dimension nanométrique vibrant à une fréquence donnée balaye la surface d'un échantillon et un faisceau laser vient se réfléchir sur la pointe. Grâce à un photodétecteur, la position du laser est mesurée à chaque déplacement de la pointe et toute déflexion est reportée. On obtient ainsi la topographie de la surface en 2 et/ou 3 dimensions, dont les données seront traitées avec le logiciel WSxM [143]. Les grandeurs significatives dans le cas des films de Ag NWs sont la rugosité moyenne (R_a , roughness average) et la rugosité quadratique (RMS, Root Mean Square).

Profilométrie optique

Une autre méthode d'analyse de surface a été utilisée pour des mesures plus rapides mais néanmoins assez précises : la profilométrie optique. Un appareil Veeco Wyko Profiler et le logiciel associé Vision ont été utilisés à cet effet. Cette technique consiste à envoyer un faisceau lumineux sur la surface de l'échantillon pour qu'il s'y réfléchisse et génère des franges d'interférence. Par l'analyse de l'interférogramme ainsi créé il est possible de reproduire la surface éclairée en 2 et/ou 3 dimensions également.

Profilométrie mécanique

Par ailleurs il existe une technique encore plus simple pour caractériser une surface, bien qu'elle ne soit pas aussi précise car initialement destinée à la mesure d'épaisseur de films : la profilométrie mécanique. Basée sur le même principe que les premiers phonographes, un stylet se déplace le long d'une surface plane et ses mouvements verticaux sont retranscrits afin d'illustrer l'état de la surface. Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées avec un profilomètre Alpha-Step IQ de KLA Tencor, bien qu'il ait souvent été difficile d'estimer l'épaisseur des films de Ag NWs à cause de leur rugosité. Par ailleurs les deux autres techniques citées auparavant permettent aussi d'estimer des épaisseurs.

I.2.2.5. Tests de résistance mécanique

Etant données les contraintes qu'un dispositif dit flexible doit subir en conditions réelles d'utilisation, la résistance du film de Ag NWs aux déformations mécaniques est une propriété essentielle à évaluer. La méthode la plus répandue et utilisée dans ces travaux passe par la mesure de l'évolution de la conductivité de l'électrode en fonction du nombre de cycles de déformation. Maintenu aux extrémités du substrat, le film de Ag NWs est déformé jusqu'à un certain angle de courbure comme montré sur le montage fait au laboratoire en Figure I.31. Deux voies sont alors possibles : soit l'angle est fixé et la résistance carrée est mesurée en fonction du nombre de cycles, soit la résistance carrée est mesurée en fonction de l'angle qui varie. Les deux ont été évaluées lors des tests de flexibilité des électrodes de Ag NWs.

I. Les électrodes transparentes

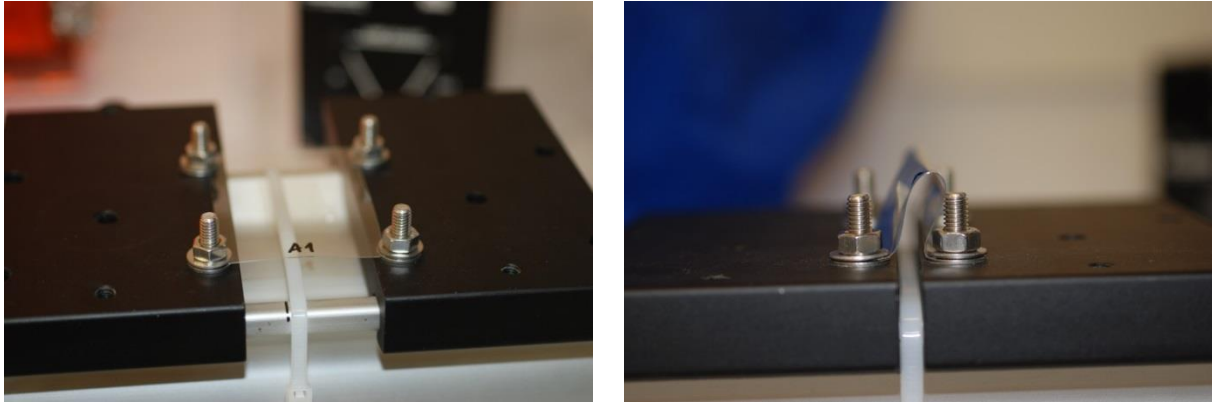


Figure I.31. Photographies du montage fait au laboratoire pour déformer les électrodes de Ag NWs selon un certain rayon de courbure ($r = \infty$ à gauche, $r = 2$ mm à droite)

Toutes ces techniques présentent une certaine complémentarité car si une des caractéristiques n'est pas satisfaisante il faut alors revoir les conditions de dépôt des Ag NWs puis évaluer leur impact sur tous les aspects du film. Les mesures de transmittance et résistance afin de déterminer la figure de mérite sont également effectuées en analyse de routine, lors de la fabrication de dispositifs OPV dans le souci de contrôler la répétabilité et de pouvoir expliquer un éventuel dysfonctionnement des performances. Concernant la rugosité, celle-ci est évaluée sur les films de Ag NWs mais aussi sur des empilements de plusieurs couches présentes dans les cellules OPV. Enfin la tenue mécanique de l'électrode transparente de Ag NWs sera également caractérisée dans ces travaux.

Conclusion

La présence d'électrodes transparentes se fait grandissante, dans des domaines de plus en plus variés. Le seul matériau présent dans toutes les applications commerciales, l'ITO, a plusieurs désavantages économiques et pratiques qui ont poussé à la recherche d'alternatives. Afin de s'aligner sur les principes de l'électronique organique imprimée sur substrat souple, il est en effet souhaitable de trouver une couche transparente et conductrice répondant à ces critères et que l'ITO n'est pas capable de remplir totalement. Diverses catégories de matériaux se positionnent en candidats potentiels : les polymères conducteurs, les nanostructures à base de carbone (nanotubes, graphène) et les nanostructures métalliques (nanoparticules, nanofils). Après confrontation des avantages et inconvénients de chacune, les nanofils d'argent (Ag NWs) ressortent comme une des alternatives les plus sérieuses, pour la fabrication d'une électrode transparente sur substrat souple pouvant être intégrée aux dispositifs OPV par la suite. Et grâce à une série de techniques de caractérisation des films transparents conducteurs il sera possible d'évaluer leurs performances, et surtout de les confronter à la référence d'ITO.

Maintenant que les bases théoriques et de caractérisation sont posées, il est possible de passer au montage expérimental de dépôt des Ag NWs et son optimisation jusqu'à obtenir une électrode transparente intégrable dans des dispositifs OPV flexibles.

Références

- [1] A. W. Wright, "On the production of transparent metallic film by the electrical discharge in exhausted tubes," *Am. J. Sci.*, vol. 73, pp. 49–55, 1877.
- [2] M. Faraday, "On electrical decomposition," *Philos. Trans. R. Soc.*, 1834.
- [3] C. M. Lampert, "Electrochromic materials and devices for energy efficient windows," *Sol. Energy Mater.*, vol. 11, no. 1–2, pp. 1–27, 1984.
- [4] A. Moliton and R. C. Hiorns, "The origin and development of (plastic) organic electronics," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 3, pp. 337–341, 2012.
- [5] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, "Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 13, no. 8, pp. 1943–1950, 1975.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, 1977.
- [7] F. Reich and T. Richter, "Vorläufige Notiz über ein neues Metall," *J. für Prakt. Chemie*, vol. 89, pp. 441–442, 1863.
- [8] F. Reich and T. Richter, "Über das Indium," *J. für Prakt. Chemie*, vol. 92, pp. 480–485, 1864.
- [9] W. S. Murray, "Production and deposition of indium," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1933.
- [10] W. Hui and G. Auth, "Integrated array of thin-film photovoltaic cells and method of making same, US Patent 3483038 A," 1969.
- [11] J. M. Mochel, "Electrically Conducting Coating on Glass and Other Ceramic Bodies, US Patent 2564707," 1951.
- [12] J. D. Jorgenson and M. W. George, "Mineral Commodity Profile : Indium," 2005.
- [13] C. Waterlot, G. Bidar, A. Pelfrêne, H. Roussel, H. Fourrier, and F. Douay, "Contamination, Fractionation and Availability of Metals in Urban Soils in the Vicinity of Former Lead and Zinc Smelters, France," *Pedosphere*, vol. 23, no. 2, pp. 143–159, 2013.
- [14] J. Li, S. Gao, H. Duan, and L. Liu, "Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 7, pp. 2033–2039, 2009.
- [15] G. J. Fossi Tabieguia (Université de Lille), "Recyclage, réemploi, réutilisation et régénération des cristaux liquides et d'ITO issus des DEEE," 2013.
- [16] A. V. M. Silveira, M. S. Fuchs, D. K. Pinheiro, E. H. Tanabe, and D. A. Bertuol, "Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones," *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 334–342, 2015.
- [17] M. Redlinger, R. Eggert, and M. Woodhouse, "Evaluating the availability of gallium, indium, and tellurium from recycled photovoltaic modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 138, pp. 58–71, 2015.
- [18] R. L. Rudnick and S. Gao, "4.1 - Composition of the Continental Crust," in *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, vol. 1, 2014, pp. 1–51.

I. Les électrodes transparentes

- [19] B. Achzet and C. Helbig, "How to evaluate raw material supply risks-an overview," *Resour. Policy*, vol. 38, no. 4, pp. 435–447, 2013.
- [20] T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper, and S. Roth, "Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency for transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes," *Nanoeng. Fabr. Prop. Opt. Devices XII*, vol. 9556, p. 955602, 2015.
- [21] G. Survey, "Mineral commodity summaries - Indium," 2015.
- [22] R. L. Moss, E. Tzimas, H. Kara, P. Willis, and J. Kooroshy, *Critical Metals in Strategic Energy Technologies*. 2011.
- [23] F. Kurdesau, G. Khripunov, A. F. da Cunha, M. Kaelin, and A. N. Tiwari, "Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering at room temperature," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9–20 SPEC. ISS., pp. 1466–1470, 2006.
- [24] D. Angmo, S. a. Gevorgyan, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, M. Jørgensen, R. Gupta, G. U. Kulkarni, and F. C. Krebs, "Scalability and stability of very thin, roll-to-roll processed, large area, indium-tin-oxide free polymer solar cell modules," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 3, pp. 984–994, Mar. 2013.
- [25] J. Y. Lee, J. H. Park, Y. S. Kim, H. G. Chun, Y. Z. You, and D. Kim, "Properties of ITO on PET film in dependence on the coating conditions and vacuum annealing temperatures," *Korean J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 227–231, 2007.
- [26] C. Guillén and J. Herrero, "Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 129–132, 2005.
- [27] H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 24, pp. 1–4, 2009.
- [28] D. Maurya, A. Sardarinejad, and K. Alameh, "Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview," *Coatings*, vol. 4, no. 4, pp. 756–771, 2014.
- [29] Y. Li, Z. Liu, Q. Li, Z. Liu, and L. Zeng, "Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 207–212, 2011.
- [30] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, "Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors," *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 6670–6687, 2014.
- [31] W. Chen, Zhong; Cotterell, Brian; Wang, "The Fracture of Brittle Thin Films on Compliant Substrates in Flexible Displays," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 69, no. 5, pp. 597–603, 2002.
- [32] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1482–513, Apr. 2011.
- [33] C. J. M. Emmott, A. Urbina, and J. Nelson, "Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, pp. 14–21, Feb. 2012.

I. Les électrodes transparentes

- [34] B. Azzopardi, C. J. M. Emmott, A. Urbina, F. C. Krebs, J. Mutale, and J. Nelson, "Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3741, 2011.
- [35] M. J. Alam and D. C. Cameron, "Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process," *Thin Solid Films*, vol. 377–378, pp. 455–459, 2000.
- [36] C. Goebbert, R. Nonninger, M. . Aegerter, and H. Schmidt, "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 79–84, 1999.
- [37] A. Kumar and C. Zhou, "The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win?," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 11–14, 2010.
- [38] T. Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 08, pp. 38–44, 2000.
- [39] T. Minami, "Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, pp. 1314–1321, 2008.
- [40] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors: from flask to film," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p. 5406, 2011.
- [41] K. Sun, Y. Xia, and J. Ouyang, "Next-Generation Transparent Electrode Materials for Organic Solar Cells," in *Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling*, 2015, pp. 43–86.
- [42] A. Bou, P. Torchio, D. Barakel, F. Thierry, P.-Y. Thoulon, and M. Ricci, "Numerical and experimental study of SnO_x | Ag | SnO_x multilayer as indium-free transparent electrode for organic solar cells," *SPIE Photonics West 2014-OPTO Optoelectron. Devices Mater.*, vol. 8987, p. 898706, 2014.
- [43] W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W. T. Hammond, and J. Xue, "Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 11, pp. 2221–2228, 2012.
- [44] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, and M. Dietrich, "Polythiophenes, process for their preparation and their use, US Patent 4959430," 1990.
- [45] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005.
- [46] B. Fan, X. Mei, and J. Ouyang, "Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution," *Macromolecules*, vol. 41, no. 16, pp. 5971–5973, 2008.
- [47] J. Ouyang, C. W. Chu, F. C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang, "High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 203–208, 2005.
- [48] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1076–1081, 2011.
- [49] X.-Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, and C.-Z. Lu, "A new transparent conductor: silver nanowire

I. Les électrodes transparentes

- film buried at the surface of a transparent polymer.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4484–8, Oct. 2010.
- [50] J. Huang, P. F. Miller, J. C. De Mello, A. J. De Mello, and D. D. C. Bradley, "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films," *Synth. Met.*, vol. 139, no. 3, pp. 569–572, 2003.
- [51] B. Roth, G. a. dos Reis Benatto, M. Corazza, R. R. Søndergaard, S. a. Gevorgyan, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "The Critical Choice of PEDOT:PSS Additives for Long Term Stability of Roll-to-Roll Processed OPVs," *Adv. Energy Mater.*, p. 1401912, 2015.
- [52] S. Chen, Q. Cui, and X. Guo, "Annealing-Free Solution-Processed Silver Nanowire-Polymer Composite Transparent Electrodes and Flexible Device Applications," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 1, pp. 36–41, 2015.
- [53] E. C. Cho, C. P. Li, J. H. Huang, K. C. Lee, and J. H. Huang, "Three-Dimensional conductive nanocomposites based on multiwalled carbon nanotube networks and PEDOT:PSS as a flexible transparent electrode for optoelectronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11668–11676, 2015.
- [54] T. Ji, L. Tan, X. Hu, Y. Dai, and Y. Chen, "A comprehensive study of sulfonated carbon materials as conductive composites for polymer solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 6, pp. 4137–4145, 2015.
- [55] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [56] M. Trojanowicz, "Analytical applications of carbon nanotubes: a review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 480–489, 2006.
- [57] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [58] Q. Cao and J. A. Rogers, "Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: A review of fundamental and applied aspects," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 29–53, 2009.
- [59] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes," *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 59–62, 1998.
- [60] R. M. Reilly, "Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine," *J. Nucl. Med.*, vol. 48, no. 7, pp. 1039–1042, 2007.
- [61] H. Dai, "Carbon nanotubes: Opportunities and challenges," *Surf. Sci.*, vol. 500, no. 1–3, pp. 218–241, 2002.
- [62] A. Kamysny and S. Magdassi, "Conductive Nanomaterials for Printed Electronics," *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, 2014.
- [63] Z. Wu, "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films," *Science (80-.)*, vol. 305, no. 5688, pp. 1273–1276, 2004.
- [64] J. Van De Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, and P. Glatkowski, "Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In₂O₃: Sn as the transparent electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, pp. 16–19, 2006.

I. Les électrodes transparentes

- [65] J. Du, S. Pei, L. Ma, and H. M. Cheng, "25th anniversary article: Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 1958–1991, 2014.
- [66] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [67] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, 2008.
- [68] M. Segal, "Selling graphene by the ton," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 10, pp. 612–614, 2009.
- [69] S. S. Shams, R. Zhang, and J. Zhu, "Graphene synthesis: A Review," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 33, no. 3, pp. 566–578, 2015.
- [70] R. S. Kerr and T. J. Tredwell, "Method of forming an electronic device on a flexible substrate, Patent WO2015193486 (A1)," 2009.
- [71] L. Baptista-Pires, C. C. Mayorga-Martínez, M. Medina-Sánchez, H. Montón, and A. Merkoçi, "Water Activated Graphene Oxide Transfer Using Wax Printed Membranes for Fast Patterning of a Touch Sensitive Device," *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 853–860, 2016.
- [72] L. Li, J. Liang, S.-Y. Chou, X. Zhu, X. Niu, ZhibinYu, and Q. Pei, "A solution processed flexible nanocomposite electrode with efficient light extraction for organic light emitting diodes," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4307, 2014.
- [73] Y. C. G. Kwan, Q. L. Le, and C. H. A. Huan, "Time to failure modeling of silver nanowire transparent conducting electrodes and effects of a reduced graphene oxide over layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 102–108, 2016.
- [74] Q. Tang, X. Wang, P. Yang, and B. He, "A Solar Cell That Is Triggered by Sun and Rain," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 17, pp. 5243–5246, 2016.
- [75] K. Lee, S. H. Song, and J. Ahn, "FDTD simulation of transmittance characteristics of one-dimensional conducting electrodes," *Opt. Express*, vol. 22, no. 6, p. 6269, 2014.
- [76] J. van de Groep, P. Spinelli, and A. Polman, "Transparent conducting silver nanowire networks," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3138–44, Jun. 2012.
- [77] M. Neophytou, E. Georgiou, M. M. Fyrillas, and S. A. Choulis, "Two step sintering process and metal grid design optimization for highly efficient ITO free organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 1–7, 2014.
- [78] T. H. Reilly, J. Van De Lagemaat, R. C. Tenent, A. J. Morfa, and K. L. Rowlen, "Surface-plasmon enhanced transparent electrodes in organic photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 2–4, 2008.
- [79] F. C. Krebs, "Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 715–726, 2008.
- [80] F. C. Krebs, "All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 5, pp. 761–768, 2009.
- [81] J.-S. Yu, I. Kim, J.-S. Kim, J. Jo, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, M.

I. Les électrodes transparentes

- Jørgensen, and F. C. Krebs, "Silver front electrode grids for ITO-free all printed polymer solar cells with embedded and raised topographies, prepared by thermal imprint, flexographic and inkjet roll-to-roll processes," *Nanoscale*, vol. 4, no. 19, p. 6032, 2012.
- [82] M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Fast Inline Roll-to-Roll Printing for Indium-Tin-Oxide-Free Polymer Solar Cells Using Automatic Registration," *Energy Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 102–107, 2013.
- [83] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [84] M. Layani, M. Gruchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay, and S. Magdassi, "Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature," *ACS Nano*, vol. 3, no. 11, pp. 3537–3542, 2009.
- [85] M. Layani and S. Magdassi, "Flexible transparent conductive coatings by combining self-assembly with sintering of silver nanoparticles performed at room temperature," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, p. 15378, 2011.
- [86] G. U. Kulkarni, S. Kiruthika, R. Gupta, and K. Rao, "Towards low cost materials and methods for transparent electrodes," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 60–68, 2015.
- [87] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien, "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires.," *Science*, vol. 261, no. 5126, pp. 1316–1319, 1993.
- [88] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and J.-P. Simonato, "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review.," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 45, p. 452001, Nov. 2013.
- [89] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4075–84, Oct. 2011.
- [90] L. Grandell and A. Thorenz, "Silver supply risk analysis for the solar sector," *Renew. Energy*, vol. 69, pp. 157–165, 2014.
- [91] ITRPV, "International Technology Roadmap for Photovoltaic 2014 Results," 2015.
- [92] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films," *Nano Res.*, vol. 6, no. 7, pp. 461–468, 2013.
- [93] M. Mol Menampambath, C. Muhammed Ajmal, K. Hee Kim, D. Yang, J. Roh, H. Cheol Park, C. Kwak, J.-Y. Choi, and S. Baik, "Silver nanowires decorated with silver nanoparticles for low-haze flexible transparent conductive films.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. October, p. 16371, 2015.
- [94] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. Greyson Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 241–9, Mar. 2012.
- [95] M. Lagrange, D. P. Langley, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, and D. Bellet, "Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing.," *Nanoscale*, vol. 7, no. 41, pp. 17410–23, 2015.
- [96] H. Wu, D. Kong, Z. Ruan, P.-C. Hsu, S. Wang, Z. Yu, T. J. Carney, L. Hu, S. Fan, and Y. Cui, "A transparent electrode based on a metal nanotrough network.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no.

- 6, pp. 421–5, 2013.
- [97] T. He, A. Xie, D. H. Reneker, and Y. Zhu, “A tough and high-performance transparent electrode from a scalable and transfer-free method,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 4782–4789, 2014.
- [98] C. Mayousse, C. Celle, A. Fraczkiewicz, and J.-P. Simonato, “Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 5, pp. 2107–2115, 2015.
- [99] G. A. Dos Reis Benatto, B. Roth, M. Corazza, R. R. Søndergaard, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, “Roll-to-roll printed silver nanowires for increased stability of flexible ITO-free organic solar cell modules,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 1, pp. 318–26, 2015.
- [100] C. Guillén and J. Herrero, “TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 1–17, 2011.
- [101] Z. M. Beiley, M. G. Christoforo, P. Gratia, A. R. Bowring, P. Eberspacher, G. Y. Margulis, C. Cabanetos, P. M. Beaujuge, A. Salleo, and M. D. McGehee, “Semi-transparent polymer solar cells with excellent sub-bandgap transmission for third generation photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 48, pp. 7020–6, Dec. 2013.
- [102] W. He and C. Ye, “Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 581–588, 2015.
- [103] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, “Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 689–92, Feb. 2008.
- [104] Y. Sun and Y. Xia, “Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 833–837, 2002.
- [105] B. Li, S. Ye, I. E. Stewart, S. Alvarez, and B. J. Wiley, “Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 6722–6726, 2015.
- [106] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, “Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing,” *Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 165–168, 2002.
- [107] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, “Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 955–960, Jul. 2003.
- [108] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley, and K. I. Winey, “Integrating simulations and experiments to predict sheet resistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7654–7663, 2013.
- [109] L. José Andrés, M. Fe Menéndez, D. Gómez, A. Luisa Martínez, N. Bristow, J. Paul Kettle, A. Menéndez, and B. Ruiz, “Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes: proof of concept in organic solar cells,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 26, p. 265201, 2015.
- [110] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, and Y. Aso, “Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature,” *Nano Res.*, vol. 4, no. 12, 2011.
- [111] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, S.-I. Na, and H.-K. Kim, “Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic

- solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 348–354, Dec. 2012.
- [112] H. Lee, B. Seong, J. Kim, Y. Jang, and D. Byun, “Direct Alignment and Patterning of Silver Nanowires by Electrohydrodynamic Jet Printing,” *Small*, pp. 1–5, 2014.
- [113] D. J. Finn, M. Lotya, and J. N. Coleman, “Inkjet Printing of Silver Nanowire Networks,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 9254–9261, 2015.
- [114] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, “Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique,” *Nano Res.*, vol. 3, no. 8, pp. 564–573, Jul. 2010.
- [115] T. Ahn, H. Kim, J. Lee, and D. Choi, “A facile patterning of silver nanowires using a magnetic printing method,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 34, p. 345301, 2015.
- [116] Y. Ko, S. K. Song, N. H. Kim, and S. T. Chang, “Highly Transparent and Stretchable Conductors Based on a Directional Arrangement of Silver Nanowires by a Microliter-Scale Solution Process,” *Langmuir*, vol. 32, no. 1, pp. 366–373, 2016.
- [117] S. Kang, T. Kim, S. Cho, Y. Lee, A. Choe, B. Walker, S.-J. Ko, J. Y. Kim, and H. Ko, “Capillary Printing of Highly Aligned Silver Nanowire Transparent Electrodes for High-Performance Optoelectronic Devices,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 7933–7942, 2015.
- [118] S. Duan, Q. Niu, J. Wei, J. He, Y. Yin, and Y. Zhang, “Water-bath assisted convective assembly of aligned silver nanowire films for transparent electrodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 8106–8112, 2015.
- [119] T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia, and J. M. Buriak, “Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12663–71, 2013.
- [120] Q. Nian, M. Saei, Y. Xu, G. Sabyasachi, B. Deng, and Y. P. Chen, “Crystalline Nanojoining Silver Nanowire Percolated Networks on Flexible Substrate,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 10018–10031, 2015.
- [121] J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, T. Tokuno, T. Araki, N. Komoda, K. Suganuma, H. Uchida, and K. Shinozaki, “Strongly adhesive and flexible transparent silver nanowire conductive films fabricated with a high-intensity pulsed light technique,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 44, p. 23561, 2012.
- [122] J. Idier, W. Neri, C. Labrugère, I. Ly, P. Poulin, and R. Backov, “Modified silver nanowire transparent electrodes with exceptional stability against oxidation,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 10, p. 105705, 2016.
- [123] R. Backov, P. Poulin, and J. Idier, “Method for the preparation of a transparent and conductive auto supported Ag NW film and applications thereof, WO2016009242,” 2015.
- [124] Y. Ahn, Y. Jeong, and Y. Lee, “Improved thermal oxidation stability of solution-processable silver nanowire transparent electrode by reduced graphene oxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p. 6410, 2012.
- [125] D. S. Ghosh, T. L. Chen, V. Mkhitarian, N. Formica, and V. Pruneri, “Solution processed metallic nanowire based transparent electrode capped with a multifunctional layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 22, pp. 1–5, 2013.

I. Les électrodes transparentes

- [126] Y. Jiang, J. Xi, Z. Wu, H. Dong, Z. Zhao, B. Jiao, and X. Hou, "Highly Transparent, Conductive, Flexible Resin Films Embedded with Silver Nanowires," *Langmuir*, vol. 31, pp. 4950–4957, 2015.
- [127] C. Mayousse, C. Celle, A. Fraczkiewicz, and J. Simonato, "Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 2107–2115, 2015.
- [128] J. Jiu, J. Wang, T. Sugahara, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, K. Suganuma, M. Hara, E. Nakazawa, and H. Uchida, "The effect of light and humidity on the stability of silver nanowire transparent electrodes," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 27657–27664, 2015.
- [129] L. Hu, H. Kim, J. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2955–2963, 2010.
- [130] Y. Wang, T. Feng, K. Wang, M. Qian, Y. Chen, and Z. Sun, "A Facile Method for Preparing Transparent, Conductive, and Paper-Like Silver Nanowire Films," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–5, 2011.
- [131] H. Hosseinzadeh Khaligh, K. Liew, Y. Han, N. M. Abukhdeir, and I. A. Goldthorpe, "Silver nanowire transparent electrodes for liquid crystal-based smart windows," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 132, pp. 337–341, 2015.
- [132] L. B. Valdes, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors," *Proceedings of the I.R.E.*, vol. 29, pp. 420–427, 1954.
- [133] F. M. Smits, "Measurements of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell Syst. Tech. J.*, pp. 711–718, 1958.
- [134] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 4086–4089, 1976.
- [135] R. E. Glover and M. Tinkham, "Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40kTc," *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 243–256, 1957.
- [136] M. Dressel and G. Guner, "Optical properties of electrons in matter," in *Electrodynamics of solids*, 2005.
- [137] A. Pekker and K. Kamaras, "A general figure of merit for thick and thin transparent conductive carbon nanotube coatings," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 5, pp. 1–17, 2010.
- [138] S. De, T. Higgins, and P. Lyons, "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1767–1774, 2009.
- [139] S. De, P. J. King, P. E. Lyons, U. Khan, and J. N. Coleman, "Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7064–72, Dec. 2010.
- [140] D. Jacobs, K. Catchpole, F. Beck, and T. White, "A Re-Evaluation of Transparent Conductor Requirements for Thin-Film Solar Cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 4490–4496, 2016.
- [141] T. M. Barnes, M. O. Reese, J. D. Bergeson, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, M. C. Beard, J. Bult, and J. Van De Lagemaat, "Comparing the fundamental physics and device performance of transparent, conductive nanostructured networks with conventional transparent conducting

oxides," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 353–360, 2012.

- [142] S. De and J. N. Coleman, "The effects of percolation in nanostructured transparent conductors," *Mrs Bull.*, vol. 36, no. 10, pp. 774–781, 2011.
- [143] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 1, 2007.

Chapitre II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Introduction

Parmi les quelques alternatives possibles à l'électrode transparente d'ITO, le matériau qui semble le plus adapté au projet ISOCEL a été identifié : les nanofils d'argent (Ag NWs). Sa mise en forme en tant que film mince transparent et conducteur peut s'effectuer grâce à différentes méthodes de dépôt utilisant la voie liquide. Là encore il a fallu trancher et la technique de spray-coating (aspersion en français) a été retenue notamment pour sa capacité à créer des motifs sur de grandes surfaces de verre ou PET. La finalité restant la fabrication de modules OPV, il s'agira ici de développer une électrode robuste de façon reproductible. Des comparaisons avec la référence d'ITO seront constamment effectuées afin de mieux apprécier les performances des électrodes de Ag NWs fabriquées.

Ce chapitre est divisé en 3 parties s'articulant autour de la préparation d'une électrode transparente de Ag NWs par la technique de dépôt de spray-coating. Dans un premier temps le système expérimental de dépôt par spray-coating sera décrit, en détaillant ses différents paramètres ajustables. Puis viendra l'optimisation de ces paramètres via des séries de dépôts de Ag NWs sur substrats de verre avec différentes conditions expérimentales, dans le but de trouver le meilleur compromis pour les propriétés des couches fabriquées. Le même travail d'optimisation sera ensuite mené pour des dépôts de Ag NWs sur substrats de PET, afin d'obtenir une électrode transparente intégrable à des dispositifs OPV flexibles.

II.1. Description du montage de dépôt par spray-coating

La technique de dépôt par spray-coating est très répandue et loin d'être limitée au domaine de l'électronique organique (peinture, métallurgie, traitement de surface). Son principe de base est d'éjecter un liquide sous forme de gouttes sub-micrométriques qui viennent se déposer sur une surface, où elles sèchent afin de former un film. L'épaisseur de ce film dépend notamment du nombre d'éjections réalisées, ainsi que de plusieurs autres paramètres incontournables tels que : les conditions du montage expérimental ainsi que la formulation de l'encre à déposer. Le choix de cette méthode ainsi que son principe de fonctionnement seront expliqués dans cette partie.

Le procédé « spray à air » utilisé dans ces travaux, est relativement simple puisqu'il emploie uniquement la gravité terrestre et de l'air comprimé pour pulvériser la dispersion de Ag NWs sur le substrat. Grâce à ce système simple, des films conducteurs et hautement transparents peuvent être aisément obtenus sur grande surface pour un coût modéré.

Parmi les avantages offerts par cette technique de dépôt, la possibilité d'utiliser des masques et de chauffer le substrat sont primordiaux. D'une part, la possibilité d'imprimer des motifs est très avantageuse dans l'optique de fabriquer des modules OPV : cela évite une étape de gravure lors de la définition des zones actives [1] tout en conservant une résolution très acceptable, même lorsque les masques sont en plastique (voir partie III.3.1.3). L'adaptabilité de ce procédé est également attrayante car une fois le protocole de dépôt d'une encre optimisé, il peut être transposé à tous types de dispositifs selon le motif imprimé. D'autre part la présence d'une plaque chauffante permet une évaporation rapide du solvant, et ainsi la réduction du temps d'attente entre deux pulvérisations successives d'encre. L'uniformité des films est alors assurée par l'état de surface du film entre deux expulsions de matière, qui est un paramètre important pour ce genre de dépôt [2]. D'autres fonctionnalités du dépôt par spray ne sont pas exploitées dans ce montage, comme le possible mouvement du pistolet au-dessus du substrat mais aussi l'alimentation en encre qui pourrait être assurée par un pousse-seringue [3] ou une arrivée de gaz [4] pour un meilleur contrôle du débit de matière.

Le montage de dépôt par spray, fabriqué sur-mesure au laboratoire, qui a permis la réalisation d'électrodes transparentes de Ag NWs est visible sur la Figure II.1. Il se trouve sous une hotte aspirante pour que les vapeurs de solvant y restent confinées, et comporte diverses parties qui définiront les paramètres à fixer, afin d'obtenir des films de qualité grâce à une optimisation globale. Un schéma résumant le fonctionnement du montage est montré en Figure II.2. Les appareils présents sur ce montage et leurs paramètres associés sont décrits dans le Tableau II.1.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

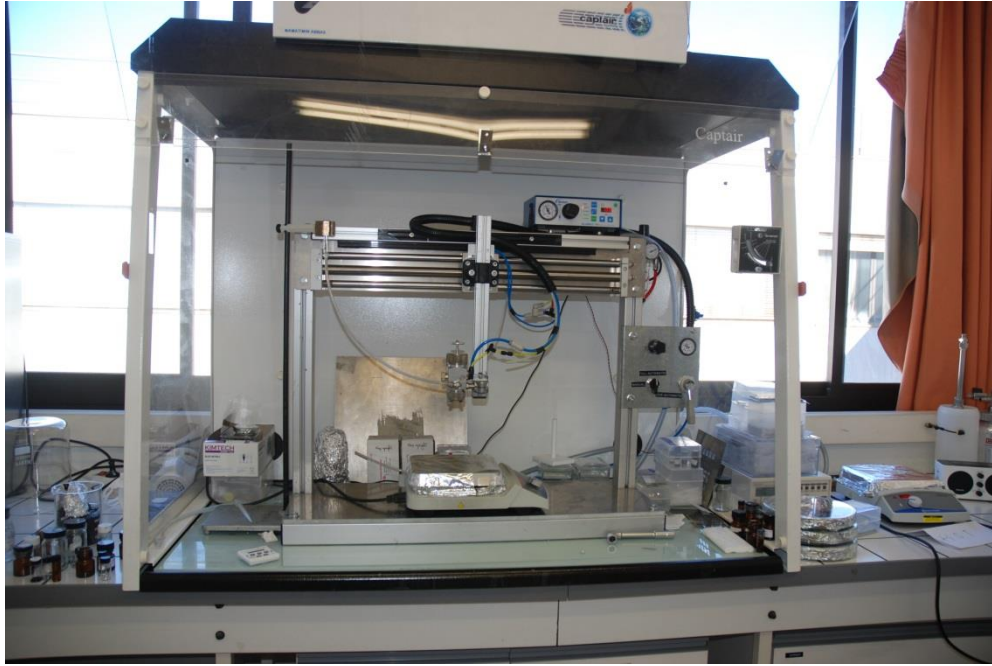


Figure II.1. Photographie du montage de dépôt par spray-coating

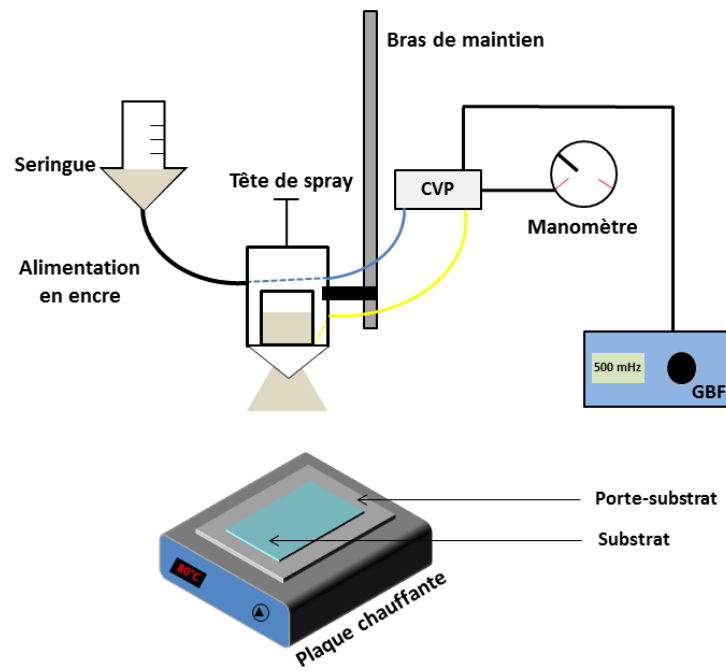


Figure II.2. Schéma de fonctionnement du montage de dépôt par spray

Appareil	Paramètre
Générateur basses fréquences (GBF)	Fréquence d'expulsion
Contrôleur de valve de pulvérisation (CVP)	Durée de l'expulsion
Manomètre	Pression d'expulsion
Plaque chauffante	Température substrat
Pistolet automatique de pulvérisation (tête de spray)	Forme du jet
Bras de maintien	Distance buse – substrat

Tableau II.1. Appareils utilisés dans le montage de dépôt par spray et leurs paramètres associés

Maintenant que les paramètres en présence ont été identifiés ils vont pouvoir être testés avec des dispersions de Ag NWs, sur des substrats de verre dans un premier temps.

II.2. Dépôt des Ag NWs sur verre

Bien que la finalité de ces travaux soit d'utiliser des substrats souples, une première approche sur verre va permettre d'évaluer plus rapidement les liens entre chaque paramètre (physique et chimique) et leur importance dans l'obtention de films uniformes. Dans l'optique de réaliser des dispositifs OPV, des tests préliminaires d'impression de motifs à travers un masque sont également conduits. Les procédures de préparation des substrats ainsi que de l'encre de Ag NWs seront décrites auparavant.

II.2.1. Préparation et maintien des substrats

Des substrats de verre (Marienfeld Superior) de dimensions 76 x 52 mm² et d'épaisseur 1 mm ont été utilisés. Leur nettoyage est toujours effectué de manière similaire : ils sont plongés dans un bécher d'acétone contenu dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes, puis successivement dans de l'éthanol et de l'isopropanol avec la même durée. Ils sont ensuite séchés dans une étuve à 110°C ou directement avec une soufflette à air comprimé. Selon le type d'encre utilisée, la surface des substrats peut être traitée par un plasma UV-Ozone précédant le dépôt afin de la rendre plus hydrophile. Lorsque la qualité du film obtenu après dépôt n'est pas satisfaisante, les substrats sont susceptibles d'être recyclés par un nettoyage à l'eau savonneuse (Hellmanex) puis de subir une nouvelle fois le cycle de lavage classique avant réutilisation pour d'autres tests. Lors des essais, les substrats sont maintenus par un cadre métallique dont les dimensions sont spécialement adaptées. L'ensemble se trouve sur une plaque en métal servant de porte-substrat et posée sur la plaque chauffante, dans le but d'assurer une température uniforme à la surface du substrat.

II.2.2. Formulation des nanofils d'argent

Les premières solutions commerciales de Ag NWs utilisées ont été achetées chez Seashell Technology, une entreprise basée aux Etats-Unis et spécialisée dans la synthèse de nanomatériaux. Deux types de nanofils étaient particulièrement intéressants pour l'application visée : les lots AgNW-25 et AgNW-60 dont les spécificités sont données Figure II.3. Les nanofils du lot AgNW-25 présentent un diamètre moyen d'environ 26 nm pour une longueur de 18 μm alors que ceux du lot AgNW-60 ont un diamètre moyen de 55 nm pour une longueur de 8 μm .

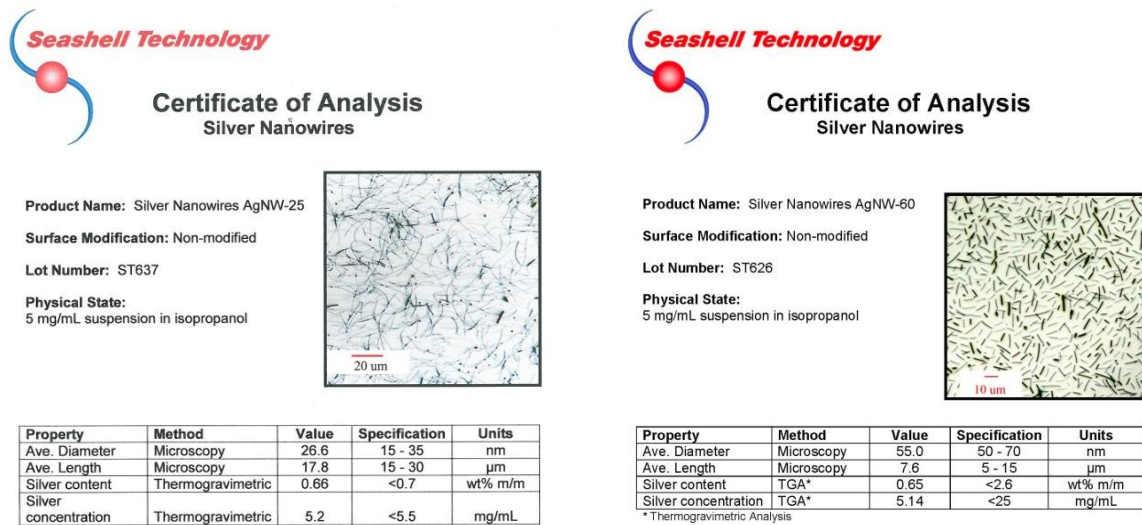


Figure II.3. Spécifications des lots de Ag NWs commerciaux de chez Seashell Technology utilisés

A titre indicatif le prix du gramme de Ag NWs brut s'élevait à 5000\$ pour le lot AgNW-25 et 3000\$ pour le lot AgNW-60, ce qui est loin d'être négligeable. Les rapports d'aspects des NWs, correspondant au ratio de leur longueur sur leur diamètre (voir partie I.1.3.4.b), sont largement supérieurs à 100 dans les deux lots. Comme précisé dans les spécifications, les Ag NWs sont dispersés dans de l'isopropanol à hauteur de 5 mg/mL. Cette concentration est bien trop importante pour une utilisation en spray à air et la solution-mère doit donc être diluée, sans cela, la buse risquerait de se boucher et les gouttes expulsées auraient des dimensions très disparates. Une concentration de 0,5 mg/mL a été utilisée dans toute la suite des travaux sur verre, les encres étaient alors suffisamment diluées pour ne pas bloquer la buse du spray et l'apparence des films semblait satisfaisante (pas de grosses gouttes observées). Par ailleurs, les quantités de Ag NWs commandées initialement étaient trop faibles pour couvrir tout le projet, et lors d'une demande de devis ultérieure, le fournisseur nous a signifié son incapacité à livrer davantage de matériaux lui-même. Nous nous sommes alors tournés vers un autre fournisseur Nanopyxis, une entreprise coréenne. Les Ag NWs de référence NTC-23 possèdent un diamètre annoncé de 23 ± 5 nm avec une longueur à 20 ± 5 μm . Ces Ag NWs présentent donc les dimensions les plus proches du lot AgNW-25 précédemment utilisé et ils étaient aussi dispersés dans l'isopropanol mais à hauteur de 1 mg/mL. Dans les expériences décrites dans ce manuscrit, si le nom du fournisseur n'est pas précisé il s'agira du lot AgNW-25 de chez Seashell.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Dans les expériences suivantes, il a été nécessaire d'utiliser des dispersions de Ag NWs dans des solvants autres que l'isopropanol (méthanol et eau), en particulier afin de varier le point d'ébullition du solvant [5]. Pour ce faire l'encre est alors centrifugée (appareil Universal 320 de chez Hettich Zentrifugen), ce qui permet d'extraire le solvant de base avant de redisperser à la concentration voulue les Ag NWs dans le nouveau solvant approprié. L'apparence d'un tube avant et après 1 heure de centrifugation à 3000 rpm est montrée Figure II.4. Une fois les Ag NWs dispersés dans le nouveau solvant, la dispersion est laissée sous agitation magnétique pendant environ 30 minutes avant utilisation. Un bain à ultrasons peut également être utilisé afin d'éviter l'agrégation des Ag NWs mais il faut pouvoir en contrôler la puissance pour éviter de casser ces derniers. Il est important de noter que les solvants autres que l'isopropanol n'assurent pas une stabilité de l'encre aussi durable et il faut donc prévoir les volumes à préparer en conséquence pour éviter le gaspillage. De plus, l'encre peut encore être modifiée par l'ajout d'autres agents afin d'améliorer l'uniformité du film lors de sa formation, comme évoqué plus loin dans la section II.2.4.1.

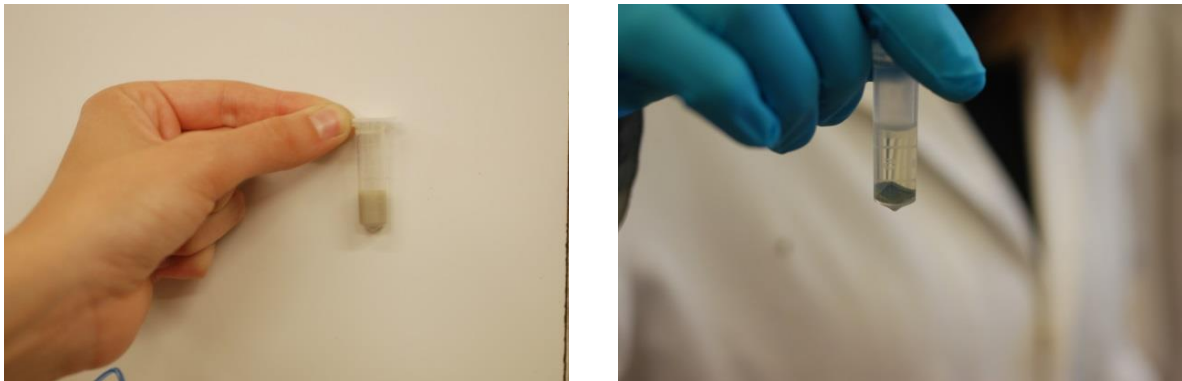


Figure II.4. Photographie d'un tube de dispersion de Ag NWs avant (gauche) et après (droite) centrifugation

Bien que les Ag NWs soient sur le marché depuis des années, leur stabilité en solution va dépendre de la concentration et du solvant. Dans le cas des Ag NWs utilisés pour les travaux présentés dans ce manuscrit, plusieurs phénomènes ont été observés lorsqu'ils étaient dispersés dans l'isopropanol ou le méthanol et à différentes concentrations. Les premières dispersions commerciales commandées chez Seashell Technology étaient concentrées à hauteur de 5 mg/mL dans l'isopropanol, ce qui avait pour effet de précipiter les Ag NWs lorsque la fiole restait trop longtemps sans mouvement (au-delà de 10-15 jours). Toutefois après une agitation manuelle légère la dispersion reprenait forme ce qui n'est pas le cas pour les Ag NWs redispersés dans le méthanol. Même à une faible concentration de 0,5 mg/mL ils précipitaient plus rapidement et surtout la dispersion n'était plus stable passée l'agitation. Ceci est illustré sur les photos de la Figure II.5 montrant une fiole avant et après agitation d'une dispersion de Ag NWs dans le méthanol. Les bulles présentes indiquent que la dispersion est inutilisable et posent la question de la durée de vie d'une telle encre. La mise en forme en tant qu'électrode transparente des Ag NWs va être maintenant abordée.



Figure II.5. Photographie d'une fiole de Ag NWs dispersés dans le méthanol laissée reposer pendant plus d'une semaine (gauche) et une fiole de la même dispersion agitée après avoir reposé pendant plus d'une semaine (droite)

II.2.3. Optimisation des paramètres de dépôt par spray

Dans un premier temps, seul l'aspect visuel des films a été jugé pour l'optimisation des paramètres des différents appareils du montage. Il était souhaitable d'assurer l'obtention de couches visuellement uniformes avant de passer à leur caractérisation en tant qu'électrode. Les variables du montage ont été étudiées en amont sur des encres de polyaniline (PANI) avec un autre étudiant du laboratoire. Cela a permis d'identifier les paramètres les plus influents : la fréquence et la pression d'expulsion, la température du substrat et la distance entre le pistolet et le substrat. Tous ces essais ont été réalisés avec le lot AgNW-25, dilué à la concentration de 0,5 mg/mL dans l'isopropanol et déposé sur de grands substrats de verre. Les commentaires faits dans cette partie s'appuient sur des observations systématiques et vont montrer les relations entre chaque paramètre.

II.2.3.1. Effet de la fréquence d'expulsion

Concernant la fréquence d'expulsion, elle doit être suffisamment basse pour que le solvant ait le temps de s'évaporer avant la prochaine arrivée de matière. Si ce n'est pas le cas, l'aire située juste en-dessous de la buse recevra une quantité de matière relativement importante en un temps très court, qui va s'agréger préférentiellement en certains endroits et sécher uniquement à la fin du dépôt. Cependant si les expulsions sont trop espacées le film va complètement sécher, ce qui aura pour conséquence de former des îlots de matière déconnectés les uns des autres. Le choix de la bonne fréquence des jets semble dépendre en priorité du solvant de l'encre et de la température du substrat car ces deux paramètres vont largement influencer sur l'état de surface du film entre deux expulsions d'encre, et donc sur la qualité de la couche finale. Cette fréquence sera comprise entre 100 et 200 mHz lors des dépôts présentés dans le manuscrit.

II.2.3.2. Effet de la pression d'expulsion

En parallèle, la pression à laquelle la matière est éjectée va également impacter cet état de surface transitoire. Une pression inférieure à 1 bar générera des gouttes de taille très variable qui se déposent de manière aléatoire sur le substrat receveur avec en conséquence une détérioration à la fois de la continuité électrique et de la planéité de la surface. Une pression bien ajustée permettra d'obtenir des films continus grâce à une répartition homogène des Ag NWs. Par ailleurs, une pression supérieure à 2 bar risque d'entraîner la formation d'agrégats et de repousser la matière vers les bords du substrat. La marge de manœuvre sur la pression d'éjection est assez limitée ($1 \text{ bar} < P < 2 \text{ bar}$) et celle-ci a été fixée arbitrairement à 1,5 bar.

II.2.3.3. Effet de la température de la plaque chauffante

Toujours directement en lien avec le type d'encre utilisé, la température du substrat lors du dépôt s'avère cruciale. Dans le cas où aucun chauffage n'est exercé, la couche déposée est restée liquide, même avec une fréquence très faible, et la force exercée par le jet incident soufflait la matière hors de la zone utile. Un recuit après dépôt n'a pas suffi pour redonner un aspect filmogène. Le chauffage du substrat s'est donc avéré indispensable. De plus, bien que le point d'ébullition des solvants utilisés pour la dispersion des Ag NWs soit relativement bas ($\leq 100^\circ\text{C}$), ils doivent pouvoir s'évaporer en quelques secondes de la surface comme expliqué dans la section relative à la fréquence d'expulsion. L'isopropanol ayant une température d'ébullition de $82,6^\circ\text{C}$ il serait souhaitable que lors du dépôt, le substrat soit chauffé à une température légèrement inférieure (environ 80°C) afin de ne pas évaporer le solvant de manière instantanée ($< 1 \text{ s}$) au contact du substrat et ainsi assurer un bon état de surface entre deux expulsions de matière. Or en raison de la résistance thermique du substrat de verre, la température à la surface du substrat est inférieure à la celle de la plaque chauffante d'où l'augmentation de la consigne à 85°C .

II.2.3.4. Effet de la distance pistolet-substrat

Enfin la distance entre le pistolet de pulvérisation et la surface à recouvrir joue aussi un rôle non négligeable dans l'obtention de films uniformes. En accord avec une pression suffisante, plus cette distance sera courte et plus le dépôt sera concentré sur une aire restreinte, l'angle solide diminuant. De plus cette proximité doit être contrôlée afin d'éviter des éclaboussures, ce qui nuirait à la qualité de la couche finale. Le bon choix de ce paramètre dépend lui aussi du type d'encre employé, autant au niveau du solvant que de la concentration. Plus la distance à parcourir pour les gouttes éjectées est grande, plus la quantité de solvant susceptible de se vaporiser pendant l'éjection sera conséquente. L'état de surface transitoire entre deux expulsions d'encre va aussi dépendre de la concentration des gouttes incidentes, c'est-à-dire de la quantité de solvant présente lors du contact avec le substrat. S'il reste beaucoup de solvant en surface, cela permettra au film de se former de manière homogène mais il faudra alors plus de temps avant qu'il ne s'évapore et qu'une nouvelle expulsion d'encre puisse avoir lieu. A l'inverse, des gouttes trop peu concentrées conduiraient à une couche moins uniforme et surtout à une rugosité plus élevée. Sur le montage utilisé pour ces travaux, la distance pistolet-substrat s'étend entre 10 et 15 cm.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

En résumé, les paramètres « physiques » imposés par le montage sont tous liés les uns aux autres à des degrés variables. C'est pourquoi un compromis doit être envisagé lors du réglage des différents appareils, toujours dans l'optique d'aboutir à des films uniformes. Cette finalité ne peut être atteinte qu'en optimisant l'uniformité de l'état de surface entre deux expulsions successives, qui permettra un bon arrangement des Ag NWs conduisant le plus rapidement possible au seuil de percolation (i.e. obtenir une bonne interconnectivité avec le minimum de matière). Les conditions retenues après cette première série de tests sont résumées dans le Tableau II.2. Néanmoins ces grandeurs physiques dépendent aussi des propriétés physico-chimiques de l'encre employée, qui sera décrite ci-après.

Appareil	Paramètre	Valeur associée
GBF	Fréquence d'expulsion	100 mHz
Manomètre	Pression d'expulsion	1,5 bar
Plaque chauffante	Température substrat	85°C (isopropanol)
Bras	Distance buse – substrat	15 cm

Tableau II.2. Résumé des paramètres du montage de spray à air déterminés après optimisation

II.2.4. Optimisation de la formulation

L'importance de la nature de la formulation qui sera déposée a bien été précisée précédemment en tant qu'élément indissociable des paramètres du montage. La possibilité d'ajouter un agent chimique et les propriétés du solvant seront discutées afin de trouver un autre compromis avec la concentration fixée à 0,5 mg/mL.

II.2.4.1. Ajout d'un agent liant à la dispersion

L'ajout d'un agent liant a été envisagé afin d'améliorer la filmogénéité lors de l'état transitoire entre deux expulsions et ainsi permettre d'atteindre le seuil de percolation plus rapidement tout en réduisant la rugosité en surface. Un des agents liants les plus connus pour ce genre d'application est l'alcool polyvinylique (PVA), dont la structure est montrée en Figure II.6.

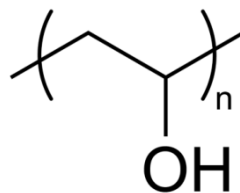


Figure II.6. Structure chimique de l'alcool polyvinylique (PVA)

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Soluble dans l'eau, ce polymère est utilisé notamment dans les peintures, les adhésifs ou encore le textile. Dans le domaine de l'électronique organique, on retrouve surtout le PVA dans les encres dédiées à l'impression jet d'encre afin d'améliorer leurs rhéologies [6]. Concernant son utilisation au cours de ces travaux, un PVA de masse molaire égale à $205\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été dissout à diverses concentrations dans l'eau puis ajouté dans la dispersion des Ag NWs dans l'isopropanol, le tout étant laissé sous agitation magnétique durant au moins une heure avant emploi. Nous avons fait varier les concentrations en Ag NWs et en PVA de l'encre, en maintenant les paramètres « physiques » du montage constants (ils correspondent toujours à ceux donnés dans le Tableau II.2). Les Ag NWs ont été dispersés à hauteur de 0,33 mg/mL et 0,5 mg/mL dans l'isopropanol, puis le PVA a été rajouté à des concentrations de 50 et 100 mg/mL. Ces valeurs sont basées sur les résultats de travaux d'un ancien doctorant du laboratoire ayant développé des encres de polymère déposables par la même technique de spray.

L'influence de l'ajout de PVA sur les propriétés optoélectroniques des films sont présentées en Tableau II.3. A concentration en Ag NWs constante (0,5 mg/mL) l'ajout de PVA modifie sensiblement les propriétés optoélectroniques des films. Une concentration en PVA de 50 mg/mL permet de diminuer la résistance carrée de 45 à $16\ \Omega/\square$ mais réduit également la transmission. Cependant la figure de mérite est améliorée en passant de 40 à 60. En revanche une trop forte concentration en PVA (100 mg/mL) fait augmenter la résistance surfacique et par suite chuter la figure de mérite, à cause du caractère isolant du PVA. En outre, une plus faible concentration en Ag NWs (0,33 mg/mL) semble amener le film formé à la limite du seuil de percolation pour un même nombre de passages : la résistivité de la couche est bien plus élevée que pour la concentration à 0,5 mg/mL pour une transmittance comparable. Une concentration minimum de 0,5 mg/mL en Ag NWs est donc attendue, tandis que la concentration en PVA doit rester inférieure à 100 mg/mL pour garder une résistance surfacique inférieure à $20\ \Omega/\square$.

[Ag NWs] (mg/mL)	[PVA] (mg/mL)	R_{\square} (Ω/\square)	T(%) à 550 nm	Figure de mérite
0,5	0	45 ± 16	82	40
0,33	50	229 ± 87	76	6
0,5		16 ± 5	69	60
0,5	100	204 ± 70	63	4

Tableau II.3. Propriétés optoélectroniques des films incluant du PVA en tant qu'agent liant dans une dispersion de Ag NWs dans l'isopropanol.

Le PVA a également été ajouté à une dispersion de Ag NWs dans l'eau afin d'étudier l'influence du solvant avec ajout de PVA. En effet le rôle de liant du PVA est essentiellement dû aux liaisons hydrogène entre groupements -OH, assurant ainsi la stabilité du réseau entier [7]. Or si les liaisons hydrogènes restent fortes dans l'eau, elles le sont beaucoup moins dans l'isopropanol [8]. Une autre dispersion de Ag NWs a donc été préparée dans l'eau puis le PVA ajouté à hauteur de 50 mg/mL. En reprenant les mêmes conditions de spray que pour les encres de Ag NWs dans l'isopropanol, les films obtenus ont un aspect correct mais ne sont plus du tout conducteurs. Il est fort probable que les liaisons hydrogène créent une plus forte interaction entre les Ag NWs et le PVA, ce qui limite le transport des charges entre les nanofils et réduit donc la conductivité du film.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

D'autre part la rugosité en surface n'a pas pu être évaluée de manière quantitative et précise sur ces films, pour deux raisons : les substrats étaient trop grands pour être mesurés avec l'AFM dont dispose le laboratoire, et la résolution du profilomètre optique ne permettait pas d'obtenir des images exploitables (sûrement à cause de la très grande rugosité des surfaces, qui déformait les franges d'interférence). Toutefois une estimation de l'état de surface a été réalisée avec le profilomètre mécanique, afin de déterminer l'influence du PVA sur celui-ci. Les profils enregistrés sont visibles sur la Figure II.7 et montrent que le PVA induit une augmentation de la rugosité des films, quel que soit le solvant hôte des Ag NWs.

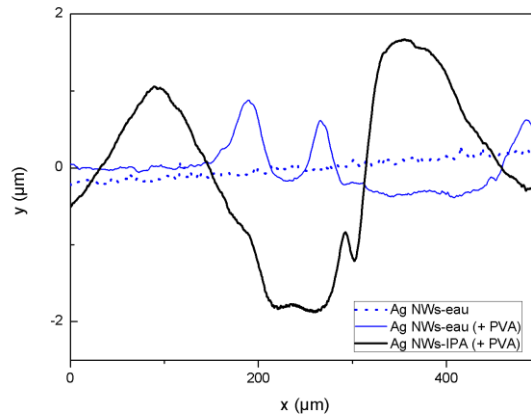


Figure II.7. Influence du PVA sur l'état de surface des films de Ag NWs dans l'eau et l'isopropanol (profils enregistrés avec le profilomètre mécanique)

Pour conclure sur cette série d'expériences, l'ajout de PVA n'a pas été retenu dans la suite des travaux à cause de la rugosité engendrée en regard d'améliorations négligeables par ailleurs. Il existe bien des électrodes composites de Ag NWs-PVA dans la littérature avec de bonnes performances [9], néanmoins les techniques de fabrication utilisées dans ce cas (filtration sur membrane des Ag NWs puis dépôt du PVA par spin-coating) sont difficilement adaptables à l'application de modules OPV visée car limitées à l'échelle du laboratoire (voir section I.2.1.3).

II.2.4.2. Influence du solvant sur les caractéristiques optoélectroniques des électrodes

Les Ag NWs, après synthèse et lavage, sont dispersés dans un solvant polaire comme expliqué dans la section I.2.1.2. L'isopropanol est le plus communément utilisé et c'est dans ce milieu que se trouvent les Ag NWs de l'encre commerciale acquise pour ces travaux. Lors des premiers essais décrits précédemment, cette dispersion était simplement diluée pour atteindre la concentration adaptée au dépôt par spray à air sans changer de solvant. Or la vitesse d'évaporation du solvant joue un rôle important dans la formation de couches uniformes, notamment lors de l'état transitoire entre deux éjections d'encre. Afin d'étudier l'influence de ce phénomène, deux autres solvants présentant des points d'ébullition supérieur et inférieur à l'isopropanol ont été testés : le méthanol qui possède une chaîne carbonée plus courte que l'isopropanol et qui va donc s'évaporer à une température plus basse ($T_{eb} = 65^{\circ}\text{C}$) et l'eau ($T_{eb} = 100^{\circ}\text{C}$).

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Les propriétés de ces trois solvants ainsi que les paramètres utilisés pour leur dépôt par spray sont résumés dans le Tableau II.4. Par ailleurs, il ne sera plus seulement question de l'aspect visuel des films dans cette étude : ce sont maintenant leurs caractéristiques optoélectroniques et surfaciques qui permettront de les départager.

Solvant	Méthanol	Isopropanol	Eau
Structure chimique	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Point d'ébullition (°C)	65	82	100
Température de la plaque chauffante (°C)	65	85	95
Densité	0,791	0,786	1
Nombre d'expulsions réalisées avec 10 mL de solution	180	200	120

Tableau II.4. Propriétés des solvants utilisés lors de l'étude des paramètres chimiques

Les dispersions dans les milieux autres que l'isopropanol ont été réalisées après centrifugation de l'encre commerciale à 3000 rpm pendant une heure. Les films obtenus sont visibles sur la Figure II.8. De toute évidence, et cela est manifeste sur les photographies des films, plus il y aura de passages et plus le film sera opaque mais conducteur (voir Tableau II.5). Comme décrit dans la partie I.1.3.4.b, il existe un seuil de percolation à partir duquel les Ag NWs sont suffisamment en contact pour assurer une conductivité électrique à travers tout le réseau qu'ils forment. Une fois atteint, l'ajout d'autres couches de Ag NWs n'est plus nécessaire car alors la transmittance se dégrade pour une amélioration de conductivité marginale. Le compromis recherché réside donc dans le minimum de passages requis pour créer ce réseau de percolation.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

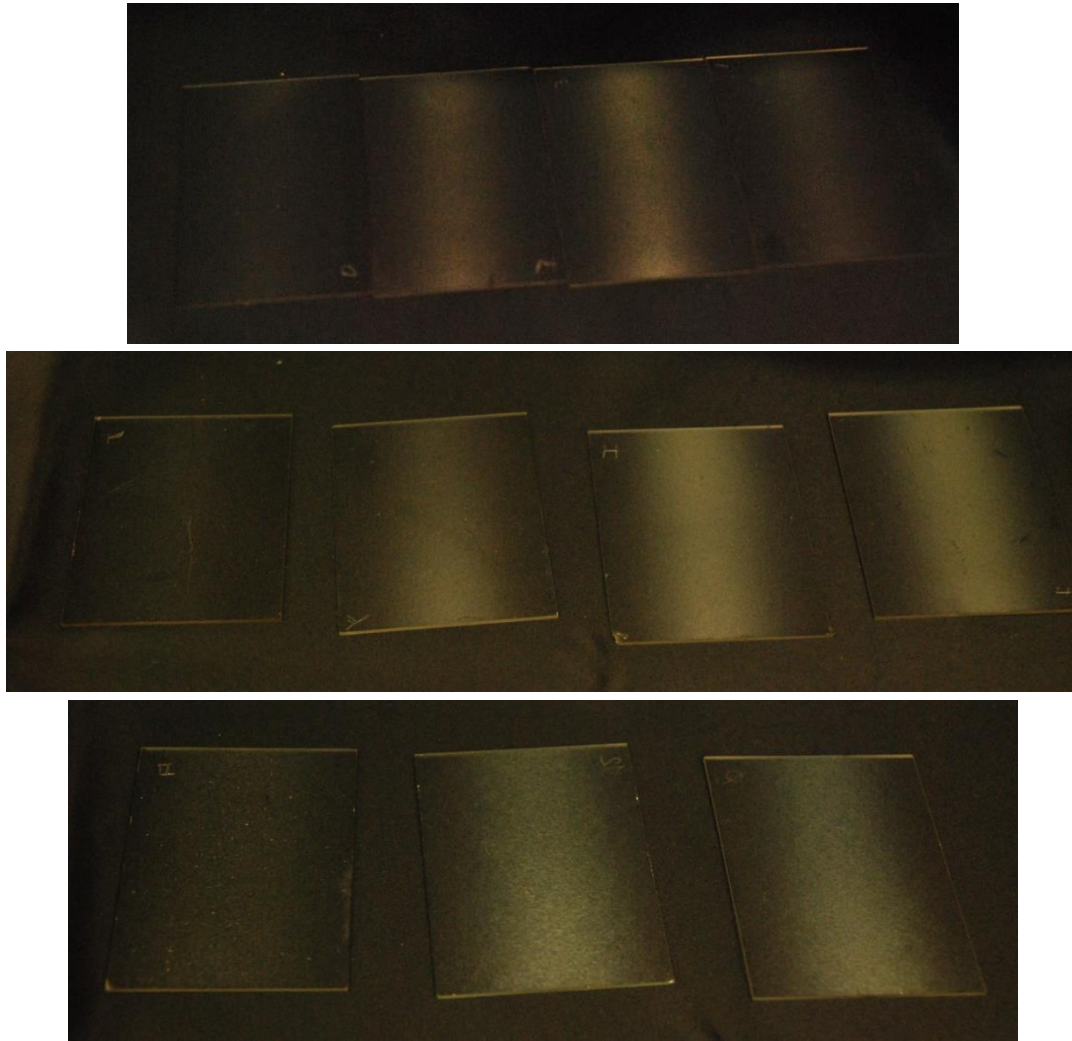


Figure II.8. Photographies des films obtenus à partir de dispersions de Ag NWs dans différents solvants et avec des nombres de passages croissants : méthanol (N = 20, 40, 60), isopropanol (N = 20, 40, 60, 80) et eau (N = 20, 40, 60)

Le Tableau II.5 présente les valeurs de la résistance surfacique R_{sq} , de la transmittance à 550 nm et de la figure de mérite $\sigma_{DC} / \sigma_{op}$ (voir partie I.2.2.3) pour les différents solvants, en fonction du nombre de passages. Les valeurs de résistance surfacique indiquent que le seuil de percolation est largement atteint pour tous les films sauf un. Seule la couche d'Ag NWs constituée après 20 passages de la dispersion dans l'isopropanol n'est pas encore dans ce régime, étant donné qu'il n'a pas été possible de mesurer une seule valeur avec la technique des 4 pointes. La transmittance dans le visible présentée en Figure II.9 illustre bien l'augmentation de l'opacité associée au nombre croissant de passages. En comparant les différents solvants on observe que l'isopropanol produit les films les plus transparents à nombre de passages égal. Un phénomène également bien remarquable est la chute de la transmittance entre 20 et 40 passages pour l'eau et le méthanol, qui se produit plutôt entre 40 et 60 passages pour l'isopropanol. Cela semble être une raison du changement de régime dans la percolation du réseau de Ag NWs car la résistance surfacique évolue de la même manière. Quant à l'augmentation de la transmittance entre 40 et 60 passages observée avec le méthanol, elle a été mesurée à plusieurs reprises. Il est possible que l'organisation des nanofils sur le substrat soit plus favorable malgré une plus grande quantité de matière.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Enfin, les figures de mérite déterminées sur les films déposés avec l'isopropanol sont nettement inférieures à celles mesurées avec l'eau ou le méthanol. En effet ceux-ci sont largement plus conducteurs pour des valeurs de transmission comparables, ce qui fait chuter la figure de mérite de 160 avec l'eau et 240 avec le méthanol à seulement 60 pour l'isopropanol.

Solvant	Nombre de passages	R_{\square} (Ω/\square)	T(%) à 550 nm	Figure de mérite
Méthanol	20	14 ± 3	85	150
	40	6 ± 1	66	140
	60	4 ± 1	69	240
Isopropanol	20	/	89	/
	40	45 ± 16	82	40
	60	16 ± 8	70	60
Eau	20	11 ± 2	80	140
	40	4 ± 0	60	160
	60	3 ± 0	45	130
ITO sur verre (Vision Tek)		10	94	600

Tableau II.5. Propriétés optoélectroniques des films obtenus à partir de dispersions de Ag NWs dans différents solvants et avec des nombres de passages croissants

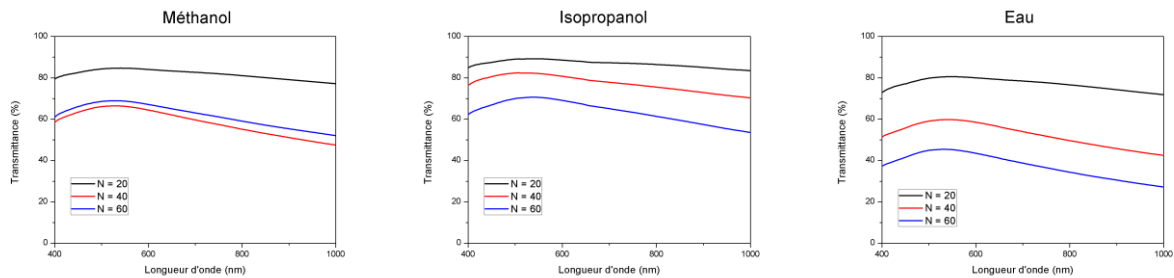
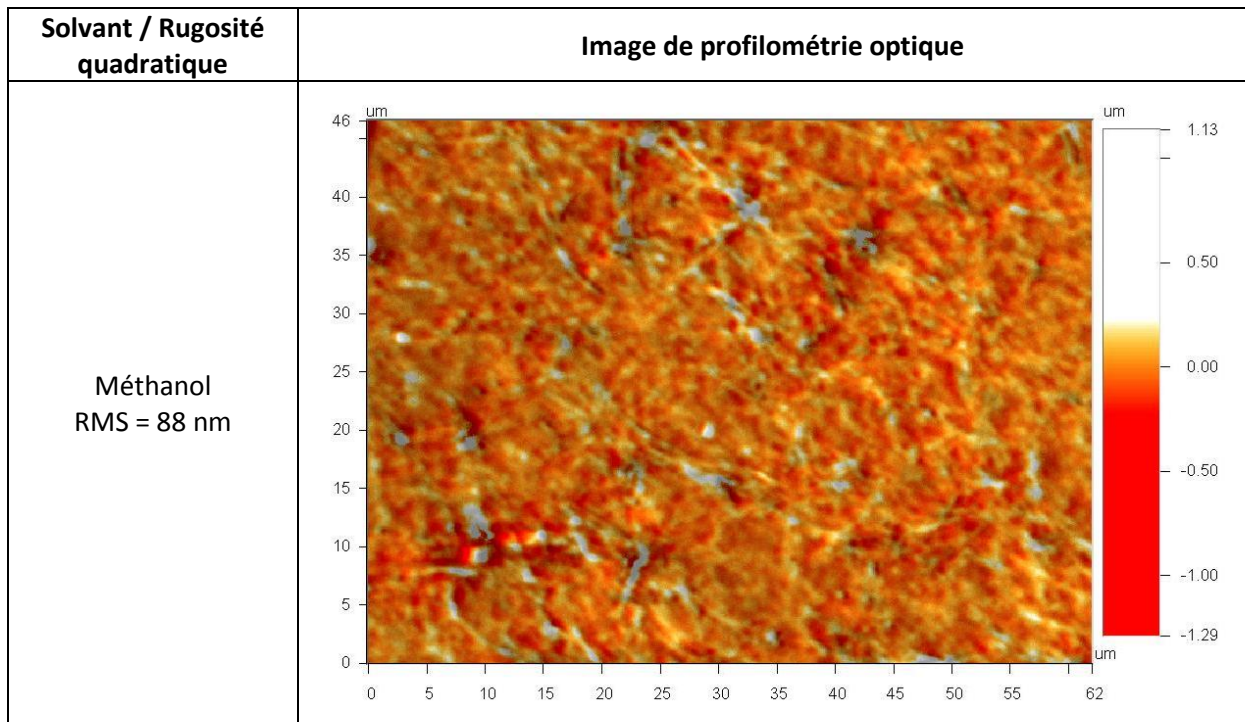


Figure II.9. Spectres de transmission optique des films obtenus à partir de dispersions de Ag NWs dans différents solvants et avec des nombres de passages croissants

Bien que l'eau soit un solvant largement plus souhaitable que le méthanol, ce dernier la devance en termes de performances pour la réalisation d'électrodes transparentes. Pour des résistances surfaciques relativement proches, le méthanol forme des couches plus transparentes, et par conséquent à figure de mérite plus grande. Enfin les valeurs relatives à l'ITO sont affichées dans le Tableau II.5 à titre indicatif, pour donner une idée plus concrète de ce qui est déjà disponible sur le marché. Ces substrats d'ITO sur verre sont couramment utilisés au laboratoire lors de la fabrication de dispositifs électroniques organiques. On remarque qu'à résistance carrée équivalente, les films d'ITO sont plus transparents, augmentant ainsi le facteur de mérite. Ce dernier est encore deux fois supérieur à celui obtenu avec les Ag NWs avec nos conditions de dépôt.

II.2.4.3. Analyse de la rugosité de surface

La rugosité en surface a été évaluée via la profilométrie optique (les substrats étant trop grands pour des mesures AFM). Les images enregistrées sur les films après 40 passages sont visibles en Figure II.10. Contrairement à la tendance observée avec le rapport transmittance/résistance l'utilisation du méthanol produit ici la surface la plus rugueuse des trois solvants étudiés. En effet la rugosité quadratique R_q (ou RMS) est de 88 nm pour le méthanol contre 71 nm pour l'isopropanol et 62 nm pour l'eau. Il est possible que cet effet soit imputable au point d'ébullition plus faible du méthanol qui, s'évaporant plus vite, ne laisse pas le temps aux Ag NWs de s'organiser et induit une plus forte rugosité. Ces valeurs restent néanmoins plutôt qualitatives et nécessiteraient une confrontation avec des mesures AFM afin de confirmer cette tendance. Elles sont par ailleurs relativement élevées par rapport à l'ITO. Pour comparaison, la rugosité des couches d'ITO sur verre du commerce utilisées à l'IMS est inférieure à 5 nm.



II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

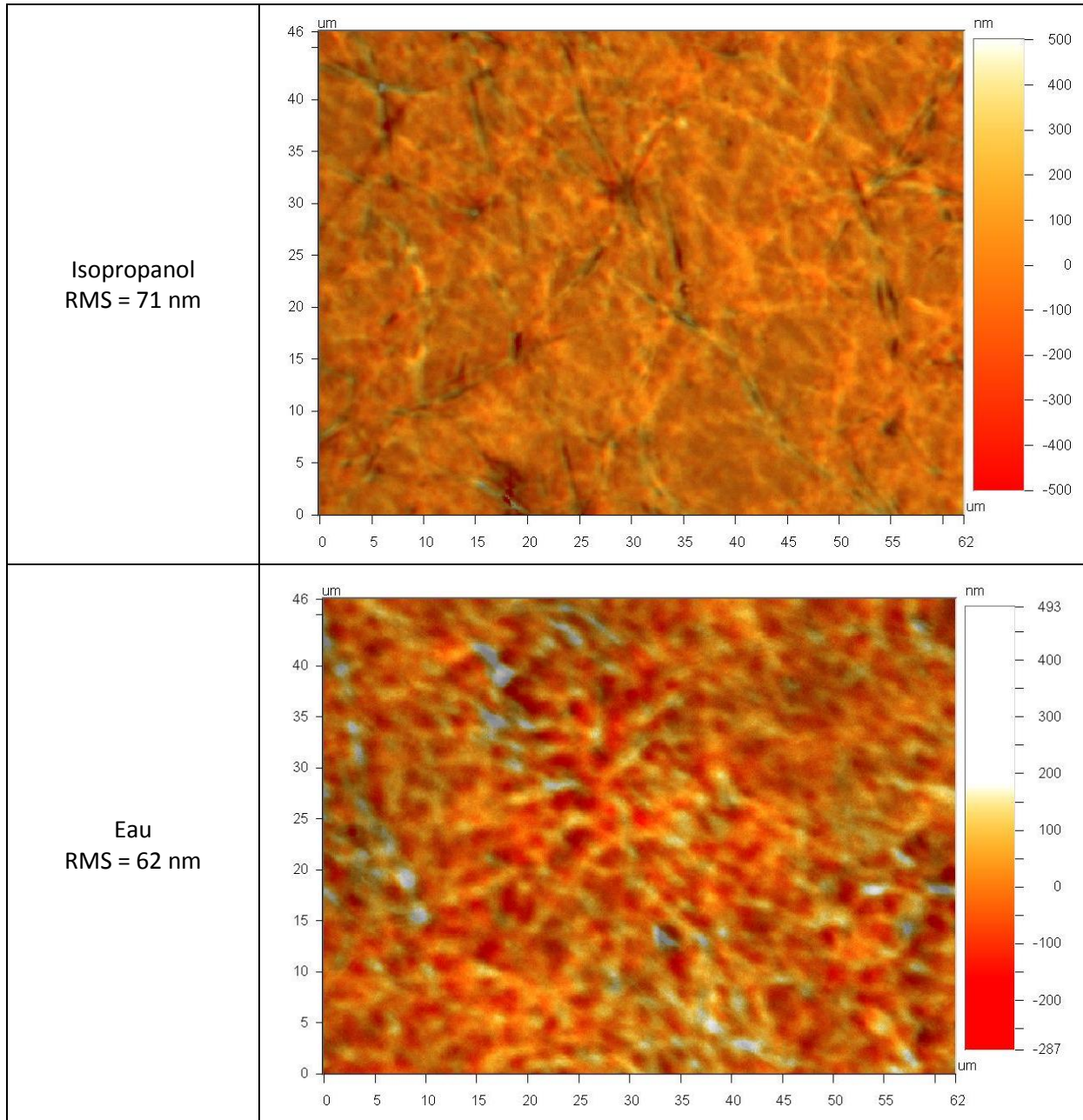


Figure II.10. Images de profilométrie optique des films obtenus à partir de dispersions de Ag NWs dans différents solvants avec 40 passages (méthanol, isopropanol, eau)

En conclusion, avec son bas point d'ébullition, le méthanol a été retenu comme le meilleur solvant pour former des films conducteurs et suffisamment transparents avec la technique de spray à air. Malgré une rugosité plus élevée révélée par les observations en profilométrie optique, ce solvant sera choisi par la suite car c'est celui qui présente le meilleur compromis transmittance/résistance et le facteur de mérite le plus élevé. L'ajout d'un agent liant n'ayant pas contribué à améliorer de façon significative la filmogénéité et les performances électro-optiques des films, cela n'a pas été retenu dans la suite des travaux.

II.2.5. Utilisation de masques sur petits substrats de verre – Impression de motifs

Un des avantages de la technique par spray est le dépôt sans contact qui permet l'emploi de masques afin de former des motifs. Dans le but de réaliser une première transition vers la fabrication de cellules OPV, des électrodes transparentes de Ag NWs seront préparées sur des petits substrats de verre.

Les cellules photovoltaïques standards fabriquées au laboratoire IMS comportent un substrat de verre de 15x15 mm² recouvert aux 2/3 par un film d'ITO afin de faciliter la prise de contact lors des caractérisations électriques (voir partie III.1.2.2.a). Nous avons choisi d'utiliser le même design pour les électrodes en Ag NWs afin de pouvoir comparer les deux comme cela est montré sur la Figure II.11 ci-dessous.



Figure II.11. Photographie d'un film de Ag NWs réalisé avec 60 passages à gauche et d'un substrat ITO à droite (taille des substrats : 15x15 mm²)

Pour ce faire les lames ont été insérées dans un porte-échantillons et recouvertes par un masque en métal découvrant seulement les 2/3 de leur surface. Les conditions de spray sont celles qui ont été optimisées auparavant, avec une température de 65°C pour la plaque chauffante puisque le milieu de dispersion des Ag NWs est désormais le méthanol. Un dépôt de type « wedge » a été réalisé dans le but d'observer l'évolution des grandeurs transmittance/conductivité en fonction du nombre d'expulsions. Cette méthode, inspirée d'un outil présent dans certains évaporateurs thermiques, consiste à découvrir les substrats au fur et à mesure du dépôt et créer ainsi un gradient d'épaisseur des couches. La photographie des films est présentée en Figure II.12. D'après le Tableau II.6 on remarque que le seuil de percolation est bien atteint, avec des résistances surfaciques comprises entre 3 et 8 Ω/\square et qui sont par conséquent inférieures à celle de l'ITO ($R_{\square} = 10 \Omega/\square$). Toutefois les transmittances restent très faibles : le nombre de passages le plus faible réalisé (N = 60) mène à une transmittance de 68% et celle-ci descend à 46% pour N = 100 passages. Cette différence avec la transmittance de l'ITO atteignant 94% se répercute directement sur les valeurs de figure de mérite : la meilleure obtenue sur petit substrat est de 155 (240 sur grand substrat) contre 600 pour un film d'ITO commercial. Il est aussi intéressant de noter la constance de la figure de mérite qui suggère un régime de percolation commun aux trois nombres de passages.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

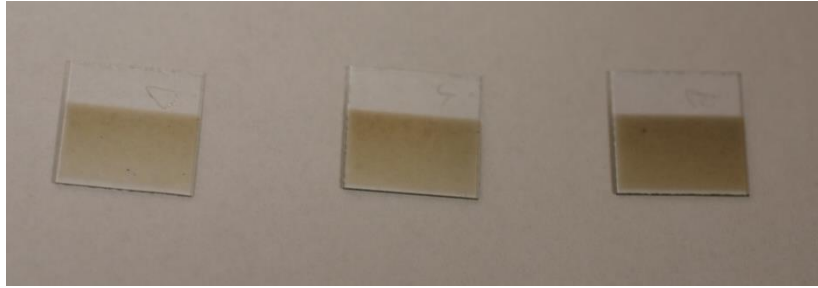


Figure II.12. Photographie des films de Ag NWs dans le méthanol réalisés avec 60, 80 et 100 passages de gauche à droite selon la méthode de type « wedge »

Dimensions du substrat (mm ²)	Fréquence d'expulsion (mHz)	Nombre de passages	R _□ (Ω/□)	T(%) à 550 nm	Figure de mérite	Point graphique sur la Figure II.16
15 x 15	200	60	8 ± 2	75	155	△
	100	60	7 ± 1	68	130	▲
		80	4 ± 1	53	125	▲
		100	3 ± 0	46	135	▲
76 x 52 (non masqué)		60	4 ± 1	69	240	●
15 x 15	Lame d'ITO		10	94	600	■

Tableau II.6. Propriétés optoélectroniques des films de Ag NWs dans le méthanol fabriqués sur petites lames de verre masquées

Tous ces points expérimentaux sont rassemblés sur la Figure II.13 où sont également tracées les courbes de figure de mérite (σ_{DC}/σ_{op}) des trois films ainsi que celle de l'ITO. L'opacité des couches de Ag NWs comparée à l'ITO pour une même résistance carrée reste le point faible en termes de caractéristiques optoélectroniques.

La possibilité d'utiliser un masque pour la création de motifs de Ag NWs sur du verre a été démontrée, première étape vers la fabrication de cellules OPV selon la procédure traditionnelle du laboratoire.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

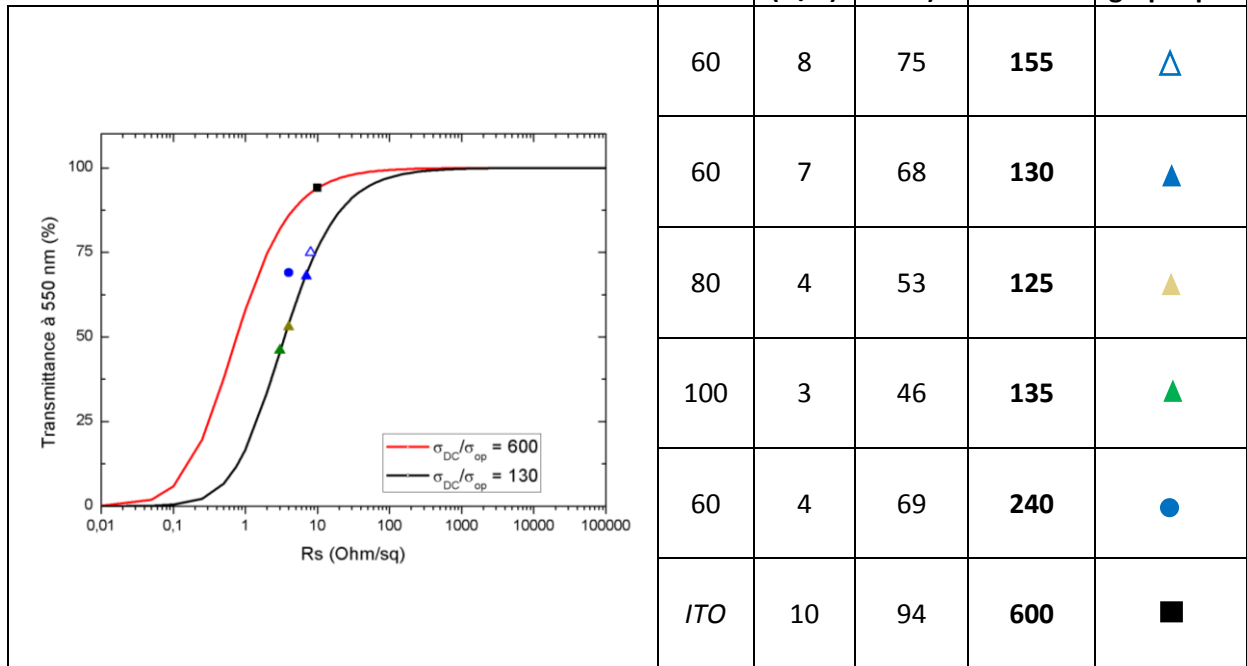


Figure II.13. Courbes des figures de mérite et points expérimentaux des films fabriqués sur petites lames de verre masquées

Toutes ces optimisations ont été conduites sur des substrats de verre pour des raisons pratiques de manipulation et de comparaison directe avec les substrats usuels d'ITO. L'optimisation des paramètres du montage de dépôt par spray a pu être obtenue, couplée à une formulation des Ag NWs adaptée, ont permis de réaliser des électrodes transparentes sous forme de motif imprimé. Tout cela a été atteint en trouvant des compromis qu'il faudra probablement réajuster lors du passage aux substrats de type PET car l'énergie de surface est différente et est susceptible d'occasionner un déplacement du seuil de percolation des Ag NWs.

II.3. Dépôt des Ag NWs sur PET

Le développement du dépôt des Ag NWs sur une surface souple par la technique de spray représente la première étape importante de ces travaux, avant la fabrication de cellules puis de modules OPV sur la base de cette électrode transparente. En plus de la différence de mouillabilité induite par le changement de substrat, d'autres difficultés d'ordre pratique sont apparues dans la manipulation du PET. Son maintien s'est révélé problématique lors du dépôt, en particulier lors de l'utilisation d'un masque, qui a nécessité quelques ajustements pour le garder à plat et immobile sous la tête de spray. L'influence de la nature du solvant, de la concentration des Ag NWs ainsi que de quelques paramètres du montage a ensuite été étudiée dans le but d'obtenir des performances optoélectroniques similaires à celles sur substrat de verre. La recherche du régime de percolation des Ag NWs avec ces conditions de dépôt a ensuite permis de déterminer le nombre minimum de passages nécessaires à la formation d'un film transparent conducteur sur PET, avant de caractériser la rugosité en surface. En dernier lieu les résultats de tests de résistance mécanique seront décrits, et un tableau résumera les performances des meilleurs films obtenus.

II.3.1. Préparation et maintien des substrats

Cette première série de tests a été conduite sur des substrats provenant d'un rouleau PET de type Melinex ST506 (DuPont Teijin Films) de 125 μm d'épaisseur, qui ont été préparés aux dimensions de 95 x 50 mm^2 . Avant le dépôt des Ag NWs les substrats ont été nettoyés selon le protocole en usage au laboratoire : 5 minutes de bain ultrasons successivement dans l'acétone, l'isopropanol et l'eau distillée puis séchage à la soufflette d'air comprimé. Contrairement au verre qui est suffisamment épais et plat pour être maintenu de manière assez simple, le plastique nécessite plus de précautions afin d'assurer la formation d'un film homogène. Plusieurs configurations ont été envisagées avant d'arriver à un système qui s'avèrera pratique pour la préparation ultérieure de dispositifs OPV en particulier lors de l'utilisation de masques. Ces configurations sont illustrées sur la Figure II.14 où l'on peut observer trois façons de tenir le PET sur une surface plane dont le dessous est en contact avec la plaque chauffante. Sur la photo à gauche (a), une matrice de polydiméthylsiloxane (PDMS) a été préparée à partir du kit silicone Sylgard 184 de Dow Corning. La surface de ce tampon est extrêmement électrostatique ce qui permet au PET d'y adhérer facilement et de manière uniforme. Toutefois sa faible conductivité thermique ($0,27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) oblige à régler la température de la plaque chauffante à une valeur plus élevée et à attendre plusieurs minutes afin d'atteindre la température visée en surface. Sur la photo du centre (b) le substrat est simplement scotché sur une plaque en métal, ce qui rend plus aisé l'ajout d'un masque qui aurait les mêmes dimensions que le substrat pour en faciliter l'alignement. Bien que la conductivité thermique soit plus favorable dans ce cas, le fait de devoir scotcher le substrat à chaque fois s'avère peu pratique. C'est pourquoi l'arrangement présenté sur la photo de droite (c) a été adopté pour le reste des expériences : en découpant les substrats et les futurs masques aux mêmes dimensions, ils sont superposés l'un sur l'autre et maintenus sur une plaque en métal par un cadre métallique définissant la zone à recouvrir comme représenté sur la Figure II.15.

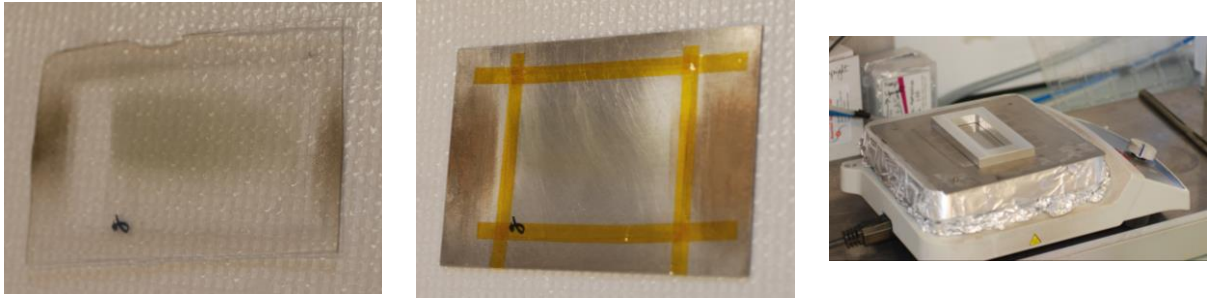


Figure II.14. Configurations envisagées pour le maintien des substrats de PET lors du dépôt par spray-coating : (a) support de PDMS, (b) scotché sur plaque en métal, (c) placé entre cadre en métal et plaque en métal

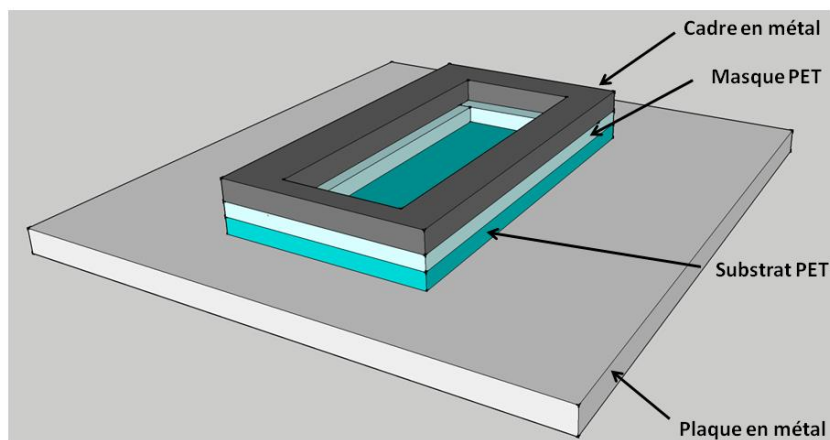


Figure II.15. Schéma du système de maintien des substrats de PET avec un masque (pas à l'échelle)

II.3.2. Optimisation des caractéristiques opto-électroniques

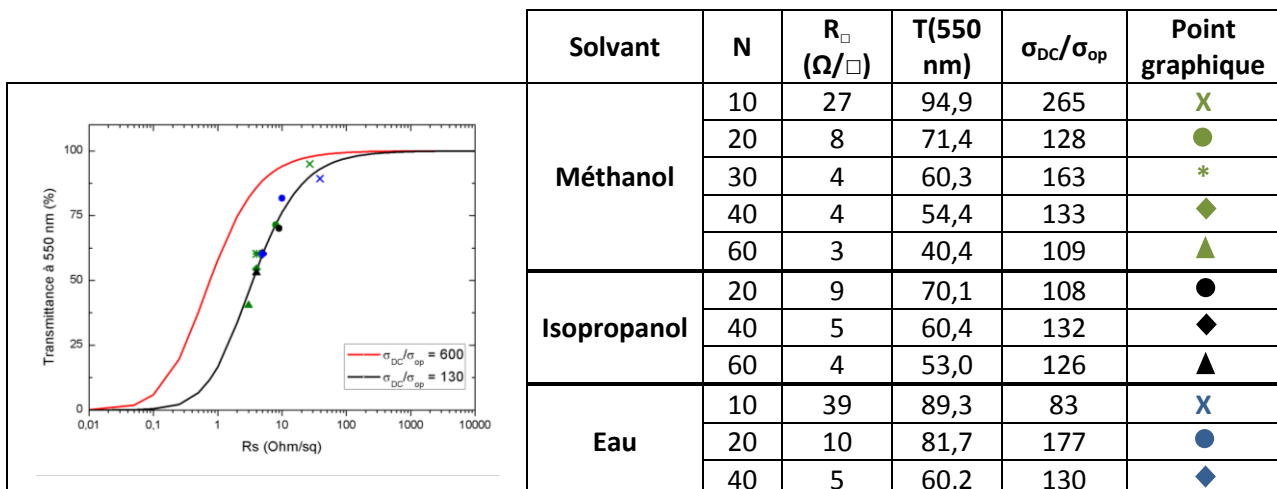
Depuis les premiers tests sur les substrats de verre, certains paramètres ont été identifiés comme plus influents concernant le compromis transmittance-conductivité couplé à la rugosité en surface des films. C'est pourquoi les mêmes solvants que précédemment ont été testés (isopropanol, méthanol et eau), à deux concentrations différentes (0,5 et 1 mg/mL) et pour un nombre de passages croissant. La concentration a été variée dans un premier temps afin d'analyser l'incertitude d'une mouillabilité moins élevée sur une surface plastique. La fréquence (200 mHz) et la pression (1,5 bar) ont été conservées à l'identique pour tous les essais. Concernant la distance buse-substrat, elle a été modulée en fonction de la concentration des Ag NWs dans la dispersion : elle était de 12 cm pour 0,5 mg/mL contre 15 cm pour 1 mg/mL, car pour une plus forte concentration, les agrégats étaient trop

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

importants lorsque la buse était trop près du substrat. Les températures de consigne de la plaque chauffante sont les mêmes que précédemment pour chaque solvant, à savoir : 60°C pour le méthanol, 80°C pour l'isopropanol et 90°C pour l'eau. Enfin le nombre de passages s'est étalé entre 10 et 60 pour vérifier les différents régimes de percolation selon la quantité de matière déposée. Tous les résultats se trouvent dans le Tableau II.7, accompagnés de leur représentation graphique avec les courbes de figure de mérite en Figure II.16 selon les deux concentrations testées.

Solvant	[Ag NWs] (mg/mL)	Nombre de passages	R_{\square} (Ω/\square)	T(%) à 550 nm	Figure de mérite	Point graphique
Méthanol	0,5	10	27 ± 12	94,9	265	X
		20	8 ± 4	71,4	128	●
		30	4 ± 2	60,3	163	*
		40	4 ± 2	54,4	133	◆
		60	3 ± 1	40,4	▲	
	1	20	10 ± 5	72,3	107	●
		40	4 ± 2	50,4	115	◆
60		3 ± 2	37,9	101	▲	
Isopropanol	0,5	20	9 ± 3	70,1	108	●
		40	5 ± 0	60,4	132	◆
		60	4 ± 2	53,0	126	▲
	1	20	12 ± 2	75,5	104	●
		40	3 ± 0	44,4	125	◆
		60	2 ± 1	31,7	122	▲
Eau	0,5	10	39 ± 14	89,3	83	X
		20	10 ± 0	81,7	177	●
		40	5 ± 3	60,2	130	◆
	1	20	9 ± 4	64,8	86	●
		40	4 ± 0	44,8	95	◆

Tableau II.7. Caractéristiques optoélectroniques des films de Ag NWs (Seashell) préparés sur PET avec différents paramètres



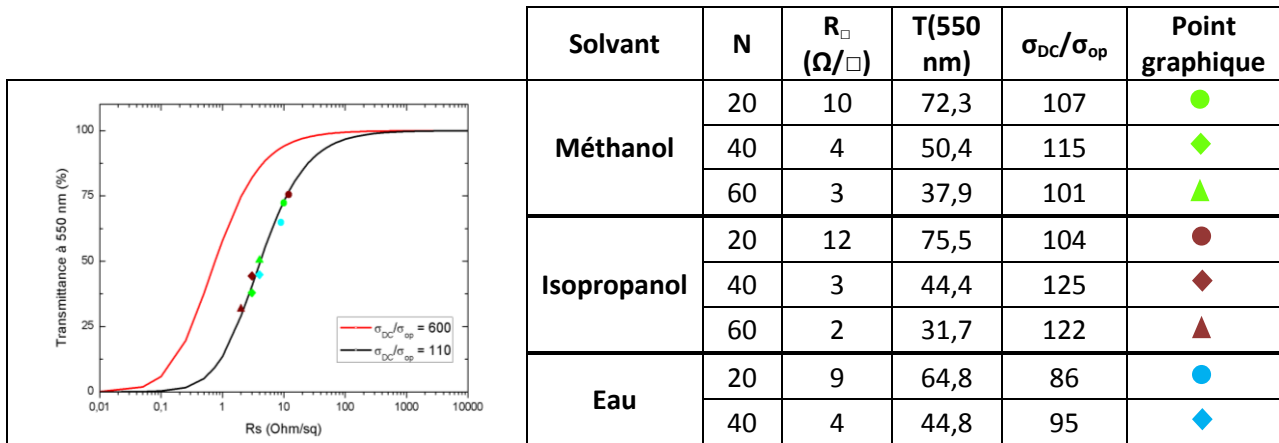


Figure II.16. Courbes de figure de mérite et points expérimentaux de films de Ag NWs (Seashell) déposés par spray-coating à partir de dispersions à 0,5 mg/mL (haut) et 1 mg/mL (bas) dans divers solvants

Le premier constat est que les résultats sont globalement meilleurs que sur verre à une plus faible concentration en Ag NWs pour un même nombre de passages, ce qui est une bonne nouvelle pour la consommation de matière première. Le méthanol reste le solvant permettant d'atteindre les meilleures figures de mérite qui vont jusqu'à 265 pour une concentration en Ag NWs de 0,5 mg/mL avec 10 passages. Les films formés à partir d'une dispersion dans l'isopropanol qui ne permettaient pas d'obtenir de forts facteurs de mérite sur verre, se sont révélés plus performants sur PET. Ceci est probablement dû à une meilleure mouillabilité sur PET. Si on compare le méthanol et l'eau, le seuil de percolation est plus rapidement atteint avec le méthanol. En effet pour 10 passages la valeur de R_{\square} est plus faible avec le méthanol, bien que dans les deux cas l'écart-type relativement large indique que la couche de Ag NWs n'est pas encore très uniforme.

D'après ces premiers résultats, les conditions retenues pour la suite sont une dispersion à 0,5 mg/mL dans le méthanol et une distance buse-substrat de 12 cm. Les valeurs de fréquence, pression et température déjà fixées ont été maintenues ($f = 200$ mHz, $P = 1,5$ bar et $T = 60^{\circ}\text{C}$). La photographie d'un tel film est montrée sur la Figure II.17 et illustre bien la transparence de cette électrode qui affiche une résistance surfacique de seulement $10 \Omega/\square$ ($N = 20$ passages). Afin de vérifier la limite de ce seuil de percolation, le nombre de passages sera diminué au minimum dans la section suivante.



Figure II.17. Photographie d'un film réalisé avec 20 passages de spray-coating d'une solution de Ag NWs (Seashell) à 0,5 mg/mL dans le méthanol et posé sur le logo du laboratoire

II.3.3. Le régime de percolation des nanofils d'argent

L'objectif ici était d'explorer le seuil de percolation des films de Ag NWs préparés par spray-coating sur PET en diminuant le nombre de passages. Le solvant utilisé ici est le méthanol et les Ag NWs utilisés dans cette partie proviennent de Nanopyxis. Des tests d'ajustement de paramètres ont donc dû être réalisés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus. En se basant sur les conditions définies dans le paragraphe précédent, et avec un recuit de 10 minutes à 100°C après dépôt, les performances optoélectroniques des films fabriqués sont résumées sur la Figure II.18 et leurs valeurs numériques disponibles dans le Tableau II.8.

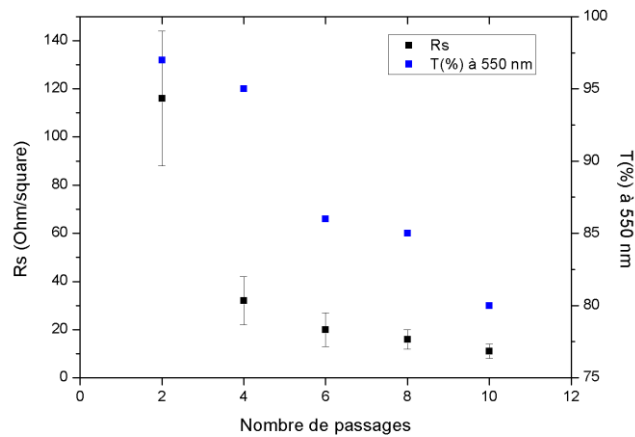


Figure II.18. Influence du nombre de passages sur la résistance et la transparence des films de Ag NWs (Nanopyxis) déposés par spray-coating à partir d'une dispersion dans le méthanol à 0,5 mg/mL

Nombre de passages	R_{\square} (Ω/\square)	T(%) à 550 nm	Figure de mérite	Perte de transmittance entre 550 et 950 nm (%)
2	116 ± 28	97	106	2,0
4	32 ± 10	95	227	3,4
6	20 ± 7	86	120	8,9
8	16 ± 4	85	139	9,1
10	11 ± 3	80	145	12,5

Tableau II.8. Caractéristiques optoélectroniques des films de Ag NWs déposés par spray-coating à partir d'une dispersion dans le méthanol à 0,5 mg/mL (Nanopyxis) avec un nombre de passages croissant

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

La différence entre 2 et 4 passages est flagrante au niveau de la chute de résistance surfacique qui passe de 116 à 32 Ω/\square . Par l'ajout de matière le film a amélioré la densité de Ag NWs connectés tout en gardant une transparence. Avec deux passages supplémentaires, c'est la transmittance qui diminue de manière plus significative en passant de 95 à 86 % (voir Figure II.19) et la résistance correspondante se situe dans la gamme souhaitée pour les cellules OPV ($R_{\square} \leq 20 \Omega/\square$).

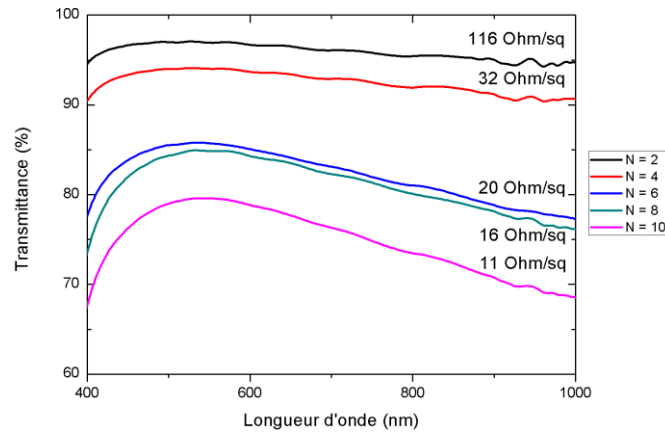


Figure II.19. Spectres de transmittance des films de Ag NWs déposés par spray-coating avec un nombre de passages N croissant (R_{\square} indiquée pour chaque film)

En conclusion ces résultats montrent qu'il ne faudra pas plus de 10 passages avec ces paramètres de spray pour réaliser des électrodes transparentes de dispositifs OPV. Avec seulement 4 passages la figure de mérite s'élève à 220, néanmoins les caractéristiques optoélectroniques correspondantes ($T(550 \text{ nm}) = 95\%$ et surtout $R_{\square} = 32 \Omega/\square$) devront être testées dans les dispositifs avant de décider du nombre de passages idéal. De plus, une analyse de rugosité en surface s'avère nécessaire avant leur intégration aux dispositifs afin de prévenir d'éventuels court-circuits.

II.3.4. Analyse de rugosité des films de nanofils d'argent

Nous avons caractérisé par AFM les films aux propriétés optoélectroniques les plus satisfaisantes. L'objectif est de minimiser la rugosité en surface de ces films pour qu'elle reste inférieure à 20 nm afin de prévenir les court-circuits dans les cellules OPV, tout en sachant qu'elle sera toujours plus élevée qu'une couche d'ITO sur verre ($R_a < 5 \text{ nm}$) [10]. Une des images de film de Ag NWs obtenues par spray-coating sur un substrat de verre est montrée en haut à gauche de la Figure II.20. Pour comparaison, une couche de Ag NWs formée par spin-coating sur verre a été également été caractérisée (en bas au centre de la Figure II.20). Les conditions de ce dépôt sont les mêmes que celles décrites dans la partie III.2.1.1.a. On observe que le spray-coating induit une rugosité de surface plus faible que le spin-coating ($R_a = 27 \text{ nm}$ pour le spray contre 65 nm pour le spin-coating), tout en sachant que les films déposés avec cette dernière méthode n'ont pas subi une optimisation aussi poussée.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

Les électrodes de Ag NWs déposées par spray sur PET ont également été analysées par AFM (en haut à droite de la Figure II.20). On note une légère amélioration en allant du verre au PET en termes de rugosité ($R_a = 22$ nm sur PET contre 27 nm sur verre), qui peut s'expliquer par un phénomène observé sur le profil 2D tracé pour chaque type de substrat et présenté en Figure II.21. Sachant qu'un nanofil fait environ 25 nm de diamètre, l'échelle des abscisses révèle que plusieurs nanofils sont agrégés (environ trois pour l'exemple de la photo du substrat de verre et deux sur PET).

Les rugosités mesurées sont donc légèrement supérieures à 20 nm. Seule l'intégration de ces électrodes dans des dispositifs nous révélera l'impact d'une telle rugosité.

La résistance mécanique de l'électrode de Ag NWs sur substrat flexible va maintenant être caractérisée.

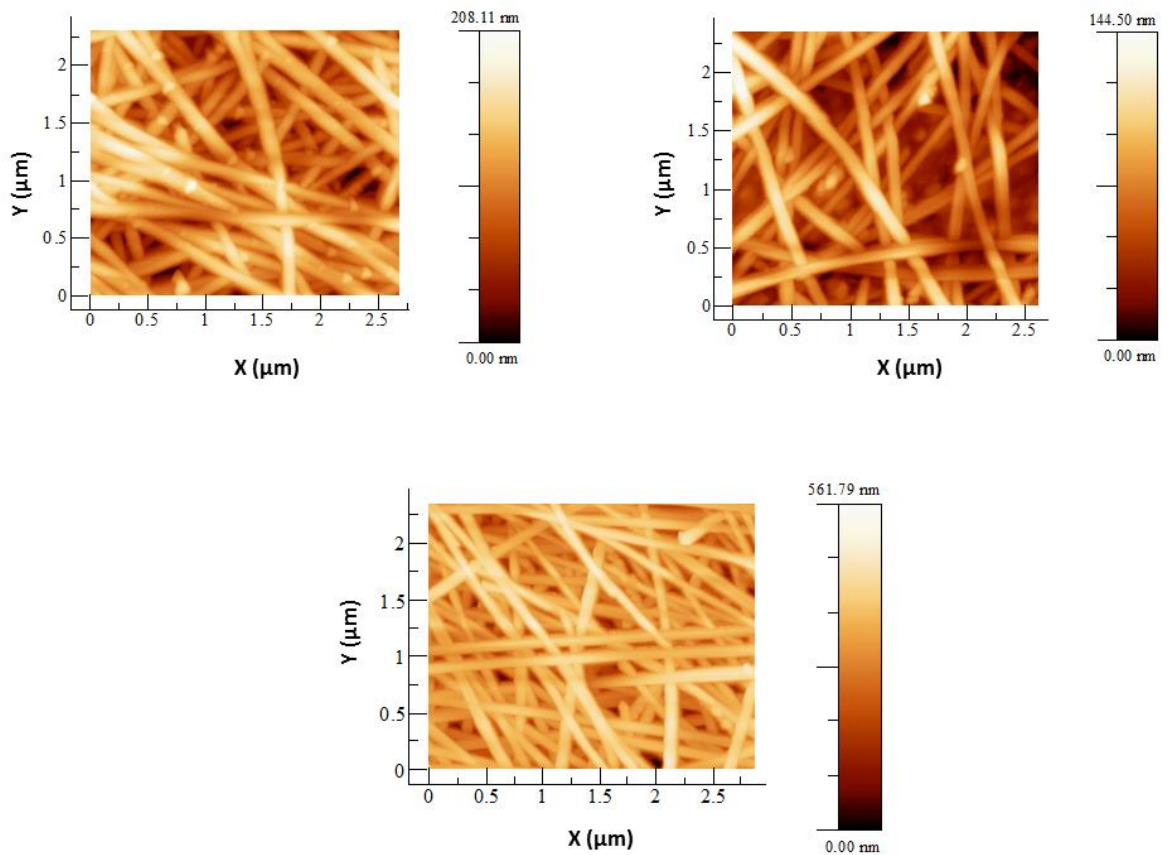


Figure II.20. Images AFM de films de Ag NWs déposés par spray-coating sur verre (en haut à gauche, $R_a = 27$ nm, RMS = 33 nm), sur PET (en haut à droite, $R_a = 22$ nm, RMS = 27 nm) et par spin-coating sur verre (en bas au centre, $R_a = 65$ nm, RMS = 82 nm)

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

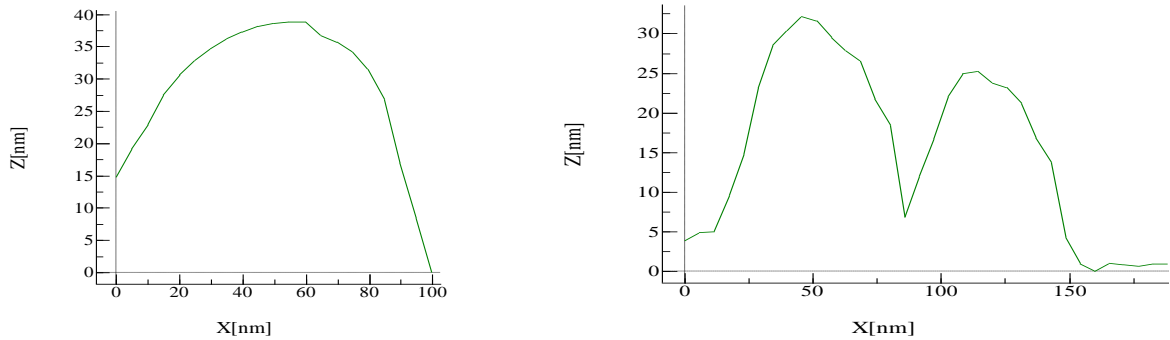


Figure II.21. Profils 2D extraits des images AFM de films de Ag NWs déposés par spray-coating sur verre (gauche) et PET (droite) sur un fil de Ag NW

II.3.5. Tests de flexibilité des films de nanofils d'argent

Le montage de déformation des électrodes (voir Figure I.31, partie I.2.2.5) a été employé afin d'observer deux paramètres pouvant impacter la résistance surfacique : le rayon de courbure imposé au substrat, et le nombre de cycles (substrat à plat, plié puis de nouveau à plat) pour un rayon de courbure donné. Les films de Ag NWs déposés par spray-coating sur PET ont été évalués et comparés à un film commercial d'ITO sur PET. En déformant les substrats avec un rayon de courbure allant de 30 mm à une valeur négligeable (substrat plié à 180°), la résistance de l'électrode de Ag NWs passe de 20 Ω/\square à 50 Ω/\square au rayon de courbure minimal. En revanche l'électrode d'ITO subit des dommages bien plus importants puisque sa résistance, passe de 50 Ω/\square à 1840 Ω/\square lorsqu'elle a été complètement pliée. Ceci est illustré sur la gauche de la Figure II.22, et cet effet montre bien l'incapacité de l'ITO à maintenir une conductivité élevée sous contraintes mécaniques.

Une confirmation est apportée par l'évolution de la résistance selon le nombre de torsions imposées (rayon de courbure fixé à 7 mm), montrée sur la droite de la Figure II.22. Tandis que la résistance des Ag NWs ne varie pas de façon significative du début à la fin des 1000 cycles de déformation avec une valeur qui évolue entre 19,8 et 22,8 Ω/\square , l'ITO voit encore la sienne augmenter de manière significative. En effet la résistance de l'ITO est presque multipliée par 4 après 1000 cycles de déformation (passant de 51,5 Ω/\square à 197 Ω/\square), la rendant alors trop élevée pour une application OPV.

II. Fabrication de l'électrode transparente en nanofils d'argent

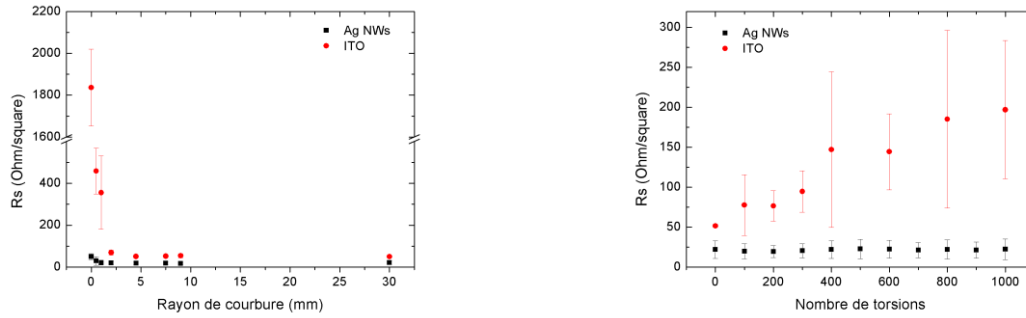


Figure II.22. Evolution de la résistance surfacique R_s des électrodes de Ag NWs (déposés par spray-coating) et d'ITO sur substrat PET en fonction du rayon de courbure (gauche) et du nombre de torsions (droite, rayon de courbure = 7 mm)

Ces résultats confortent l'avantage des Ag NWs quant à une application sur substrat flexible. Un passage en revue des meilleurs films de Ag NWs obtenus lors des essais décrits dans ce chapitre permettra de le clore ensuite.

Pour conclure sur cette partie, des électrodes transparentes de Ag NWs ont pu être préparées sur substrat de PET et montrent bien les propriétés attendues par rapport à leur future intégration dans un empilement OPV. Le procédé de dépôt par spray a nécessité quelques ajustements pour pouvoir obtenir une bonne qualité de dépôts de Ag NWs sur des substrats aussi fins, puis les paramètres du montage ainsi que la dispersion des Ag NWs ont été optimisés. Enfin les diverses caractérisations optoélectroniques, surfaciques et mécaniques ont confirmé que les films obtenus étaient parfaitement utilisables comme électrode transparente dans des dispositifs OPV.

Conclusion

Les Ag NWs ont été choisis car ils présentent de nombreux avantages quant à leur utilisation en tant qu'électrode transparente. Les références en matière de bibliographie ont augmenté de manière significative en moins de dix ans et montrent tout l'intérêt que représente une telle nanostructure. Capables de s'adapter à diverses techniques de dépôt, les Ag NWs nécessitent une attention particulière lors de cette étape car elle conditionnera toute leur efficacité par la suite. Leurs inconvénients, rugosité du film et sa possible oxydation peuvent également être limités durant la formation de la couche si cette dernière est correctement maîtrisée, à moins qu'elle ne soit complétée par une étape supplémentaire (chauffage et/ou pressage, exposition à un fort rayonnement lumineux,...).

Par le procédé de spray-coating l'électrode transparente peut être imprimée sous forme de motifs à travers un masque sur une grande surface, ce qui est tout à fait compatible avec une méthode industrielle. Avec ce procédé relativement simple et peu coûteux il a été possible de former des films de Ag NWs flexibles de haute conductivité et haute transparence sur des substrats de PET après une optimisation sur des substrats de verre en amont. Des facteurs de mérite supérieurs à 250 ont été obtenus. Cette valeur est supérieure à celle obtenue sur les films commerciaux d'ITO sur PET. De plus les électrodes sur substrat plastique ont montré une plus grande stabilité de la conductivité lors des cycles de torsion.

En combinant les techniques de caractérisation adaptées il a été montré que ces électrodes transparentes sont compatibles avec une intégration dans des dispositifs OPV. Le fait qu'ils soient résistants aux contraintes mécaniques permet de les déposer sur tous types de substrats, et en particulier le plastique qui est le support phare de l'électronique organique. De tels motifs vont ensuite être intégrés dans des dispositifs OPV, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] P. Kubis, N. Li, and T. Stubhan, "Patterning of organic photovoltaic modules by ultrafast laser," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, pp. 238–246, 2013.
- [2] F. Aziz and A. F. Ismail, "Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 416–425, 2015.
- [3] S. Bose, S. S. Keller, T. S. Alstrøm, A. Boisen, and K. Almdal, "Process optimization of ultrasonic spray coating of polymer films.," *Langmuir*, vol. 29, no. 23, pp. 6911–9, Jun. 2013.
- [4] T. Ishikawa, M. Nakamura, K. Fujita, and T. Tsutsui, "Preparation of organic bulk heterojunction photovoltaic cells by evaporative spray deposition from ultradilute solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 13, pp. 2424–2426, 2004.
- [5] M. Eslamian, "Spray-on Thin Film PV Solar Cells: Advances, Potentials and Challenges," *Coatings*, vol. 4, no. 1, pp. 60–84, Jan. 2014.
- [6] T. Lamminmäki, J. Kettle, P. Puukko, J. Ketoja, and P. Gane, "The role of binder type in determining inkjet print quality," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 25, no. 3, pp. 1–11, 2010.
- [7] H. Li, W. Zhang, W. Xu, and X. Zhang, "Hydrogen Bonding Governs the Elastic Properties of Poly(vinyl alcohol) in Water: Single-Molecule Force Spectroscopic Studies of PVA by AFM," *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 465–469, Jan. 2000.
- [8] M. Han, B. Zhao, X.-M. Zhang, and W.-J. Zhang, "Model of mass transfer in polyvinyl alcohol membrane for isopropanol/water mixture," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 2, pp. 245–250, Feb. 2008.
- [9] X.-Y. Zeng, Q.-K. Zhang, R.-M. Yu, and C.-Z. Lu, "A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4484–8, Oct. 2010.
- [10] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, and P. Peumans, "Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 26, pp. 2905–10, Jul. 2011.

Chapitre III. Cellules photovoltaïques organiques avec électrode en nanofils d'argent

Introduction

Le besoin croissant d'énergie dû aux activités humaines n'a jamais cessé d'engendrer de nouveaux problèmes liés aux ressources de matière première, et est à la base de nombreux conflits dans le monde. Grâce à la recherche scientifique, les moyens de produire cette énergie se sont diversifiés et il est possible de les adapter à chaque usage spécifique, notamment selon leur rendement et la puissance attendue. L'apparition d'énergies dites renouvelables a apporté un nouveau souffle pour tenter de diversifier le paysage énergétique. Toutefois ces procédés de production d'énergie « verts », comme les éoliennes et le photovoltaïque restent loin derrière les centrales nucléaires ou à charbon en raison de leur plus faible rendement, du coût de fabrication initial qui reste assez élevé et du lobbying parfois pratiqué par les grosses entreprises liées à l'énergie. Le photovoltaïque organique, même avec une efficacité moindre que ses concurrents à base de matériaux inorganiques, pourra jouer un rôle dans cette diversification grâce à ses atouts d'ordre économique et pratique.

Au cours de ce troisième chapitre, les cellules OPV seront présentées sous divers aspects. Après des rappels généraux sur le domaine du photovoltaïque et la description de la méthode de fabrication-type au laboratoire sur des petits substrats de verre, le procédé de fabrication sur substrats de PET développé au cours des travaux de thèse sera décrit. Ce procédé a permis de fabriquer des cellules OPV sur une grande surface souple avec une électrode transparente imprimable à base de nanofils d'argent (Ag NWs).

Observé pour la première fois par Becquerel en 1839 [1], l'effet photovoltaïque a été mis en évidence sur des composés organiques dérivés de l'antracène au début du siècle suivant par Pochettino [2] puis Volmer [3] avant de subir un développement accru au cours des dernières trois décennies. Dans cette première partie un récapitulatif global sur les différentes générations de technologies photovoltaïques, puis sur l'univers récent des OPV va éclairer le choix d'un tel système pour le projet ISOCEL. Le fonctionnement de ces dispositifs ainsi que leur caractérisation seront également décrits.

III.1. Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

Depuis les travaux sur la photoconductivité de l'antracène de nombreuses étapes ont été franchies, marquées entre autres par le prix Nobel obtenu par Einstein en 1921 pour avoir mis en équation l'effet photoélectrique [4]. Les cellules OPV seront évoquées d'un point de vue historique, avec les avancées marquantes dans le domaine. Seules les cellules à l'échelle du laboratoire seront considérées dans cette partie, les exemples de leur mise en application en tant que module OPV viendront au chapitre suivant. Mais avant cela les différentes technologies du photovoltaïque en général vont être énoncées. Puis la théorie qui s'y rattache sera abordée afin de comprendre leur fonctionnement ainsi que les besoins matériels et pratiques lors de leur fabrication. Enfin la description des moyens de caractérisation des dispositifs permettra de bien interpréter les résultats qui seront présentés dans la partie suivante.

III.1.1. Présentation du photovoltaïque

En activité depuis les années 1950, le domaine du photovoltaïque a traversé diverses périodes qui ont influencé son développement [5]. Après les premiers modules en silicium développés dans les laboratoires de l'entreprise Bell aux Etats-Unis en 1955 [6] pour un fonctionnement terrestre, les applications se sont rapidement tournées vers l'aérospatial [7]. En effet la conquête de l'espace a été une des premières motivations pour accélérer la recherche sur le photovoltaïque à partir des années 1960, avant que le premier choc pétrolier de 1973 ne vienne attirer encore plus d'attention sur la nécessité des énergies renouvelables dont le photovoltaïque fait partie. Grâce aux efforts fournis par les chercheurs pour améliorer la qualité des matériaux mais aussi les procédés de fabrication, des progrès notables n'ont cessé d'être observés dans les décennies suivantes. Puis la nature des matériaux a également évolué, d'où la distinction de 3 générations successives de types de cellules photovoltaïques :

- Les cellules de première génération : basée sur le matériau phare silicium, cette génération se divise en trois sous-catégories principales selon la cristallinité du matériau.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

- Silicium monocristallin : ce sont des cellules qui restent chères à produire avec toutefois un rendement relativement élevé d'environ 25% en cellule de laboratoire, ce rendement étant atteint depuis le début des années 2000 [8]
 - Silicium polycristallin : moins coûteuses, ces cellules sont évidemment aussi moins efficaces (environ 20% depuis le début des années 2000 également) et plus fragiles que les monocristallines [9]
 - Silicium amorphe : leur fort coefficient d'absorption permet de les produire sur des substrats souples car l'épaisseur de la couche peut être réduite, cependant le rendement est encore diminué à environ 13% [10]
- Les cellules de deuxième génération : aussi appelés cellules en couches minces, ces dispositifs incluent d'autres matériaux semi-conducteurs que le silicium comme par exemple le tellure, le cadmium ou encore le gallium qui ont permis de réduire le coût mais aussi l'épaisseur de l'empilement à seulement quelques microns (contre plusieurs centaines de microns pour la première génération). Deux types principaux de couche absorbante sont à noter : le tellure de cadmium (CdTe) [11] avec un rendement proche des 22%, et l'alliage de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS) [12] qui affiche un rendement du même ordre.
- Les cellules de troisième génération : utilisant les technologies les plus récemment développées. L'OPV (décrit dans la section suivante III.1.2) s'inscrit dans cette génération tout comme les autres dispositifs photovoltaïques imprimables (cellules de Grätzel [13], cellules pérovskites [14]). Les applications pouvant en découler sont nombreuses et très attirantes, de par les procédés de dépôt très inspirés par l'imprimerie qui permettent une productivité accrue et la possibilité de fabriquer des modules sur substrat flexible. Les cellules multijonctions cristallines à concentration font également partie de cette génération et présentent les rendements de conversion énergétique les plus élevés en laboratoire (voir Figure III.1).

Toutes les performances de ces différents types de dispositifs sont répertoriées dans le graphe de la Figure III.1, fourni par l'agence américaine NREL (National Renewable Energy Laboratory) qui certifie les records obtenus sur des cellules en laboratoire. Des exemples de module photovoltaïque pour chaque génération de cellule sont représentés sur la Figure III.2.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

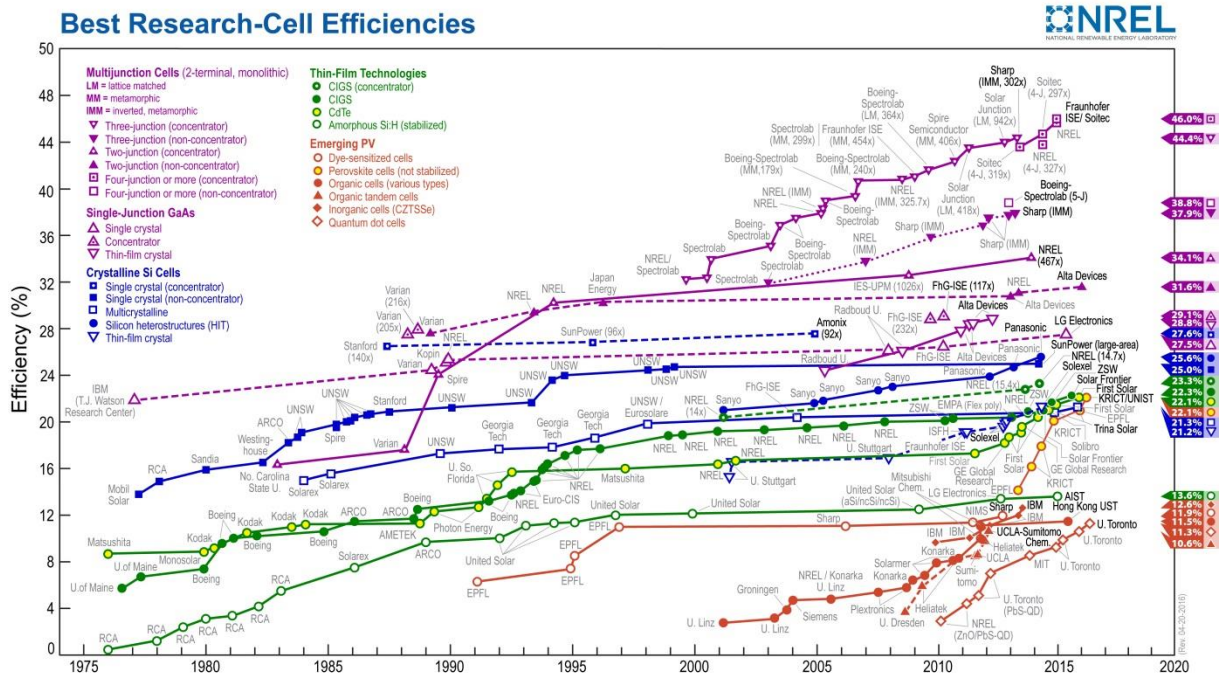


Figure III.1. Graphique NREL représentant l'évolution des performances de chaque type de cellules photovoltaïques au cours du temps (données consultées le 17/05/2016)

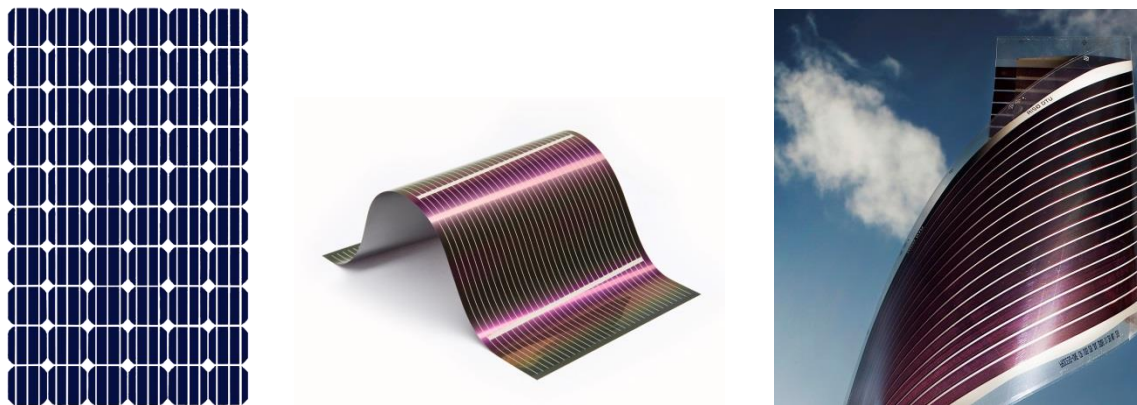


Figure III.2. Photographies de modules photovoltaïques provenant des différentes générations de cellules : première génération (silicium monocristallin, source : <http://gmienergyexpert.wordpress.com>), deuxième génération (CIGS, source : www.globalsolar.com), troisième génération (OPV, source : www.gm.dk)

III.1.2. Historique des OPV

Les recherches sur le photovoltaïque à base d'anthracène se sont développées durant les années 1950, avant de se tourner vers les porphyrines et les phthalocyanines [15]. Malgré les tentatives de fabriquer des cellules OPV avec un de ces colorants organiques entre deux électrodes métalliques, les rendements de conversion énergétique sont restés très loin de ceux annoncés par le secteur inorganique. Ce n'est qu'en 1986 au sein des laboratoires Kodak aux Etats-Unis que Tang et son équipe ont bouleversé le monde de l'OPV en utilisant deux colorants différents dans la couche absorbante [16]. Ce concept de bicouche donneur/accepteur d'électrons avait déjà été breveté quelques années auparavant par la même équipe [17] mais n'était pas sorti dans le domaine public. Fabriquées à partir de colorants dans un premier temps, d'autres types de matériaux ont vu le jour, comme les polymères conjugués ainsi que le fullerène et ses dérivés. La première hétérojonction bicouche donneur/accepteur employant de tels composés fut publiée en 1993 par les chercheurs de Santa Barbara menés par Alan Heeger [18]. Par la suite, afin d'optimiser la dissociation des excitons, les hétérojonctions en volume dans lesquelles la couche active est constituée d'un mélange de donneur et d'accepteur ont été développées [19]. Ces deux types de couche active (bicouche et hétérojonction en volume) sont schématisés en Figure III.3. Le système à hétérojonction volumique polymère donneur / dérivé du fullerène accepteur est devenu la référence de l'OPV depuis plusieurs années. Passée l'optimisation de la solubilité du fullerène en lui rajoutant une chaîne carbonée (pour former le [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PCBM) [20]), les polymères ont à leur tour été optimisés avant d'arriver maintenant à des standards bien établis dans la littérature comme dans l'industrie. Le record actuel s'est établi à 10,8% pour une cellule monojonction [21] et à 11,8% pour une cellule à triple jonction [22].

Par ailleurs les molécules de faible masse molaire (appelées "petites molécules") se sont également développées et leurs performances ont augmenté de manière spectaculaire au cours des 5 dernières années pour atteindre des rendements de l'ordre de 10 % [23]. Le record actuel dans le domaine des cellules à base de petites molécules est détenu par la société Heliatek avec un record de 13,2% obtenu par un procédé innovant de dépôt sous vide en ligne.

Alors que les petites molécules sont très majoritairement déposées par évaporation sous vide, les recherches sur les petites molécules solubles se sont également intensifiées ces dernières années [24]. Elles présentent certains avantages par rapport aux polymères tels qu'une purification plus facile, une reproductibilité mieux contrôlée et une flexibilité dans leur structure électronique. Cependant elles sont moins filmogènes que les polymères.

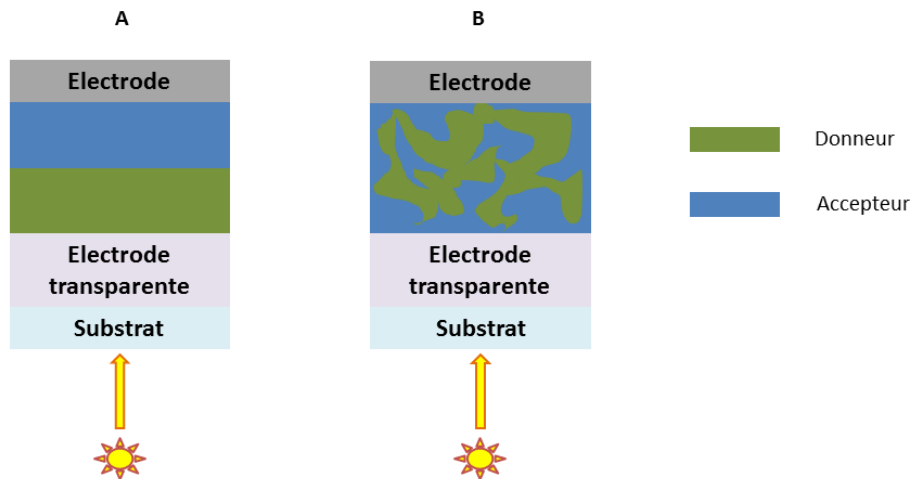


Figure III.3. Schémas de deux types d'hétérojonction au cœur d'un empilement OPV : bicouche (A) et volumique (B)

III.1.3. Principe de fonctionnement des cellules organiques photovoltaïques

Par définition, une cellule photovoltaïque convertit l'énergie solaire en énergie électrique, en plus de générer de la chaleur correspondant à une perte énergétique. Un empilement photovoltaïque organique basique réunit classiquement une couche absorbante composée d'un donneur et d'un accepteur d'électrons et des couches de transport entre deux électrodes comme illustré en Figure III.4.

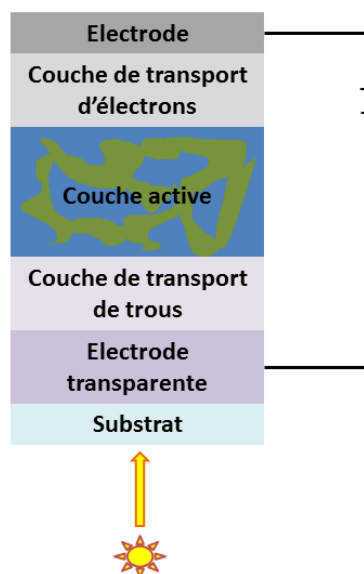


Figure III.4. Empilement classique d'une cellule OPV à hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur d'électrons au sein de la couche active

Dans le cas d'une hétérojonction volumique six étapes sont nécessaires pour convertir l'énergie d'un photon en courant électrique, lors d'une réaction en chaîne décrite sur la Figure III.5. Un photon incident est tout d'abord absorbé par le matériau donneur (1) principalement (le processus complémentaire d'absorption par l'accepteur existe aussi) lorsqu'il possède une énergie supérieure ou égale au gap du donneur, ce qui va générer une paire électron-trou aussi appelée exciton (2). Cet exciton va ensuite diffuser au sein du matériau donneur jusqu'à l'interface avec le matériau accepteur (3) pour s'y dissocier (4). L'électron et le trou correspondant vont chacun être transportés au sein des couches interfaciales (5) puis transférés aux électrodes pour y être collectés (6). Chacune de ces étapes suit un mécanisme bien particulier dont les fondements vont être décrits ci-après.

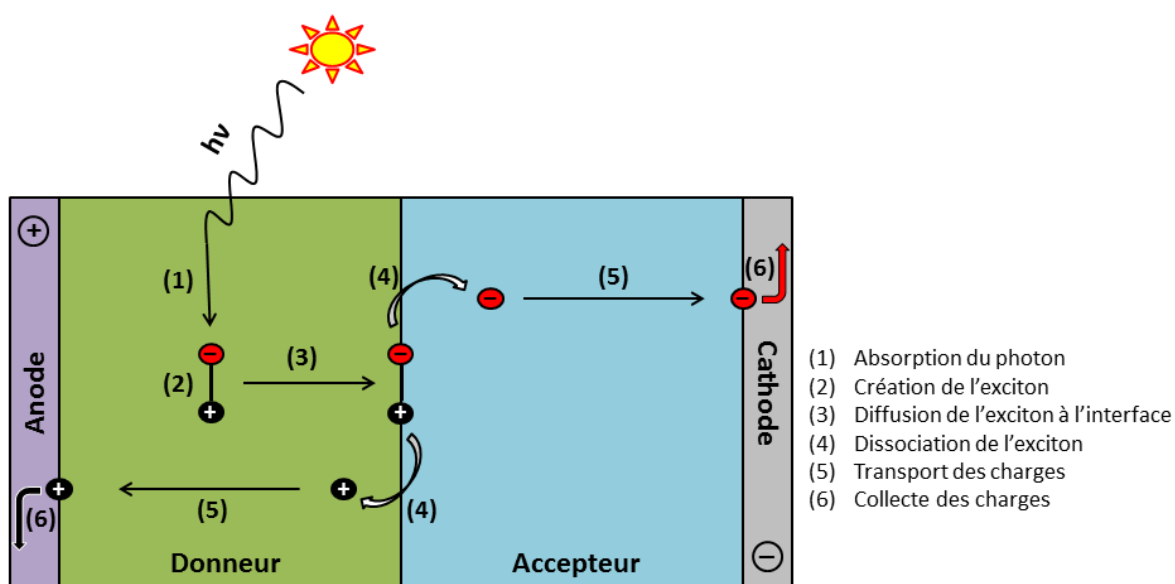


Figure III.5. Schéma de la conversion d'un photon en énergie électrique au sein d'une cellule OPV

Absorption des photons

Avant d'être absorbés par la couche active, les photons du soleil doivent traverser l'atmosphère et les différentes couches qui la constituent. Cela a pour effet de moduler leur intensité selon la longueur d'onde émise et la diffusion des espèces présentes sur leur trajectoire, résultant alors en un spectre bien défini de référence qui est montré sur la Figure III.7. Ce dernier provient de la modélisation du rayonnement solaire incident appelée « Air Mass 1.5 » (AM 1.5), considérant qu'il arrive avec un angle de $48,2^\circ$ à la normale de la surface de la Terre avec un ciel dégagé [25]. La version AM 1.5 global (AM 1.5G) prend en compte l'inclinaison du dispositif photovoltaïque à 37° ainsi que la réflexion de la lumière incidente sur le sol pour une interprétation encore plus réaliste représentée sur le schéma de la Figure III.6. Une telle convention va s'avérer très utile lors de la caractérisation des cellules, afin d'utiliser la même source éclairante pour l'ensemble des tests effectués dans les laboratoires à travers le monde entier.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

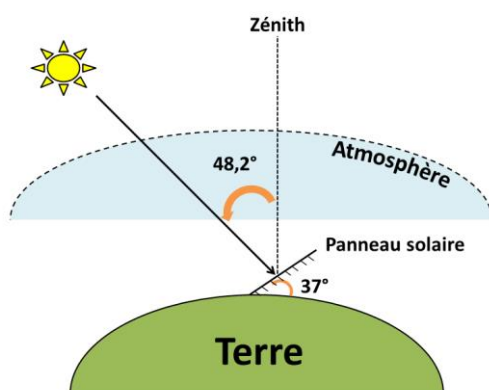


Figure III.6. Schéma du modèle de rayonnement solaire incident AM 1.5G

Du point de vue de la couche active, son spectre d'absorption va devoir recouvrir la gamme la plus large possible du spectre d'émission solaire (dont 95% de l'énergie rayonnée se situe entre 250 et 2500 nm) dans le but de collecter un maximum de photons.

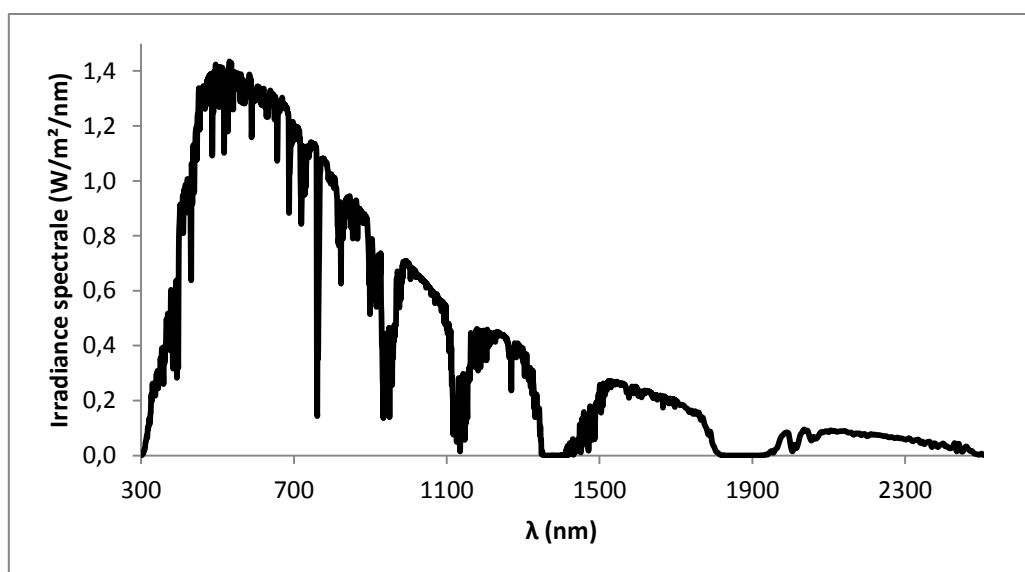


Figure III.7. Spectre du rayonnement solaire AM 1.5G (données provenant du site <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> consulté le 10/03/2016)

Le coefficient d'absorption des molécules organiques est relativement élevé comparé au silicium ($\epsilon \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ pour les semiconducteurs organiques, contre $\epsilon \approx 5 \cdot 10^3$ pour le silicium) [26]. De plus les semi-conducteurs organiques présentent des mobilités de porteurs de charges assez faibles (mobilités de trous d'environ $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le P3HT contre $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le Si cristallin et $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le silicium amorphe). Dans les cellules organiques l'épaisseur de la couche absorbante est donc relativement faible (de l'ordre d'une centaine de nm) avec un compromis absorption-transport de charges [27].

III. Les cellules photovoltaïques organiques

Création de l'exciton

Une fois absorbé par le matériau photoactif, le photon d'énergie supérieure au gap va transférer cette énergie à un électron se trouvant à l'état fondamental et générer ainsi une paire électron-trou appelée exciton. Cette quasi-particule a été identifiée par Frenkel en 1931 [28]. Deux types d'excitons se distinguent selon leur énergie de liaison :

- Les excitons de Frenkel ont une énergie de liaison élevée ($E_b > 0,1$ eV)
- Les excitons de Wannier-Mott ont une énergie de liaison faible ($E_b < 0,01$ eV)

Alors que pour le silicium l'énergie de liaison des excitons est de 14 meV (exciton de Wannier-Mott) les matériaux organiques ont une constante diélectrique plutôt faible comparativement aux matériaux inorganiques (3,5 pour le P3HT contre 11,7 pour le silicium). Cela se traduit par une force d'interaction coulombienne donc une énergie de liaison plus grande (~300 meV pour le P3HT) : des excitons de Frenkel seront générés. Un apport d'énergie important sera alors nécessaire pour réaliser la dissociation des charges opposées à l'interface donneur-accepteur.

Diffusion de l'exciton à l'interface donneur-accepteur

Les excitons formés peuvent ensuite se déplacer le long de la chaîne polymère où ils se trouvent voire même être transférés à une chaîne voisine selon l'état d'agrégation du film. Seulement leur durée de vie est comprise entre 1 ps et 1 ns [29], pendant laquelle la délocalisation jusqu'à un site favorable à leur dissociation doit être réalisée. En sachant que la longueur de diffusion des excitons est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [30], les domaines concernés doivent donc posséder une taille proche de cette longueur de diffusion dans le but de maximiser le nombre de photons absorbés « utiles ».

Dissociation de l'exciton

Pour que les charges soient effectivement séparées il existe différentes sources susceptibles d'apporter suffisamment d'énergie. L'énergie d'agitation thermique est capable de dissocier un exciton, toutefois à température ambiante, l'énergie fournie n'est que de 0,025 eV et reste insuffisante pour contrebalancer l'attraction Coulombienne de la liaison électron-trou supérieure à 0,1 eV. Un champ électrique peut également permettre la séparation des charges. Si le donneur et l'accepteur possèdent des niveaux d'énergie suffisamment différents le champ électrique alors créé à l'interface permettra de dissocier les excitons.

Comme décrit sur la Figure III.8, les matériaux organiques possèdent des niveaux autorisés définis par leurs orbitales frontières moléculaires la plus haute occupée (HOMO) et la plus basse vacante (LUMO). Dans le cas des molécules ou polymères conjugués ces niveaux sont séparés de quelques eV conférant à ces matériaux des propriétés semi-conductrices. Ils sont alors assimilés aux bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs inorganiques. Lorsque la barrière énergétique entre la LUMO du matériau donneur et la LUMO de l'accepteur est supérieure à 0,3 eV [31], le transfert de l'électron à l'état excité entre les deux composés devient possible tandis que le trou reste lié au donneur.

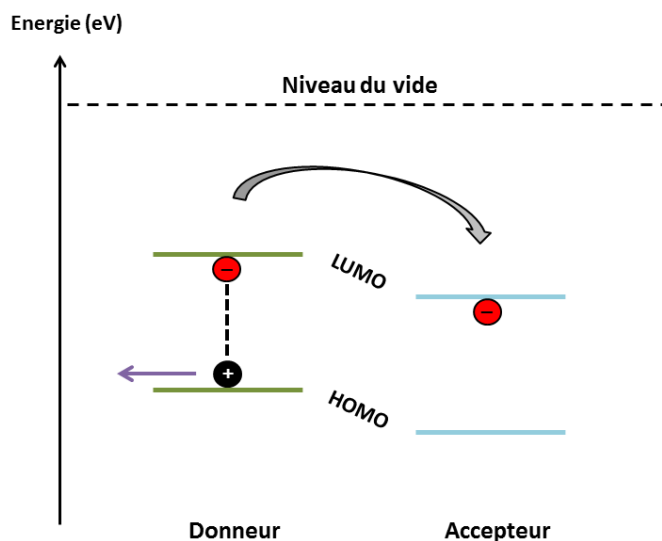


Figure III.8. Niveaux énergétiques des matériaux donneur et accepteur d'électrons au sein de la couche active d'une cellule OPV

Transport des charges

Après la dissociation de l'exciton, les charges libres vont maintenant pouvoir être transportées, de manière plus ou moins efficace selon la mobilité des porteurs de charges qui régit leur déplacement. Dans le cas d'une couche isolée de tout champ électrique, le transport s'effectue uniquement par diffusion et la mobilité est alors liée au coefficient de diffusion du milieu via l'équation d'Einstein-Smoluchowski [32] :

$$\mu = \frac{e \cdot D}{k_B \cdot T} \quad (\text{II.1})$$

où e représente la charge de l'électron, D le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En présence d'un champ électrique la mobilité des trous et des électrons va dépendre de ce dernier selon le rapport [32] :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{II.2})$$

avec v la vitesse des charges et E l'amplitude du champ électrique. Ce deuxième mécanisme sera prédominant dans le transport des charges, qui peuvent cependant subir des recombinaisons ou être piégées avant d'atteindre l'électrode où elles doivent être collectées.

Collecte des charges aux électrodes

Pour collecter des charges, la barrière de potentiel existant entre le matériau de couche active transportant les charges et l'électrode doit être minimisée, notamment grâce aux couches interfaciales agissant en tant qu'intermédiaire énergétique comme montré sur la Figure III.9.

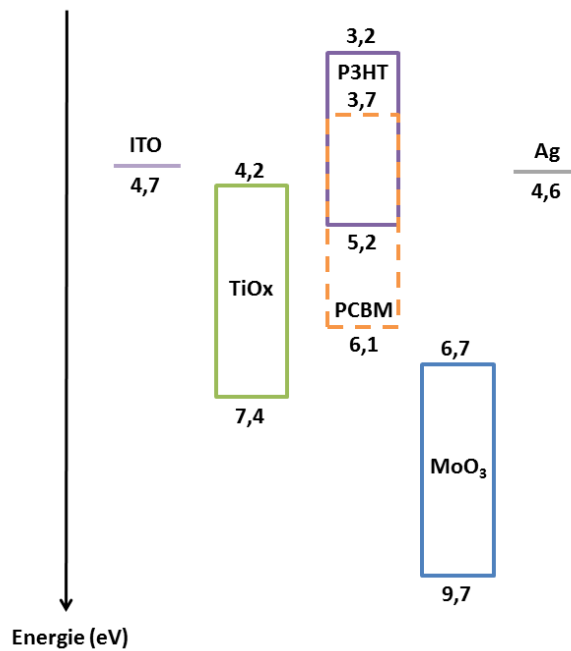


Figure III.9. Diagramme énergétique d'un empilement OPV en configuration inverse de structure ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag [33]

III.1.4. Caractérisation des dispositifs

Il existe deux moyens complémentaires d'évaluer l'efficacité des cellules photovoltaïques en général : la mesure de leur réponse en courant en fonction de la tension appliquée, et leur rendement quantique externe.

III.1.4.1. Courbes intensité-potentiel

Les cellules photovoltaïques sont des diodes et la réponse en courant (ou densité de courant) est mesurée en fonction de la tension appliquée aux bornes. Dans le noir, la caractéristique J-V correspond à celle d'une diode "classique" et sous éclairage elle est décalée vers les courants négatifs comme le montre la Figure III.10.

Plusieurs grandeurs caractéristiques peuvent être extraites de la courbe sous illumination, permettant ensuite de comparer les cellules entre elles selon diverses considérations (matériaux présents et leur technique de dépôt, taille de la surface active, type de substrat,...).

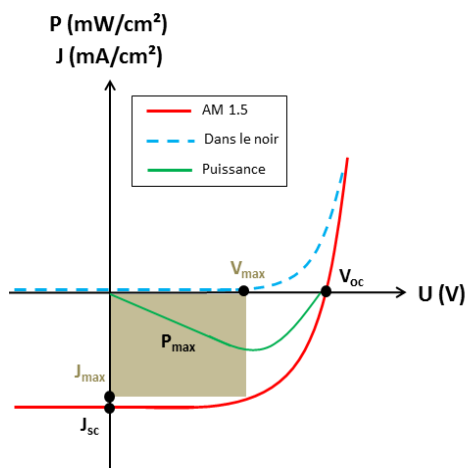


Figure III.10. Courbes J-V typiques d'une cellule OPV, dans le noir (pointillés bleus) et sous un éclairage AM 1.5G (trait rouge), courbe de puissance surfacique en fonction de la tension (trait vert)

En polarisation négative, le champ électrique interne est prédominant. Puis lorsque la valeur absolue de la différence de potentiel diminue jusqu'à être nulle, il ne reste plus que le champ interne à la cellule et la densité de courant en ce point est appelée densité de courant de court-circuit (J_{sc} , exprimée en mA/cm^2). Ce dernier représente la génération de charges en condition de court-circuit et doit être maximisé afin d'obtenir le plus haut rendement possible. Il est aussi intrinsèquement lié à l'efficacité de l'absorption des photons en amont. Passé ce point, la tension devient positive et les champs interne et externe sont désormais de direction opposée, ce qui provoque une diminution du champ résultant. Alors que la tension continue d'augmenter, la puissance surfacique générée ($P = J \times V$) va passer par un maximum. Cette grandeur nommée P_{max} représente la puissance maximale pouvant être générée par la cellule. Elle est associée à la densité de courant J_{max} et la tension V_{max} délimitant le rectangle d'aire maximum entre la courbe J-V et l'axe des abscisses. Lorsque la tension augmente encore les champs interne et externe se compensent et le courant généré en devient nul : cela correspond au point de tension en circuit ouvert (V_{oc} , exprimé en V). Dans le cas des cellules organiques, la valeur du V_{oc} est principalement reliée à la différence d'énergie entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO de l'accepteur, qui doit elle aussi être maximisée afin d'optimiser les performances de la cellule.

Au-delà de la tension V_{oc} , le champ externe prend le dessus et la diode devient passante avec l'injection de porteurs majoritaires.

A partir des grandeurs qui viennent d'être définies, deux autres caractéristiques très importantes peuvent être calculées : le facteur de forme (**FF**, exprimé en %) et le rendement de conversion énergétique (η , également exprimé en %). Concernant le FF, il symbolise la facilité à extraire une charge après sa dissociation de l'exciton et peut également être considéré comme un facteur de qualité de la cellule. On l'obtient grâce à la relation (II.3). Il est compris entre 0,25 et 1, et il doit tendre vers la valeur maximale dans le but de se rapprocher du comportement d'une diode idéale.

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (II.3)$$

Deux grandeurs vont particulièrement affecter ce facteur : la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_p) représentées sur le schéma électrique équivalent d'une cellule OPV en fonctionnement en Figure III.11.

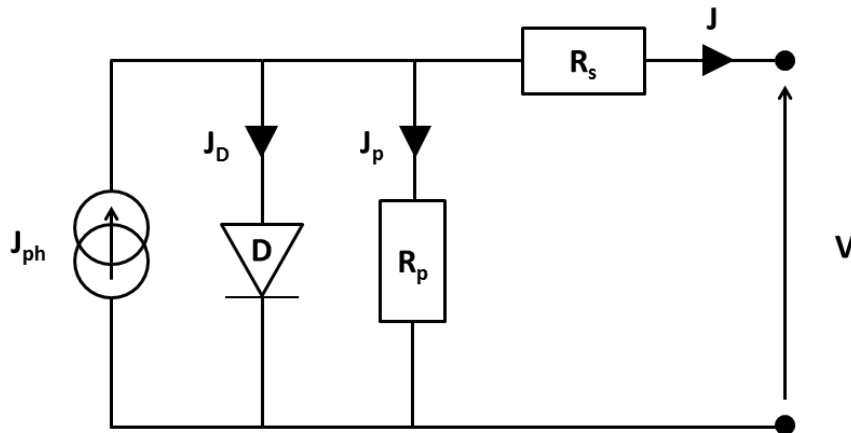


Figure III.11. Circuit électrique équivalent d'une cellule OPV éclairée [34]

D'une part la résistance série R_s comprend toutes les résistances rencontrées par les charges depuis leur dissociation jusqu'à leur collecte par les électrodes :

- La résistance intrinsèque des matériaux de la couche active
- Les résistances de contact aux interfaces
- La résistance intrinsèque des matériaux constituant les électrodes et les possibles couches interfaciales
- La résistance liée à la mesure

En se basant sur la courbe J-V il est possible de remonter à la valeur de cette résistance, qui n'est autre que l'inverse de la pente à $V = V_{oc}$ et qui idéalement doit tendre vers zéro afin d'augmenter la valeur du facteur de forme et donc l'efficacité de la cellule :

$$R_s = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{J \rightarrow 0} \quad (II.4)$$

D'autre part la résistance parallèle R_p compile les pertes de courant au sein du dispositif, qui ont diverses origines :

- Les fuites par les bords (et au travers) des cellules
- Les fuites dans les couches
- Les recombinaisons

Toujours à partir de la courbe J-V, cette résistance peut être calculée comme l'inverse de la pente à $V = 0$ et doit tendre vers l'infini pour une performance optimale :

$$R_p = \left(\frac{dV}{dJ} \right)_{V \rightarrow 0} \quad (II.5)$$

Ces deux résistances s'expriment en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

Sur le circuit électrique équivalent, la grandeur J_{ph} correspond à la densité de photo-courant qui est ensuite redistribuée dans l'ensemble du circuit.

Par ailleurs le rendement η est défini comme le rapport entre la puissance maximale générée par la cellule et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{J_{max}.V_{max}}{P_{in}} = \frac{FF.J_{sc}.V_{oc}}{P_{in}} \quad (II.6)$$

où P_{in} correspond à la puissance générée par la source utilisée pour reproduire le rayonnement AM 1.5 (simulateur solaire) à 1000 W.m^{-2} par convention, d'après la norme internationale ISO 9845-1 :1992.

La courbe de puissance en cloche sur la Figure III.10 représente l'évolution de la puissance délivrée, correspondant au produit de la densité de courant par la tension, en fonction de la tension.

III.1.4.2. Rendement quantique externe

La deuxième technique de caractérisation des dispositifs consiste à quantifier le nombre de charges collectées par rapport au nombre de photons incidents, appelé rendement quantique externe (EQE en anglais pour « External Quantum Efficiency »). La couche active absorbe les photons dans une gamme de longueur d'onde (et donc d'énergie) bien définie, dont ce rendement va dépendre (il sera alors compris entre 0 et 100%, correspondant à la proportion de photons convertis). Un des facteurs les plus influents sur l'EQE sera le nombre de recombinaisons des charges, limitant alors leur collecte par les électrodes. Un exemple de courbe d'EQE est montré sur la Figure III.12, avec le signal carré qui représente le cas de l'idéalité où tous les photons incidents sont convertis en charges collectées.

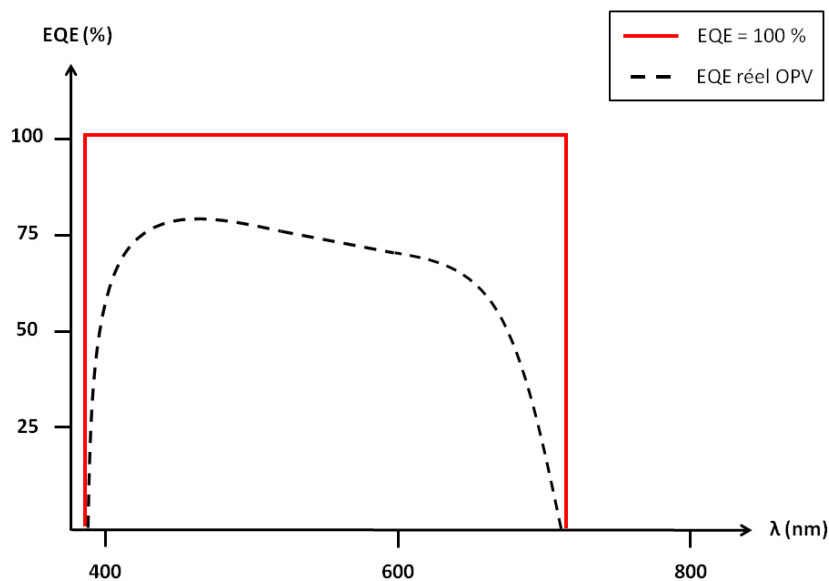


Figure III.12. Exemple de courbe de rendement quantique externe pour une cellule OPV (cas idéal : tous les photons incidents sont convertis en charges collectées, trait rouge)

En intégrant ce spectre sur l'ensemble des longueurs d'onde où il est représenté, il est possible de remonter à la valeur du courant de court-circuit J_{sc} défini juste avant. L'addition des charges générées par les photons sur la gamme d'énergies autorisée sera alors équivalente au courant maximal délivré. De plus ce rendement quantique externe prend en compte les autres couches traversées par les photons avant d'atteindre la couche active.

III.1.5. Structures directe/inverse

Lors de la description des cellules OPV et de leur évolution au cours du temps, l'ajout de couches interfaciales ainsi que le choix de certains matériaux semi-conducteurs organiques ont été mentionnés. De plus des considérations d'ordre énergétique sont nécessaires au bon fonctionnement du dispositif, ce qui est directement relié aux composés utilisés. Selon la position des niveaux d'énergie des couches interfaciales par rapport à la HOMO du matériau donneur pour extraire les trous et à la LUMO du matériau accepteur pour extraire les électrons, les charges seront transportées préférentiellement d'un côté ou de l'autre de la couche active (voir Figure III.9). Les structures directe et inverse sont présentées sur la Figure III.13.

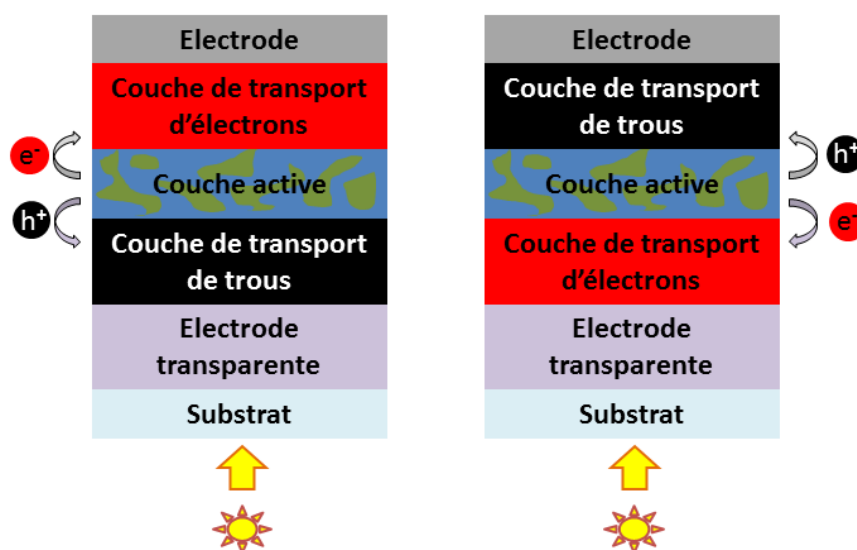


Figure III.13. Structures d'un empilement direct (à gauche) et inverse (à droite)

L'empilement de type direct fut la première structure développée, où les trous sont collectés par l'électrode transparente (typiquement de l'ITO) et les électrons par une électrode métallique qui est souvent un métal à faible travail de sortie tel que le calcium ou l'aluminium. Dans le souci de faciliter l'extraction des charges, les couches interfaciales de transport sont rajoutées entre les électrodes et la couche active. La couche de transport de trous la plus souvent utilisée est le Poly(éthylène dioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) ou PEDOT :PSS [35]. Des oxydes de métaux de transition de type MoO_3 , WO_3 ou V_2O_5 se sont également révélés très efficaces [36]. La couche de transport d'électrons, dans une structure directe, est souvent composée de fluorure de

III. Les cellules photovoltaïques organiques

lithium LiF [37], calcium Ca [38], ou plus récemment d'hexaborure de lanthanum LaB₆ [39]. Bien que cette architecture soit maîtrisée depuis des années et qu'elle serve encore aujourd'hui de base pour diverses optimisations, elle présente souvent des problèmes d'instabilité. En effet les métaux à faible travail de sortie sont sujets à l'oxydation, le PEDOT:PSS est acide et hygroscopique (propriétés déjà évoquées dans la partie I.1.3.2). Cela a poussé les équipes de chercheurs à se tourner vers la configuration dite inverse, où les charges circulent dans l'autre sens et évitent ainsi ces matériaux problématiques.

Dans les structures inverses les trous sont collectés à l'électrode à plus haut travail de sortie telle que l'argent ou l'or et les électrons à l'électrode transparente. C'est ce que l'équipe de J.-M. Nunzi a prouvé en 2005 à partir d'une structure verre/ITO/2,9-diméthyl-4,7 diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)/MEH-PPV:PC₆₁BM/CuPc/Au qui montre une stabilité accrue lors d'une exposition prolongée à l'air ambiant [40]. Puis avec le développement d'autres matériaux aux niveaux énergétiques appropriés, cette structure est devenue incontournable pour l'obtention de dispositifs OPV stables à grande échelle [41]. Cette structure inverse sera privilégiée pour les cellules et modules OPV du projet ISOCEL afin d'assurer une durée de vie la plus importante possible. Les composés employés et les conditions de fabrication pour constituer un tel empilement sur substrat de verre seront décrits dans la partie suivante.

Cette introduction en matière sur les cellules OPV nous a montré que c'est une technologie relativement récente. Plusieurs axes de recherche y sont consacrés, afin d'optimiser tous les aspects pouvant contribuer à une amélioration des performances des dispositifs. Des choix doivent être faits pour la suite du projet ISOCEL, notamment au niveau des matériaux et de leur empilement. Les polymères seront privilégiés en tant que matériau donneur d'électrons car ils sont plus faciles à déposer par voie liquide que les petites molécules. De plus la structure inverse permettra une meilleure stabilité des dispositifs dans le temps.

III.2. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrats de verre

Dans le domaine de la recherche des OPV, de nombreux paramètres expérimentaux sont à prendre en compte et il est souhaitable de pouvoir les comparer de manière reproductible. C'est pourquoi de petits substrats de verre sont utilisés : ils sont facilement manipulables et permettent de comparer divers matériaux ou conditions de fabrication rapidement. La procédure de fabrication classique de cellules OPV sur petits substrats de verre au laboratoire sera présentée dans un premier temps. Puis un exemple de cellule substrat verre/Ag NWs sera montré, préparé avec la technique de spray-coating. Une autre application de l'OPV va être mise en pratique avec la fabrication de cellules semi-transparentes.

III.2.1. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur des substrats de verre/ITO

Une procédure est en vigueur au laboratoire afin de réaliser aisément des dispositifs OPV et ainsi pouvoir faire varier divers paramètres de manière assez rapide. Il se déroule en trois étapes principales, avant la caractérisation au simulateur solaire : la préparation des substrats, les dépôts de matériaux organiques par spin-coating puis l'évaporation des contacts. La configuration d'un dispositif complet est montrée sur le schéma de la Figure III.14. Le substrat de verre est recouvert aux 2/3 d'ITO ($15 \times 10 \text{ mm}^2$) ce qui permettra ensuite de facilement délimiter les surfaces actives une fois toutes les couches déposées, mais aussi de récupérer les contacts électriques supérieurs aux endroits exempts d'ITO. Les surfaces actives correspondent aux seules zones où l'empilement complet est présent, le reste de la surface servant aux contacts. Sur chaque lame de verre, 4 cellules photovoltaïques de 10 mm^2 peuvent alors être fabriquées.

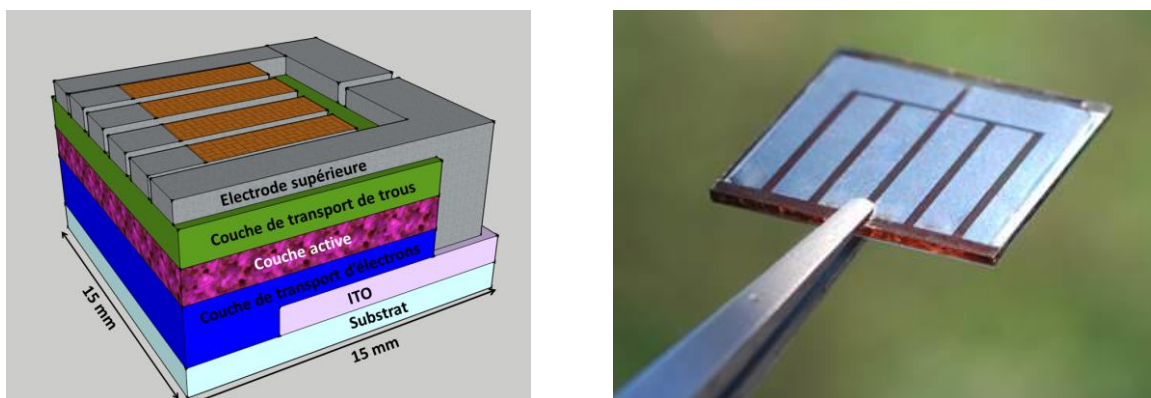


Figure III.14. Schéma d'un dispositif OPV comportant 4 cellules distinctes avec la surface active représentée en orange sur le dessus (gauche) et photographie du même dispositif (droite)

Nettoyage des substrats

Les lames d'ITO sur verre sont achetées chez Vision Tek (épaisseur du substrat : 700 μm , épaisseur du film : 150 nm, $R_{\square} = 10 \Omega/\square$, $T(550 \text{ nm}) = 94\%$). Ces substrats d'ITO subissent successivement trois bains ultrasoniques de 10 minutes pour retirer toute impureté de leur surface : dans l'acétone, l'éthanol et l'isopropanol respectivement. Ils sont ensuite séchés à l'aide d'une soufflette à air comprimé avant un traitement de surface UV-Ozone de 10 minutes. Ce traitement a pour double effet d'enlever les dernières traces de contamination organique tout en rendant la surface hydrophile.

Dépôts par spin-coating

Les substrats sont ensuite recouverts par une première couche de transport de charges (des électrons dans la configuration dite inverse). Deux oxydes métalliques, élaborés par voie sol-gel, seront utilisés selon les expériences à mener : l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de titane TiOx. Le ZnO est préparé à partir d'un mélange d'acétate de zinc dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, >99,9%, 196 mg) et d'éthanolamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich, 99%, 54 μL) dans l'éthanol absolu (Aldrich, 99,8%, 6 mL) mis sous agitation à 45 °C pendant 2 heures. Puis il est déposé par spin-coating à 2000 tours/min pendant 1 minute et recuit à 180°C pendant une heure à l'air, conduisant à une couche de 60 nm d'épaisseur. Le TiOx est préparé à partir d'un précurseur d'isopropoxyde de titane (IV) (TIPT, Aldrich, 99,999%, 148 μL) qui est ajouté dans de l'éthanol absolu (Aldrich, 99,8%, 9,8 mL) contenant de l'acide chlorhydrique (HCl, Aldrich, 10 μL). Après dépôt à 1000 tours/min pendant 1 minute, le film est laissé à l'air pendant 90 minutes pour que l'hydrolyse ait lieu et conduise à une stœchiométrie optimale [42]. Puis un recuit est effectué sous atmosphère inerte en boîte à gants, à 150°C pendant 10 minutes. Le film résultant possède une épaisseur d'environ 30 nm.

Les étapes suivantes sont réalisées en boîte à gants. L'hétérojonction volumique la plus répandue mais aussi la mieux maîtrisée au laboratoire est le mélange P3HT:PCBM, bien connu du monde de l'OPV [43] et dont les structures chimiques sont visibles sur la Figure III.15. Ce mélange est déposé par spin-coating à 1000 tours/min pendant environ 45 secondes à partir d'une solution à 20 mg/mL de P3HT (Plextronix, Plexcore OS2100, $M_w \approx 100\text{k}$) et PC₆₁BM (Solaris) dans de l'ortho-dichlorobenzène (Aldrich, 99%, anhydre). Le temps de dépôt dépend de la température dans la boîte à gants, et sera d'autant plus court que celle-ci sera élevée. Après le dépôt, la technique dite de « solvant annealing » est employée : le substrat est laissé dans une boîte de Pétri afin de permettre au solvant de la couche active de s'évaporer lentement favorisant ainsi une bonne organisation du système donneur-accepteur [44]. L'épaisseur finale du film est d'environ 220 nm. Le couple P3HT:PCBM restera la combinaison de matériaux incontournable pour la fabrication de cellules sur grande surface. Nous avons donc optimisé nos structures de cellules à l'aide de ce couple donneur/accepteur.

Puis le P3HT a été remplacé par un polymère à plus faible bande interdite afin d'augmenter le rendement des cellules, bien que ce ne soit pas forcément le but premier du projet. Divers polymères commerciaux présentant de bonnes performances sont actuellement testés au laboratoire. Les structures chimiques des polymères concernés sont montrées sur la Figure III.15 avec une distinction entre donneur et accepteur. Le PTB7 est un polymère à faible gap relativement bien ancré dans le milieu OPV avec toutefois une stabilité moindre d'après les premières études à ce sujet

III. Les cellules photovoltaïques organiques

[45]. Le PCDTBT est un polymère à bande interdite intermédiaire. Ce polymère a aussi été utilisé dans le projet ISOCEL dans le cadre de la thèse de Laurie Parrenin du LCPO en collaboration avec l'IMS, dans le but de réaliser des cellules à base de solvants "propres" tels que l'eau ou l'alcool [46].

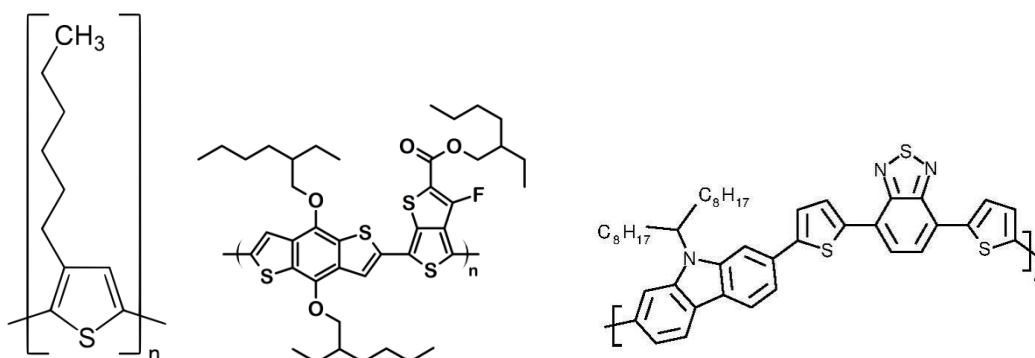


Figure III.15.A. Structures chimiques de polymères donneurs d'électrons : P3HT, PTB7, PCDTBT

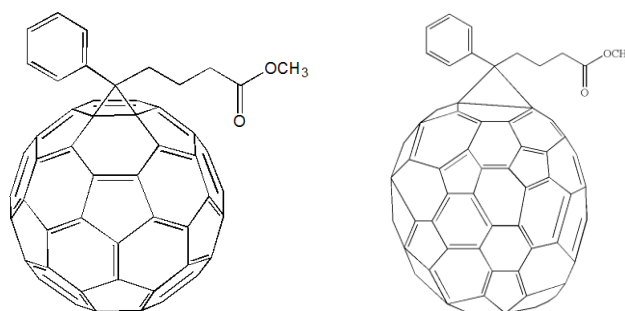


Figure III.15.B. Structures chimiques de dérivés de fullerène accepteurs d'électrons : PC₆₁BM et PC₇₁BM

Les lames sont alors transférées dans l'évaporateur thermique sous atmosphère contrôlée d'azote afin de finaliser la cellule solaire.

Evaporation sous vide de la couche de transport de trous et l'électrode supérieure

Il reste alors deux films à déposer : la couche de transport de trous et l'électrode supérieure qui sont évaporées à l'aide d'un évaporateur thermique (modèle MB20G de M-Braun). Les matériaux les plus courants pour transporter des trous sont des oxydes de métaux de transition tels que l'oxyde de molybdène MoO₃, l'oxyde de vanadium V₂O₅ ou l'oxyde de tungstène WO₃ [36]. L'épaisseur de ces films oscille entre 7 et 10 nm, contrôlée par un quartz piézoélectrique. Quant à l'anode elle est typiquement composée d'argent de par son niveau énergétique adapté (l'or est également envisageable) et la couche fait 60 nm d'épaisseur minimum. L'évaporation s'effectue au travers d'un masque afin de réaliser les motifs illustrés en Figure III.14. En général, un masque pouvant recouvrir jusqu'à 20 ou 25 substrats est utilisé avec le motif approprié et les deux dernières couches sont évaporées successivement. La surface active de chaque cellule est alors de 10 mm², ce qui correspond à une valeur standard dans la plupart des publications.

Dans la structure utilisée au laboratoire les contacts avec l'électrode inférieure sont pris sur les deux bandes métalliques en forme de L sur le côté (voir schéma de la Figure III.14). Il convient donc de laisser un contact électrique entre l'ITO et cette partie de l'électrode supérieure. Ce contact est effectué en enlevant mécaniquement une petite partie de la couche active (par simple grattage avec le bout d'une pince métallique) et de l'oxyde (avec un coton-tige imbibé de solvant) avant le dépôt de l'électrode métallique.

III.2.2. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrats de verre/nanofils d'argent

Présentées en partie II.2.5, les couches conductrices-transparentes de Ag NWs (lot AgNW-25 de chez Seashell) sur verre ont été préparées avec le même souci de géométrie que les substrats d'ITO. Deux types de films sont testés avec $N = 40$ et 60 passages, influençant alors les caractéristiques optoélectroniques des électrodes de Ag NWs (voir Tableau III.1).

Concernant le procédé, la démarcation des $2/3$ du substrat est réalisée directement à travers un masque lors du dépôt des Ag NWs. Cependant, la réalisation des deux couches suivantes (ZnO puis P3HT:PCBM) implique toujours l'étape de retrait d'une bande de matière à l'aide d'un coton-tige. Les Ag NWs adhèrent très mal au substrat receveur (voir section I.2.1.4) et les couches qui les recouvrent ne peuvent être grattées. C'est pourquoi le retrait de matière doit être effectué avec précaution, afin de ne pas endommager le contact de l'électrode inférieure (problème qui ressurgira lors de la fabrication de modules au chapitre IV). Un des gros avantages du spray-coating sur une technique comme le spin-coating réside dans la surface qu'il est possible de recouvrir, plus importante et surtout facile à structurer. Six substrats de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ étaient ainsi recouverts en même temps d'une dispersion de Ag NWs.

Les performances de ces cellules et des cellules de référence avec ITO sont répertoriées dans le Tableau III.1 et les courbes J-V sous éclaircissement montrées sur la Figure III.16. Toutes les valeurs affichées sont les moyennes de 10 cellules OPV de 10 mm^2 chacune.

Electrode transparente	Caractéristiques optoélectroniques	$R_s (\Omega.\text{cm}^2)$	$R_p (\Omega.\text{cm}^2)$	$J_{sc} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc} (\text{V})$	FF (%)	η (%)
Ag NWs (spray, N=40)	$R_{\square} = 13 \Omega/\square$ T (550 nm) = 82% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 140$	$1,93.10^2$	$1,46.10^4$	6,50	0,46	41,2	1,24
Ag NWs (spray, N=60)	$R_{\square} = 8 \Omega/\square$ T (550 nm) = 75% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 155$	$2,04.10^2$	$1,97.10^4$	6,60	0,40	36,6	0,99
ITO	$R_{\square} = 10 \Omega/\square$ T (550 nm) = 94% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 600$	$6,78.10^1$	$1,59.10^6$	10,5	0,51	53,8	2,90

Tableau III.1. Caractéristiques des cellules OPV réalisées sur substrats de verre avec une électrode en Ag NWs déposée par spray-coating (ITO en référence)

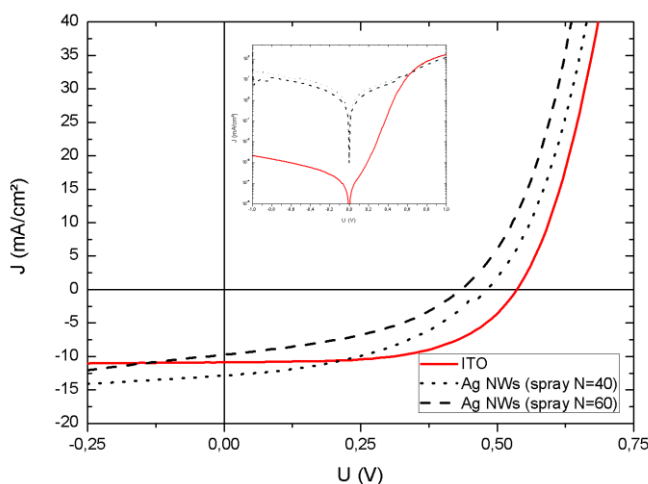


Figure III.16. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G des meilleures cellules OPV réalisées sur substrats de verre avec une électrode en Ag NWs déposée par spray-coating (ITO en référence), courbes dans le noir en encart (échelle semi-logarithmique). La structure des cellules est verre/Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag

Les cellules à base de Ag NWs déposés par spray présentent des performances correctes avec des rendements de l'ordre de 1% mais inférieures aux cellules de référence sur ITO. Tous les paramètres photovoltaïques sont diminués de par la moindre transparence et la forte rugosité des électrodes de Ag NWs par rapport à l'ITO. Cela se ressent directement sur les courants de court-circuit (passant de 10,5 mA/cm² pour la référence à environ 6,5 mA/cm² pour les Ag NWs) et par conséquent les résistances séries R_s qui sont un ordre de grandeur plus élevées pour les Ag NWs ($10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec l'ITO et $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec les Ag NWs). La tension de circuit ouvert V_{oc} est également impactée, en diminuant de 0,51 V pour la référence à 0,46 V pour N = 40 passages et 0,40 V pour N = 60 passages de Ag NWs par spray. Cela peut provenir des résistances parallèles R_p qui sont réduites de deux ordres de grandeurs ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'ITO contre $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les Ag NWs). Les écarts-types (non montrés ici) sont toujours plus importants pour les dispositifs fabriqués sur un substrat verre/Ag NWs, probablement dus au manque d'uniformité de l'électrode de Ag NWs. Quant aux différences entre les deux électrodes de Ag NWs comparées ici, la meilleure transparence des 40 passages permet d'obtenir un facteur de forme FF plus élevé mais aussi un meilleur V_{oc} .

Cette première réalisation de cellules OPV avec des Ag NWs en tant qu'électrode transparente est donc encourageante. Les points à améliorer pour se rapprocher de la référence d'ITO ont été mis en évidence : le rapport conductivité-transparence reste primordial, et la rugosité de l'électrode est également à prendre en compte. Il n'y aura pas d'autre fabrication de dispositifs OPV sur substrat de verre avec l'électrode inférieure en Ag NWs, l'objectif étant de se tourner vers les substrats souples. Toutefois des cellules semi-transparentes ont été préparées sur verre/ITO avec cette fois l'électrode supérieure en Ag NWs.

III.2.3. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques semi-transparentes

L'opportunité de réaliser des dispositifs en partie transparents à la lumière visible est un des avantages de l'électronique organique, pouvant être facilité par l'utilisation de Ag NWs. En déposant les Ag NWs en tant que contre-électrode transparente, il est possible d'arriver à des cellules OPV que l'on peut éclairer des deux côtés (voir Figure III.17). L'empilement utilisé pour ces cellules transparentes est également visible sur la Figure III.18, contenant uniquement des couches déposées par voie liquide excepté l'ITO.

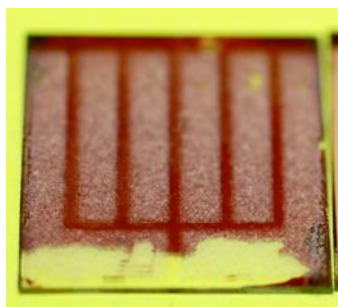


Figure III.17. Dispositif OPV semi-transparent avec l'électrode supérieure en Ag NWs déposés par spray-coating (taille du substrat : 15 x 15 mm²)

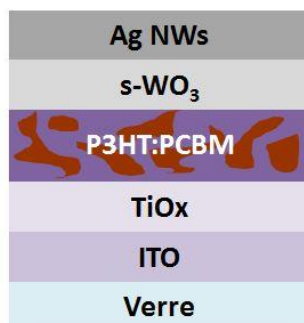


Figure III.18. Empilement utilisé lors de la fabrication de cellules OPV transparentes sur petit substrat de verre/ITO

Concernant le procédé de fabrication, il reste proche des conditions qui viennent d'être présentées sur des substrats verre/ITO de 15x15 mm², mis à part les deux dernières couches qui seront déposées par voie liquide à l'air (s-WO₃ et Ag NWs).

Les oxydes métalliques pouvant transporter les trous sont souvent déposés par évaporation/sublimation sous vide, toutefois leur mise en solution est également possible et assure des performances similaires voire meilleures par spin-coating [47] [48]. L'oxyde de tungstène s-WO₃ est formulé en sol-gel en mélangeant le précurseur d'éthoxyde de tungstène (V) (W(OEt)₅, Alfa Aesar) et de l'acide acétique (AcOH, Aldrich, 99,8%) à un ratio volumique 148:10 dans de l'isopropanol anhydre (Aldrich, 99,5%) avec 1,48 vol% de précurseur. Cette formulation doit être maintenue sous agitation pendant 24 heures avant usage afin d'initier le procédé sol-gel. Elle doit également être opérée en boîte à gants à cause de l'instabilité du précurseur face à l'humidité ambiante. La structure du précurseur est montrée sur la Figure III.19.

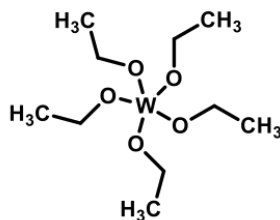


Figure III.19. Structure du précurseur sol-gel du matériau $s\text{-WO}_3$ transporteurs de trous : l'éthoxyde de tungstène

L'électrode supérieure en Ag NWs a été déposée par spray à travers le même type de masque que celui utilisé pour l'évaporation thermique. Les paramètres du spray étaient les suivants : dispersion de AgNW-60 à 0,5 mg/mL dans l'eau, $T = 80^\circ\text{C}$, $P = 1,5$ bar, $d = 15$ cm, $f = 100$ mHz, $N = 50$ passages. Comme on peut l'observer sur la Figure III.20, le maximum de transmittance de l'empilement correspond au minimum d'absorption de la couche active de P3HT:PCBM.

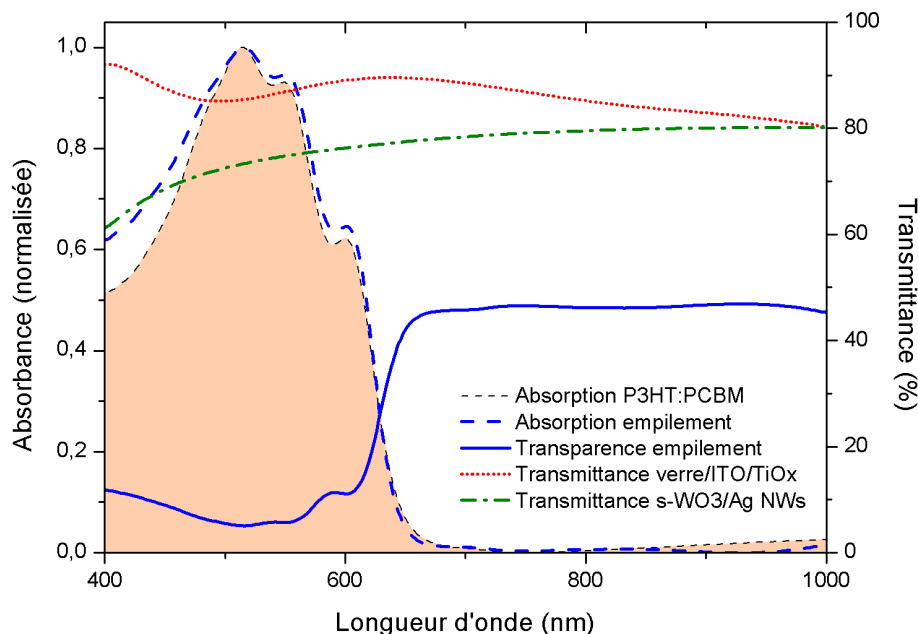


Figure III.20. Spectres d'absorption (en pointillés bleus) et transmission (en trait plein bleu) de l'empilement entier utilisé pour les dispositifs OPV transparents (spectre d'absorption de la couche active P3HT:PCBM ajoutée en référence), et spectres de transmission des deux empilements transparents (verre/ITO/ZnO et $s\text{-WO}_3$ /Ag NWs) traversés par les photons avant d'atteindre la couche active

Ces cellules ont ensuite été testées au simulateur solaire, et éclairées par les deux faces (ITO ou Ag NWs) afin de comparer leur efficacité suivant le côté éclairé. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.2 ainsi que sur les courbes J-V de la Figure III.21. Une cellule de structure verre/ITO/TiOx/P3HT:PCBM/ $s\text{-WO}_3$ /Ag évaporé a été utilisée comme référence avec un rendement de 3,5 %, ce qui est tout à fait correct pour une cellule à base de P3HT:PCBM avec des couches de transport déposées par voie humide.

Caractéristiques	Côté de l'éclairément		
	ITO	Ag NWs	Référence : ITO (Ag opaque)
J_{sc} (mA/cm ²)	9,16	5,4	12,24
V_{oc} (V)	0,36	0,36	0,51
FF (%)	29	30	55
η (%)	0,961	0,587	3,48
R_s (Ω .cm ²)	71	104	8,03
R_p (Ω .cm ²)	$6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$	

Tableau III.2. Résumé des caractéristiques photovoltaïques de cellules semi-transparentes éclairées côté ITO ou Ag NWs, comparaison avec une cellule de référence avec électrode supérieure en argent évaporé (opaque)

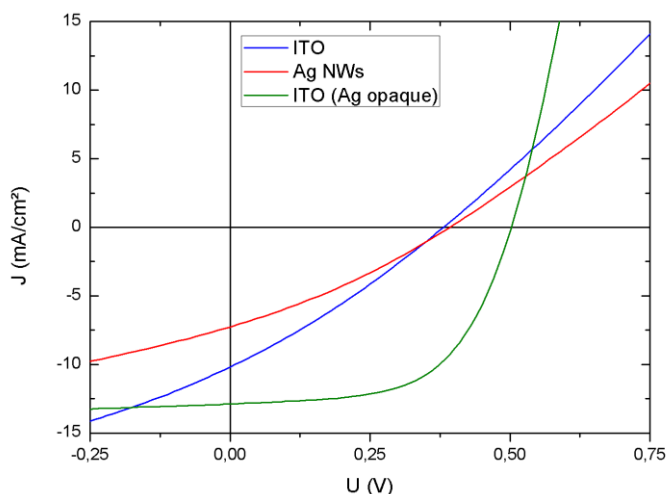


Figure III.21. Courbes J-V de cellules semi-transparentes selon le côté éclairé (ITO ou Ag NWs) par rayonnement AM 1.5G, comparaison avec une cellule non recuite avant le test et cellule de référence avec électrode supérieure en argent évaporé (opaque)

Dans le cas des cellules transparentes, un recuit de 10 minutes à 100°C s'est avéré nécessaire pour améliorer les interfaces et ainsi atteindre des valeurs cohérentes, en plus de l'éclairément préliminaire des empilements (light-soaking) dû à la présence de TiOx [42]. Les cellules transparentes présentent un effet photovoltaïque avec un rendement compris entre 0,58 et 0,96 %, ce qui constitue un résultat prometteur. La V_{oc} et le FF sont identiques quel que soit le côté éclairé ($V_{oc} \approx 0,36$ V et $FF \approx 0,3$), seule la J_{sc} varie. Elle passe de 9 mA/cm² si l'éclairément est effectué par l'ITO à 5,4 mA/cm² s'il passe par les Ag NWs. Les Ag NWs étant moins transparents, le nombre de photons absorbés par la couche active est plus faible, ce qui induit une baisse de courant [49] comme cela est illustré sur la Figure III.20. Les couches que les photons ont à traverser (verre/ITO/TiOx ou s-WO₃/Ag)

III. Les cellules photovoltaïques organiques

ne présentent pas le même spectre de transmittance, avec une meilleure transparence du côté ITO sur l'ensemble du spectre visible. La cellule de référence opaque présente un courant, une tension et un facteur de forme plus élevés (12 mA/cm^2 ; $0,5 \text{ V}$ et 55%). La résistance série est également beaucoup plus faible ($8 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ contre environ $100 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), ce qui s'explique par une plus faible résistance de l'électrode supérieure. Le facteur de forme étant lié à cette résistance, ce dernier augmente donc également pour les cellules opaques. La V_{oc} est plus faible pour les cellules transparentes. Cette dernière est liée à la résistance parallèle et au courant en inverse dans le noir.

Même si les performances des cellules transparentes restent modestes, le fait que les cellules OPV fonctionnent est satisfaisant car aucune optimisation n'a été effectuée sur cette série. Cela reste une preuve de concept pour le projet qui servira de base pour la suite des travaux. Le potentiel de l'électronique organique est également mis en évidence par rapport au silicium en ce qui concerne les applications possibles.

Les procédures de fabrication sur substrats de verre décrites dans cette partie ont montré les difficultés qui seront probablement rencontrées lors de la fabrication sur substrat souple ensuite. La prise de contact avec l'électrode inférieure doit être assurée afin de connaître l'efficacité réelle des dispositifs. De plus les films de Ag NWs sont bien plus rugueux que les électrodes d'ITO, ce qui se répercute sur les performances des cellules OPV. Une prise de connaissance de la méthode de fabrication des dispositifs OPV au laboratoire s'est avérée nécessaire car elle permettra ensuite de justifier les choix effectués lors du développement des dispositifs sur grande surface souple avec les Ag NWs. L'électrode transparente de Ag NWs sur verre a montré des performances correctes au-dessus de 1% de rendement de conversion énergétique, ce qui est encourageant pour la suite des travaux. Enfin la préparation de cellules OPV semi-transparentes prouve que les applications de l'OPV restent versatiles et adaptables à des configurations très diverses. La transition vers des substrats souples peut désormais avoir lieu.

III.3. Fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple

La nature du substrat est un point-clé du projet ISOCEL, et on la retrouve même mentionnée dans le titre des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit. Les méthodes de dépôt adaptées au substrat PET seront tout d'abord présentées. Puis les étapes du développement du procédé de fabrication seront décrites, avec l'évolution de l'empilement OPV.

III.3.1. Méthodes de dépôt utilisées sur substrat souple

La technique du spin-coating, utilisée pour le dépôt de la couche active sur des substrats de verre de petite dimension n'est plus adaptée pour des substrats de PET de plus grande surface. Nous nous sommes alors tournés vers d'autres techniques de dépôts telles que le "Doctor Blade" ou le "slot-die coating". De plus la découpe des substrats de PET peut aisément être réalisée avec une méthode très précise qui sera également présentée.

III.3.1.1. Dépôt par la technique de Doctor Blade

La méthode de Doctor Blade, développée à la fin des années 1960 pour l'industrie papetière [50], a été adaptée à d'autres applications d'impression comme pour l'électronique organique. Le principe de cette technique est illustré sur la Figure III.22. La solution est étalée manuellement le long d'une lame qui va ensuite se déplacer à vitesse constante et à une hauteur donnée au-dessus du substrat à recouvrir. Ce dernier peut être chauffé afin d'accélérer le séchage du film. Peu de paramètres régissent donc son fonctionnement : hauteur et vitesse de déplacement de la lame (appelées h et v lors de la description de ces paramètres), température de la plaque chauffante (appelée T lors de la description des paramètres).

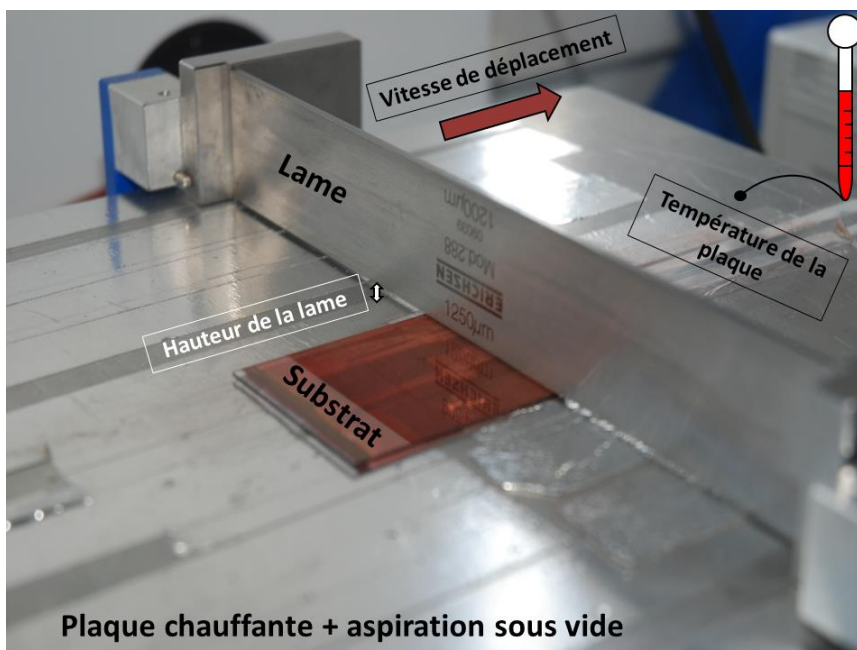


Figure III.22. Photographie d'un dépôt de couche active par Doctor Blade sur un substrat de verre avec légende (paramètres variables encadrés)

Le maintien sous vide du substrat permet d'assurer un bon alignement lors du dépôt. Cependant le maintien des substrats de PET peut s'avérer compliqué lorsque leur épaisseur est inférieure ou égale à 50 μm , dans le cas de ceux recouverts d'ITO par exemple. Afin de remédier à ce problème, un premier substrat plus large et plus épais a été mis en contact avec l'aspiration sous vide, les échantillons étant fixés à sa surface au moyen de quelques gouttes d'éthanol.

Cette technique présente le gros avantage par rapport au spin-coating, mis à part l'augmentation de la surface traitée, de minimiser la perte de matière [51]. En effet si le volume initial de l'encre mise en contact avec la lame est bien optimisé (environ 40 μL pour les films réalisés dans ces travaux), sa quasi-intégralité sera consommée à la fin du dépôt. La formulation va néanmoins impliquer une certaine optimisation avant l'obtention de films opérationnels dans un dispositif OPV.

III.3.1.2. Dépôt par la technique de slot-die coating

Le slot-die coating est une technique similaire au Doctor Blade, mais plus évoluée car plus de paramètres entrent en jeu. Elle consiste également à un dépôt sur grande surface dans une seule direction et est déjà intégrée à des lignes de fabrication de dispositifs OPV pouvant recouvrir des centaines de mètres de substrats plastiques en continu [52]. Au niveau du montage expérimental, il est relativement proche de celui décrit sur la Figure III.22 du Doctor Blade. Seule la lame qui se déplace est remplacée par une tête constituée de deux parties qui sont assemblées, et qui reçoivent l'encre en continu par une source extérieure (en général un pousse-seringue). Ces parties sont visibles sur la Figure III.23 en haut à gauche, où l'on distingue également un masque entre les deux [51].

III. Les cellules photovoltaïques organiques

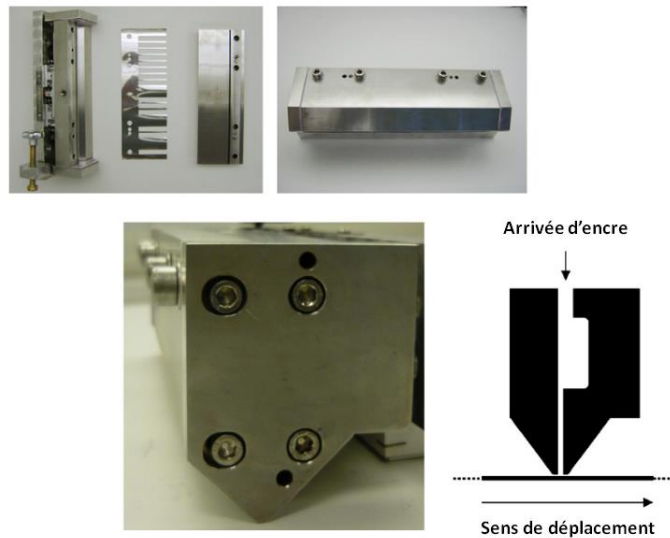


Figure III.23. Photographies décrivant la tête du slot-die : les deux parties à assembler et le masque entre les deux (en haut à gauche), la tête assemblée vue du dessous (en haut à droite), la tête assemblée vue du côté (en bas à gauche). Schéma du principe du slot-die en bas à droite [51]

Le masque constitue l'avantage principal du slot-die par rapport au Doctor Blade : il permet l'impression de lignes séparées dans le sens du déplacement de la tête. Des motifs en une dimension sont donc réalisables avec cette technique (voir un exemple sur la Figure III.24 [53]) et cela va s'avérer très pratique lors de la mise en forme de modules OPV comme nous le verrons dans la partie IV.3.2.

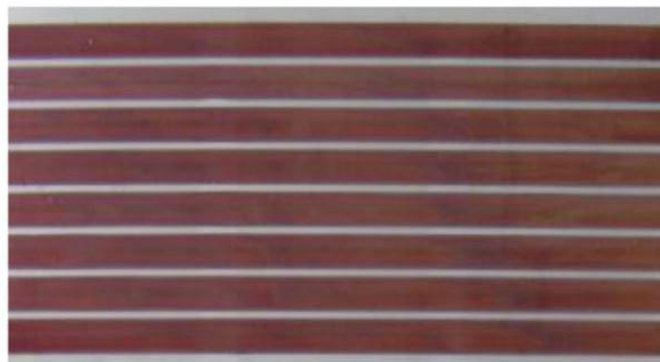


Figure III.24. Exemple de motifs réalisés avec la technique de dépôt par slot-die [53]

III.3.1.3. Découpe des substrats par xurographie

Une méthode bien particulière est disponible pour la découpe de précision des substrats souples : la xurographie, dont le nom provient des termes grecs *xuron* (lame) et *graphe* (écrire). La lame d'une machine Craft ROBO ProS de chez Graphtec visible sur la Figure III.25 est ainsi capable de sectionner du plastique ayant une épaisseur entre 5 et 250 μm , avec une résolution latérale de 5 μm et à partir de fichiers créés sous un logiciel de type CAO (création assistée par ordinateur). Ceci s'avère extrêmement pratique dans le projet car les échantillons pourront être découpés à n'importe quelle étape de la fabrication de manière reproductible, et tout type de masque devient également envisageable tant que les dimensions et les formes restent dans la gamme de précision de la machine. Lorsque les substrats ont été récupérés, ils peuvent ensuite recevoir les couches supérieures de l'empilement OPV en suivant la procédure classique de fabrication. Idéalement, l'intégralité du processus de fabrication devrait se dérouler sur un grand substrat qui ne serait découpé que pour la caractérisation des cellules. Au fur et à mesure des avancées du projet, cette étape de découpage sera donc repoussée au plus tard dans la chaîne de préparation des dispositifs.

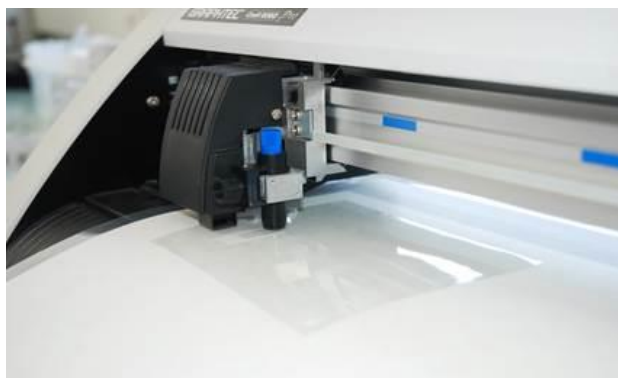


Figure III.25. Photographie de la machine de xurographie en découpe

Ces nouvelles techniques prévues dans le procédé vont maintenant être mises en pratique afin d'obtenir un procédé de fabrication de dispositifs OPV sur grande surface souple.

III.3.2. Fabrication et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple

En partant du procédé décrit dans la section III.2.2 où il est question de cellules OPV fabriquées sur substrat verre/Ag NWs (déposés par spray-coating), une évolution progressive va se produire avec à chaque fois une couche supplémentaire de l'empilement qui sera déposée par une technique de dépôt en voie liquide, à l'air, sur grande surface.

III.3.2.1. Structure PET/Ag NWs/TiO_x/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag

Dans cette section la configuration choisie pour le dépôt des Ag NWs sur plastique sera présentée. Puis viendront les résultats de cellules OPV sur substrat PET comportant une électrode en Ag NWs.

III.3.2.1.1. Configuration du masque de spray-coating

Une multitude de paramètres doit être prise en compte avant de pouvoir fabriquer des électrodes de Ag NWs sur un grand substrat en PET. Afin de pouvoir utiliser notre banc de caractérisation, les cellules finales devront être découpées au format standard du laboratoire, c'est à dire en échantillons de 15 x 15 mm² à un moment de la fabrication. Pour ce faire, un masque en PET a été mis en œuvre afin de délimiter l'aire à recouvrir et ainsi définir le nombre d'échantillons disponibles par substrat. Une phase d'essais a permis de mettre en évidence que le dépôt par spray comportait une zone uniforme (résistance surfacique R_{\square} , épaisseur...) de 45 x 20 mm² au centre d'un substrat de 85 x 50 mm². Cette zone a été choisie pour prélever les échantillons utiles comme montré sur la Figure III.26. Cela équivaut à deux colonnes de trois échantillons de 15 x 15 mm² préparés en même temps, et pouvant être ensuite recouverts par les autres couches si les techniques de dépôt le permettent. Les masques et substrats sont préparés avec les mêmes dimensions afin de faciliter leur alignement : une fois les deux superposés ils seront maintenus par un cadre en métal comme expliqué sur le schéma de la Figure II.15 au chapitre II. Concernant la zone hachurée sur la Figure III.26 elle correspond au 1/3 de la surface des substrats non recouvert par l'électrode transparente servant à faciliter la prise des contacts avec l'Ag. Une fois que le dépôt des Ag NWs a été effectué, les échantillons vont pouvoir être découpés aux dimensions désirées avant de poursuivre le procédé de fabrication habituel.

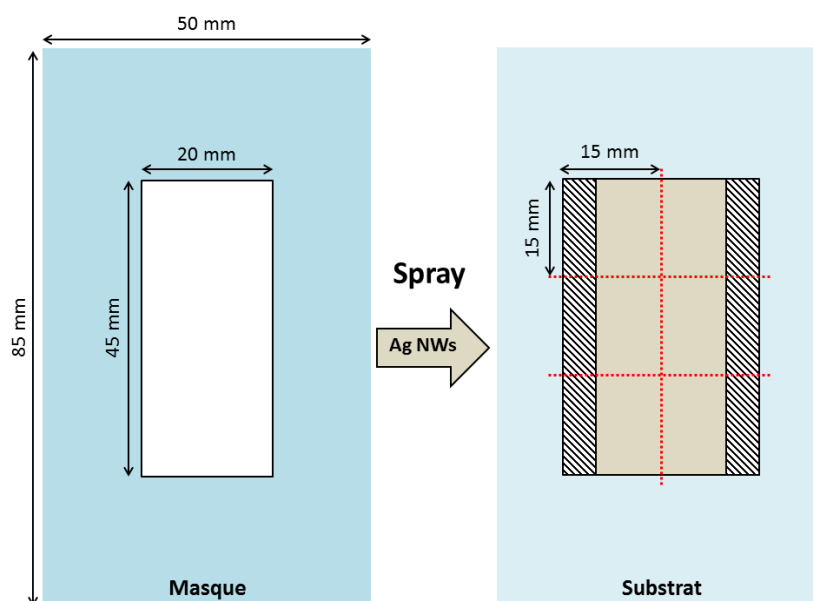


Figure III.26. Schéma du masque conçu pour le dépôt des Ag NWs sur PET (gauche) et du substrat prêt à être découpé (droite, zone rayée : 1/3 non recouvert par les Ag NWs comme sur les substrats d'ITO sur verre pour faciliter la prise de contacts)

III.3.2.1.2. Fabrication et caractérisation des dispositifs

Les électrodes transparentes de Ag NWs (lot AgNW-25 de Seashell) sur PET sont préparées selon les conditions optimisées dans la partie II.3. La fabrication de cellules OPV est ensuite similaire à celle pratiquée dans la section III.2.2 avec les films de Ag NWs déposés par spray sur substrats de verre de 15 x 15 mm². Le TiO_x et le P3HT:PCBM ont été déposés par spin-coating et le MoO₃/Ag par évaporation sous vide. Une précaution supplémentaire sera néanmoins requise pour les dépôts du TiO_x et du P3HT:PCBM par spin-coating afin d'assurer la planéité des substrats de PET et de faciliter leur manipulation : ils seront placés sur un substrat de PDMS aux dimensions un peu plus grandes. Ceci est largement inspiré par une des idées de maintien des substrats de PET présentée dans la section II.3.1 où la première suggestion d'attache du PET lors du dépôt par spray fut une de ces surfaces électrostatiques. Par ailleurs, les températures de recuit devant rester les plus basses possibles pour ne pas dégrader le PET, la couche de transport d'électrons sera désormais le TiO_x et les substrats resteront sur le PDMS lors du recuit en boîte à gants. En effet la température de transition vitreuse (T_g) du PET est inférieure ou égale à 120°C [54], tandis que les températures de traitement des sol-gels sont de 140°C pour le TiO_x et 180°C pour le ZnO.

Il est également à noter que des cellules de référence sur des substrats d'ITO sur PET seront réalisées dans toutes les prochaines expériences afin de servir de comparaison, en plus de la référence d'ITO sur verre. Les substrats ITO/PET (achetés chez Sheldahl, épaisseur du substrat : 50 µm, épaisseur du film : 130 nm, R_s = 55 Ω/□, T(550 nm) = 89%) ont été découpés aux dimensions standard 15 x 15 mm². Puis l'ITO a été décapé sur 1/3 de la surface des échantillons avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique pour reproduire la géométrie de leur équivalent sur verre [55].

Les premières expériences se sont révélées laborieuses, avec plusieurs cellules sur Ag NWs court-circuitées et un effet photovoltaïque à peine décelable sur PET/ITO (ce qui explique l'absence de données pour cette électrode). Dans le Tableau III.3 se trouvent les caractéristiques des dispositifs qui ont fonctionné, avec une moyenne pour 6 cellules sur PET ainsi que les données déjà montrées sur verre dans le tableau précédent (Tableau III.1), et la moyenne de 8 références ITO sur verre avec un empilement et des conditions expérimentales identiques. Les meilleures courbes J-V de ces cellules sont montrées en Figure III.27.

Electrode transparente	Caractéristiques optoélectroniques	R _s (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Ag NWs (PET, N=20)	R _□ = 10 Ω/□ T (550 nm) = 84% σ _{DC} /σ _{op} = 210	3,61.10 ²	2,21.10 ⁴	8,28	0,37	30,9	0,96
Ag NWs (verre, N=40)	R _□ = 13 Ω/□ T (550 nm) = 82% σ _{DC} /σ _{op} = 140	1,93.10 ²	1,46.10 ⁴	6,50	0,46	41,2	1,24
ITO (verre)	R _□ = 10 Ω/□ T (550 nm) = 94% σ _{DC} /σ _{op} = 600	6,3.10 ¹	1,65.10 ⁶	10,83	0,51	60,3	3,41

Tableau III.3. Caractéristiques de cellules de structure PET/AgNWs/TiO_x/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag, comparaison avec la même structure sur verre et la référence verre/ITO

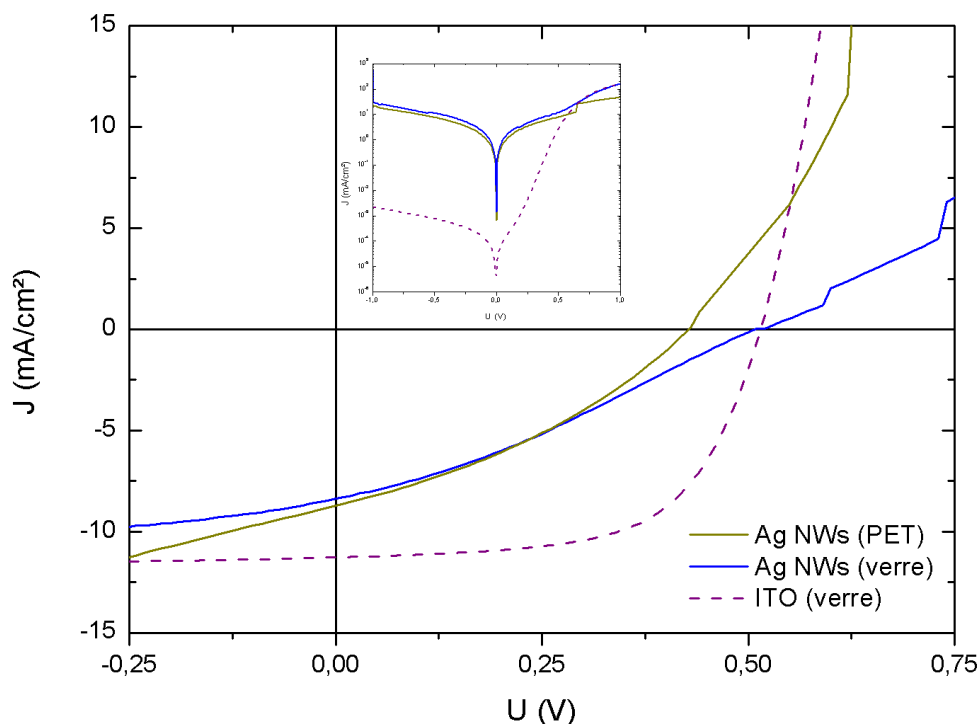


Figure III.27. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G de la meilleure cellule de structure PET/AgNWs/TiO_x/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag, comparaison avec la même structure sur verre et la référence verre/ITO (courbes dans le noir en encart, échelle semi-logarithmique)

Il faut bien garder en tête qu'une surface plastique est plus sensible que le verre aux rayures et autres aspérités, très préjudiciables à un empilement OPV faisant à peine 1 μm d'épaisseur. Malgré toutes ces contraintes, les premières cellules sur PET avec une électrode transparente en Ag NWs atteignent plus de 1% de conversion énergétique, légèrement en-dessous du verre qui affiche 1,24% en moyenne. Leur J_{sc} est plus élevé que l'équivalent sur verre en moyenne (8,3 mA/cm² sur PET contre 6,5 mA/cm² sur verre) bien que les transmittances soient très proches (84% sur PET contre 82% sur verre), cependant les autres caractéristiques restent en-dessous. Comparées aux références d'ITO sur verre ce sont surtout le FF (divisé par 2 entre verre/ITO à 60% et seulement 30% sur PET/Ag NWs) et le V_{oc} (0,51 V pour la référence verre/ITO contre 0,37 V en moyenne pour les Ag NWs) qui restent à améliorer, en optimisant la morphologie de la couche active ainsi que les interfaces. Les différences de V_{oc} entre ITO et Ag NWs s'expliquent notamment par les courants de fuite visibles sur les courbes J-V dans le noir de la Figure III.27 pour les dispositifs comportant une électrode de Ag NWs. Des problèmes de contacts sur PET sont également observables sur les courbes J-V. Bien que la pince pour la prise de contact ait été modifiée pour accepter des échantillons plus fins, certains dispositifs subissent des aléas susceptibles d'aller jusqu'à fausser les caractéristiques calculées par le logiciel de traitement de données. Par ailleurs les substrats de PET sont déposés sur du PDMS lors du recuit du TiO_x, la température du TiO_x en surface n'est alors pas aussi élevée que sur un simple substrat en verre. Etant donné les problèmes liés à la couche de TiO_x sur PET (température de recuit de 140°C difficile à ajuster sur substrat de PET) nous avons essayé de trouver une alternative qui est présentée dans la section suivante.

III.3.2.2. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag

Les oxydes métalliques de zinc (ZnO) et de titane (TiO_x), dont le procédé est bien maîtrisé au laboratoire, requièrent un recuit à haute température afin de former le réseau sol-gel (180°C pour le ZnO, 140°C pour le TiO_x). Or comme vu précédemment ces recuits sont difficilement compatibles avec l'utilisation de substrats de PET. Nous avons donc cherché d'autres types de matériaux exempts de traitement thermique, ou du moins qui doit rester en-dessous de 100°C. L'optimisation des conditions de dépôt de cette couche sera tout d'abord exposée, puis incluse dans le procédé de fabrication de cellules OPV.

III.3.2.2.1. Caractérisation des films de PFN déposés par spray-coating

Le poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7- fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] aussi appelé PFN, développé par l'équipe de Yong Cao nous a semblé être un bon candidat pour être utilisé comme transporteur d'électrons dans nos structures [56]. Sa structure est présentée sur la Figure III.28.

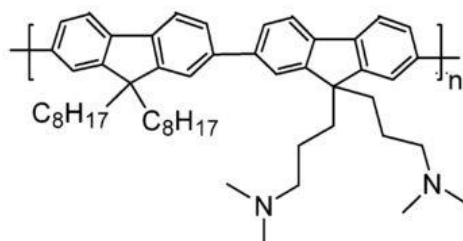


Figure III.28. Structure du poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7- fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)] PFN

Grâce au dipôle interfacial qu'il induit, la cathode sous-jacente voit son travail de sortie diminuer et facilite ainsi l'extraction des électrons [57] (voir diagramme énergétique ci-dessous sur la Figure III.29).

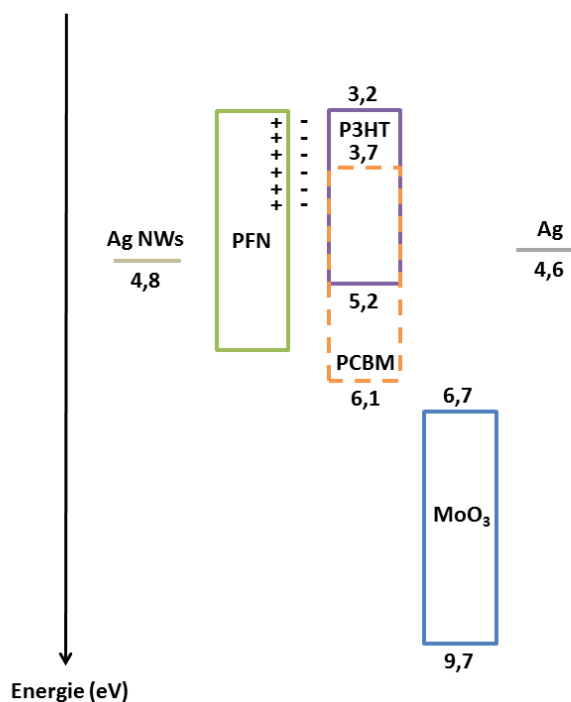


Figure III.29. Diagramme énergétique de l'empilement Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag [58][33]

Le PFN a montré de très bonnes performances sur des substrats de type PET/Ag NWs avec un des meilleurs rendements OPV en cellule inverse publié sur substrat souple sans ITO, comprenant le couple PTB7:PC₇₁BM en tant que couche active [59]. Acheté chez LumTec, ce polyélectrolyte conjugué est solubilisé dans du méthanol à hauteur de 0,2 mg/mL avec 5 µl/mL d'acide acétique pour une dissolution totale. La solution est ensuite filtrée avec un filtre en polyfluorure de vinylidène (PVDF) contenant des pores de 0,45 µm de diamètre. Au niveau du spray, les paramètres sont les suivants : $f = 100$ mHz, $P = 1,5$ bar, $d = 12$ cm, $T = 65^\circ\text{C}$, $N = 5$. Cette concentration et les conditions de dépôt par spray-coating ont été optimisées sur une base PET/Ag NWs.

Contrairement aux Ag NWs qui induisaient une condition sur l'aspect transmittance-conductivité de la couche, ici le PFN joue juste le rôle de couche d'interface avec des niveaux énergétiques adaptés. Sur la base des travaux effectués avec le spray pour les Ag NWs, la concentration de la solution de PFN a été ajustée tout comme le nombre de passages (0,2 mg/mL et $N = 5$ passages). Le but est d'obtenir une couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur [57] répartie sur l'ensemble de l'électrode. Les images AFM de la Figure III.30 montrent que les valeurs de RMS restent très proches (28 nm avec le PFN contre 27nm sans PFN) et l'état de surface semble à peine varier (voir l'image AFM d'un film de Ag NWs déposé par spray sur la Figure II.20 au chapitre II en comparaison). Un film aussi fin ne compense donc pas la rugosité de surface des Ag NWs mais ne l'aggrave pas pour autant.

La faible épaisseur des films de PFN est difficile à mesurer au profilomètre mécanique. Nous avons utilisé à la place des mesures d'absorbance UV-Visible en fonction de l'épaisseur des films et en particulier la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l c$, A étant l'absorbance, ϵ le coefficient d'extinction

III. Les cellules photovoltaïques organiques

molaire, l la longueur du trajet optique et C la concentration. En considérant que la longueur du trajet optique correspond en première approximation à l'épaisseur du film, un étalonnage a été effectué. La mesure optique a été effectuée à une longueur d'onde de 380 nm (correspondant au pic d'absorption du PFN). En formant des films d'épaisseurs suffisantes pour pouvoir être mesurées au profilomètre il a été possible de tracer la droite d'étalonnage de la Figure III.31 (valeurs répertoriées dans le Tableau III.4). Une régression linéaire permet alors de déterminer l'épaisseur correspondant à celle déposée lors de la fabrication de cellules OPV ($N = 5$ passages), soit 35 nm, qu'il était très difficile de mesurer au profilomètre mécanique.

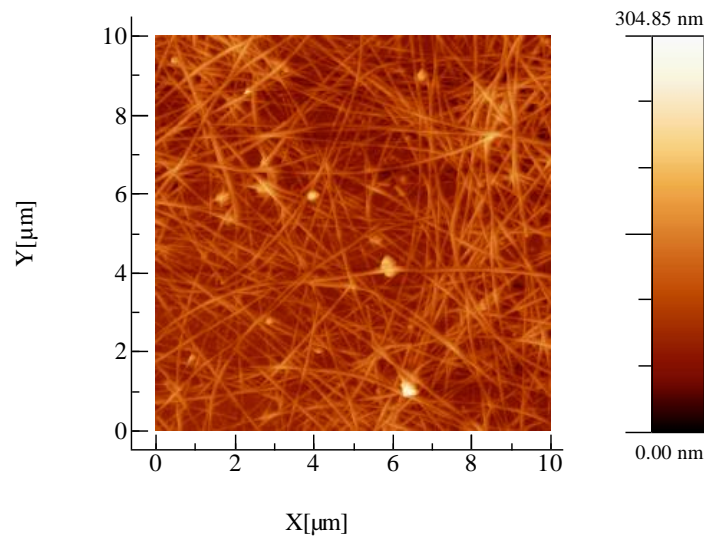


Figure III.30. Image AFM d'un empilement PET/Ag NWs/PFN déposé par spray-coating ($R_a = 22$ nm, $RMS = 28$ nm)

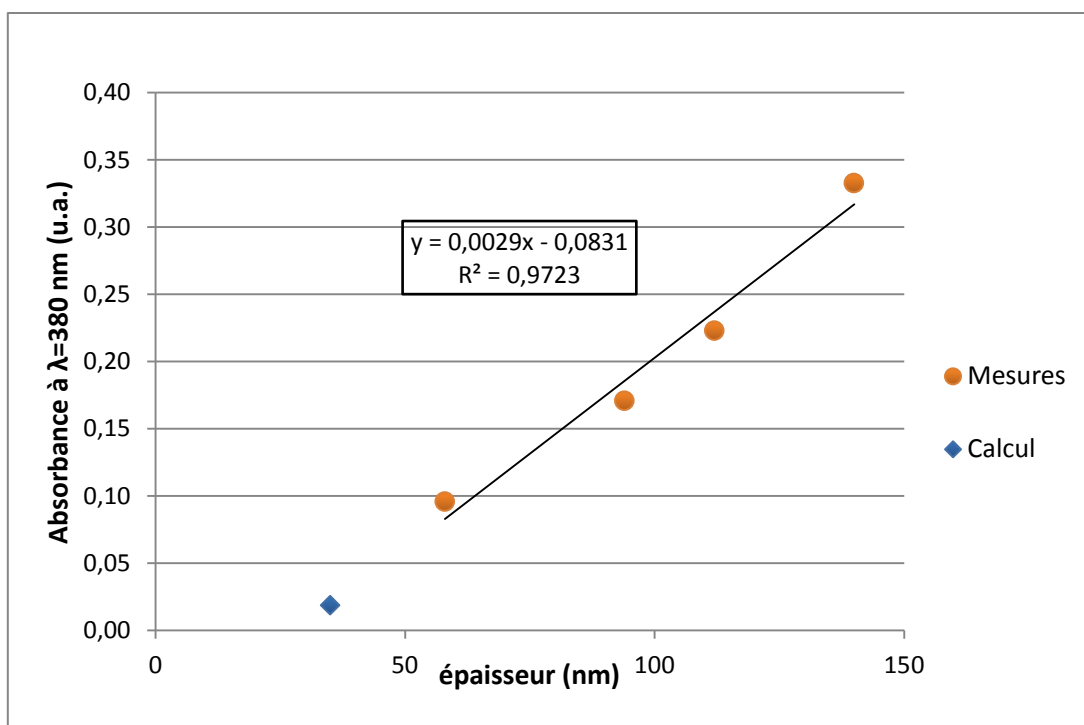


Figure III.31. Régression linéaire de l'absorbance à 380 nm des films de PFN en fonction de leur épaisseur

Nombre de passages	Absorbance à $\lambda = 380$ nm (u.a.)	Épaisseur (nm)
5	0,0186	35
30	0,0957	58
50	0,1709	94
70	0,2231	112
80	0,3327	140

Tableau III.4. Données de la régression linéaire permettant de calculer l'épaisseur des films de PFN

Des dispositifs OPV ont ensuite été préparés avec cette nouvelle couche de transport déposée sur grande surface, repoussant ainsi l'étape de découpage des substrats. Cela mène à l'empilement suivant, en plus des références d'ITO : PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag.

III.3.2.2.2. Fabrication et caractérisation des dispositifs PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag

Le masque utilisé pour déposer la couche de PFN par spray est montré sur la Figure III.32. La bande centrale protège les Ag NWs lors du dépôt, ce qui les rend accessibles pour la future prise de contact. Dans cette série d'expériences, les substrats d'ITO sur PET ont été préparés aux mêmes dimensions que ceux de Ag NWs après leur dépôt par spray comme représenté sur la Figure III.26 dans la section précédente III.3.2.1, et ce qui permet d'utiliser le même masque en PET pour les deux électrodes lors du dépôt du PFN. Les Ag NWs et le PFN ont été déposés par spray, le P3HT:PCBM par spin-coating et le MoO₃/Ag par évaporation sous vide.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

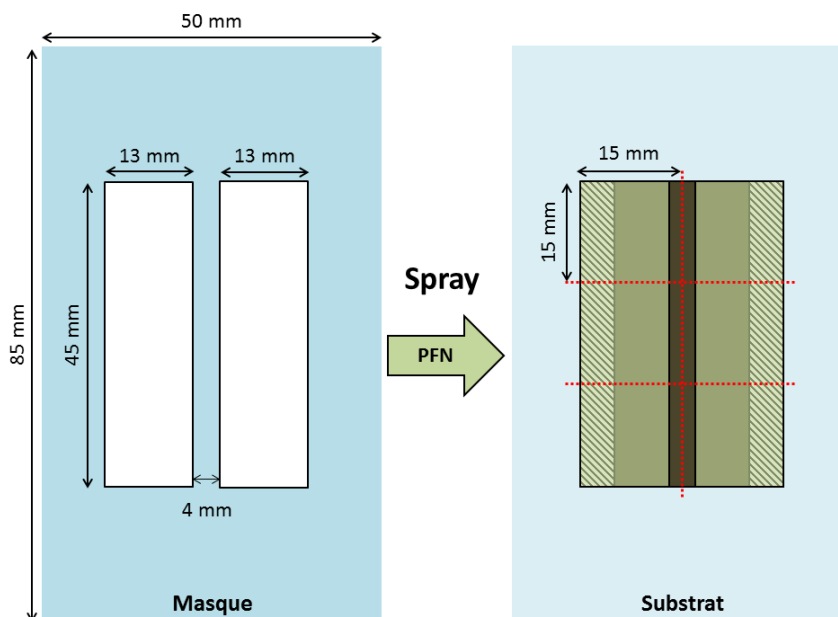


Figure III.32. Schéma du masque conçu pour le dépôt du PFN sur PET/Ag NWs (gauche) et du substrat prêt à être découpé (droite, zone rayée : 1/3 non recouvert par l'électrode comme sur les substrats d'ITO sur verre, zone marron : surface des Ag NWs disponible pour récupérer leur contact)

Des dispositifs sur verre/ITO ont également été réalisés, avec les lames classiques de 15x15 mm². La couche de PFN est alors déposée sans masque et le contact de l'ITO sera récupéré après grattage de la couche active avec une pince en métal.

Concernant les résultats de cellules OPV, ils sont résumés dans le Tableau III.5 et les courbes J-V des meilleures cellules sont également montrées sur la Figure III.33.

Electrode transparente	Caractéristiques optoélectroniques	Couche de transport d'électrons	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Ag NWs (PET, N=20)	$R_{\square} = 10 \Omega/\square$ T (550 nm) = 84%	TiOx (spin-coating)	$3,61 \cdot 10^2$	$2,21 \cdot 10^4$	8,28	0,37	30,9	0,96
Ag NWs (PET, N=20)	$\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 210$		$1,25 \cdot 10^2$	$2,89 \cdot 10^2$	10,80	0,37	33,7	1,36
ITO (PET)	$R_{\square} = 55 \Omega/\square$ T (550 nm) = 89%	PFN 0,2 mg/mL N = 5	$5,53 \cdot 10^2$	$6,01 \cdot 10^3$	6,86	0,31	29,4	0,62
ITO (verre)	$R_{\square} = 10 \Omega/\square$ T (550 nm) = 94%		$2,76 \cdot 10^2$	$5,42 \cdot 10^5$	10,93	0,46	38,9	1,94

Tableau III.5. Caractéristiques de cellules de structure PET/AgNWs/PFN/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag, comparaison avec des références verre/ITO, PET/ITO et une couche de TiOx déposée par spin-coating sur PET/Ag NWs

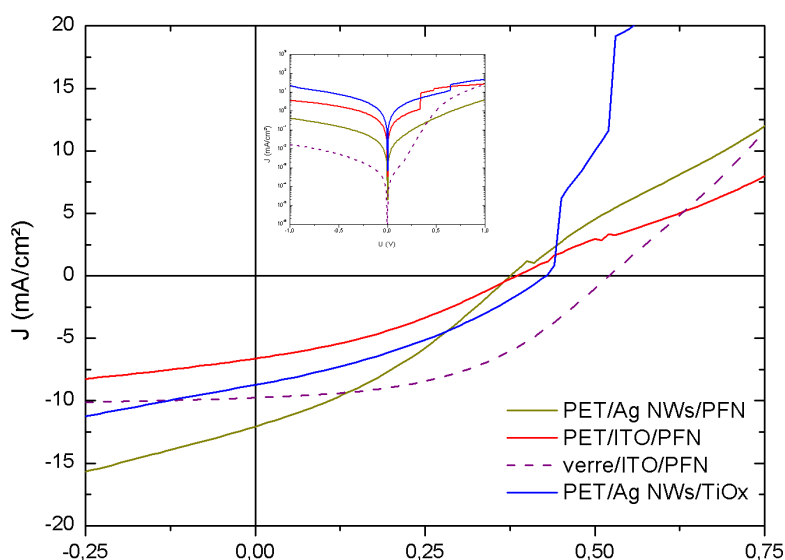


Figure III.33. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G de la meilleure cellule de structure PET/AgNWs/PFN/P3HT:PCBM (spin-coating)/MoO₃/Ag, comparaison avec des références verre/ITO, PET/ITO et une couche de TiOx déposée par spin-coating sur PET/Ag NWs (courbes dans le noir en encart, échelle semi-logarithmique)

Les performances sont meilleures avec une électrode transparente de Ag NWs sur PET qu'avec l'ITO (1,36 % de rendement contre 0.6 %). Tous les paramètres photovoltaïques sont plus élevés avec les Ag NWs, seule la R_p est plus avantageuse pour l'ITO ($6.10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sur ITO contre environ $3.10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sur Ag NWs). La grande résistance de l'ITO sur PET ($55 \Omega/\square$) explique à la fois la plus faible valeur de J_{sc} , la forte valeur de R_s , induisant une plus faible valeur de FF. Toutefois les conditions expérimentales de dépôt du PFN sont orientées vers l'optimisation de cellules à électrode en Ag NWs.

Il est aussi intéressant de noter la forme en « S » des courbes J-V sur PET, indiquant que le PFN nécessite une activation lumineuse afin de corriger cet effet et obtenir un rendement maximal. Ce phénomène a déjà été observé et expliqué de la façon suivante. Une exposition aux rayonnements UV va accentuer la diminution du travail de sortie de l'électrode déjà opérée par la présence d'un polyélectrolyte conjugué et ainsi rectifier la forme de la courbe [60]. Ce phénomène provient de l'adsorption de l'oxygène sur la cathode durant le dépôt du PFN, qui crée alors des pièges au sein de la couche interfaciale et augmente la barrière d'extraction des électrons. Dans le but de repeupler les états de piège, les électrons présents seront excités via un rayonnement UV, ce qui achèvera la fonctionnalisation du dipôle à l'interface cathode/polyélectrolyte [61]. Une telle activation avait déjà été remarquée lors de l'utilisation du TiOx dans la partie précédente III.2.1 [42].

Par ailleurs, on peut remarquer que le dépôt de la couche de transport sous forme structurée (PFN par spray) améliore les performances, par rapport au TiOx déposé par spin-coating (données du Tableau III.5 précédent) et dont une partie a été enlevée de manière incertaine au coton-tige pour récupérer le contact des Ag NWs.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

Comparée à la référence d'ITO sur verre, la couche transparente-conductrice de Ag NWs fonctionne plutôt bien : 1,36% de rendement de conversion par rapport aux 1,94% obtenus avec l'ITO sur verre, et les J_{sc} sont très proches (10,8 mA/cm² pour les Ag NWs et 10,9 pour l'ITO). L'électrode de Ag NWs subit des pertes essentiellement en V_{oc} (0,37 V pour les Ag NWs contre 0,46 V pour l'ITO, la moyenne de 0,5 V n'est même pas atteinte) toujours à cause de sa trop faible R_p (environ 3.10² Ω.cm² sur Ag NWs, 5.10⁵ Ω.cm² sur ITO) et des forts courants de fuite observés en tension négative sur les courbes J-V mesurées dans le noir (encart sur la Figure III.33). Le facteur de forme FF est diminué, passant de 39% avec l'ITO à 34% sur Ag NWs, probablement à cause d'interfaces plus favorables aux recombinaisons dans le cas des Ag NWs.

Par ailleurs, un autre matériau remplissant les mêmes critères de compatibilité avec le procédé de fabrication et le type de substrat a été testé en tant que transporteur d'électrons à la place du PFN : les nanoparticules de ZnO. Ce type de matériau a déjà été employé avec succès [62]. Une dispersion achetée chez Sigma Aldrich (nanoparticules dispersées à 40% en masse dans l'éthanol, diamètre inférieur à 130 nm) a été déposée par spray-coating, cependant les premiers résultats sont restés trop peu satisfaisants pour prolonger l'étude.

La couche d'extraction des électrons étant devenue déposable sur grande surface souple, la prochaine étape va concerner la couche active qui devra s'affranchir de la technique de spin-coating.

III.3.2.3. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag

Une technique relativement classique et tournée vers les procédés industriels est le dépôt par Doctor Blade (voir section III.3.1.1), qui sera réalisé à l'air ambiant. Lors des premiers tests il a été remarqué qu'un additif est requis pour former l'hétérojonction volumique P3HT:PCBM, puis l'épaisseur de cette hétérojonction sera variée afin d'observer l'effet sur les performances des dispositifs.

III.3.2.3.1. Ajout d'un cosolvant dans la formulation de la couche active

Dans la préparation des couches actives de P3HT:PCBM par spin-coating, l'emploi d'un cosolvant n'est pas nécessaire pour obtenir une morphologie fonctionnelle. La méthode du « solvant annealing » permet de l'atteindre au bout de quelques dizaines de minutes, et une durée prolongée de rotation couplée à un recuit à 110°C assure un résultat similaire [63]. En revanche lors du dépôt par Doctor Blade, l'absence de cosolvant empêche la bonne structuration de l'hétérojonction comme dépeint par les photographies de la Figure III.34.

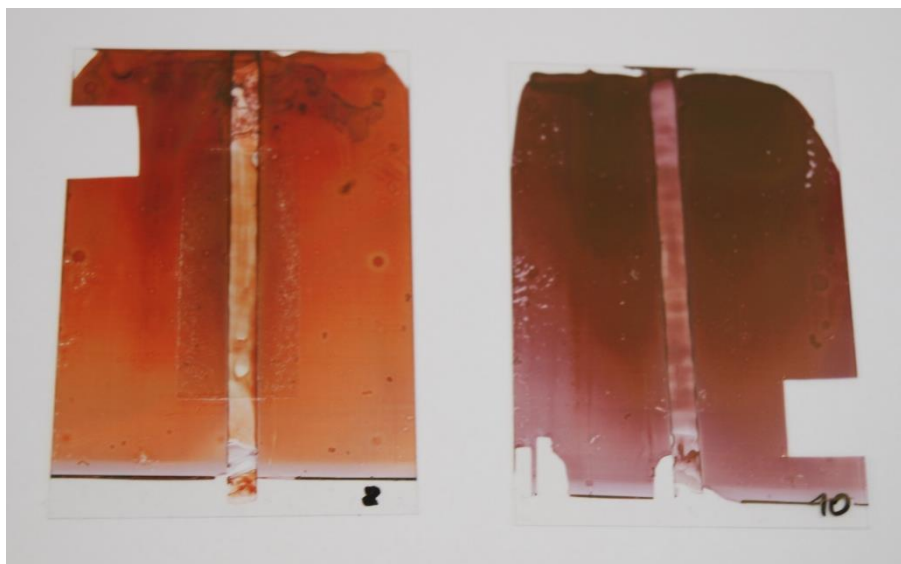


Figure III.34. Photographies de films de P3HT:PCBM déposés par Doctor Blade sans ODT (gauche) et avec ODT (droite) sur un empilement PET/Ag NWs/PFN avec le masque schématisé sur la Figure III.37

Un tel additif peut être choisi dans la banque des solvants à haut point d'ébullition et compatibles avec le solvant hôte ortho-dichlorobenzène (o-DCB) [64], bien que des solvants à plus bas point d'ébullition que le solvant-hôte semblent également fonctionner [65]. L'octanedithiol (ODT), dont la structure est montrée sur la Figure III.35, remplit toutes les conditions et a été ajouté à hauteur de 1,6% en volume au mélange P3HT:PCBM de 30 mg/mL chacun (concentration optimale dans la littérature [66]).



Figure III.35. Structure chimique du 1,8-octanedithiol (ODT)

Cette molécule, dont le point d'ébullition s'élève à 269°C contre 180,5°C pour l'o-DCB, aura des effets bénéfiques sur le fonctionnement des dispositifs car en s'évaporant plus lentement elle va forcer les deux composés donneur et accepteur à mieux s'organiser [67]. Cependant elle induira en contrepartie une certaine instabilité du film : la rapide photo-oxydation de l'ODT génère des sous-produits qui dégradent la couche active lorsqu'elle se trouve dans un empilement où ces sous-produits ne peuvent être extraits, en plus de réduire le V_{oc} [68]. La couleur orange du film sans cosolvant indique que l'arrangement entre les matériaux donneur et accepteur d'électrons n'est pas optimal, notamment au niveau du polymère P3HT [69]. Ceci est confirmé par les spectres d'absorption montrés sur la Figure III.36, avec un décalage du pic et une bande d'absorption plus étroite en l'absence d'ODT tandis que son ajout permet un meilleur empilement des groupements donneur et accepteur et ainsi le rapprochement avec le spectre classique d'un film formé par spin-coating. La formulation comprenant l'ODT sera donc employée dans le développement de cellules OPV avec la couche active déposée par Doctor Blade.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

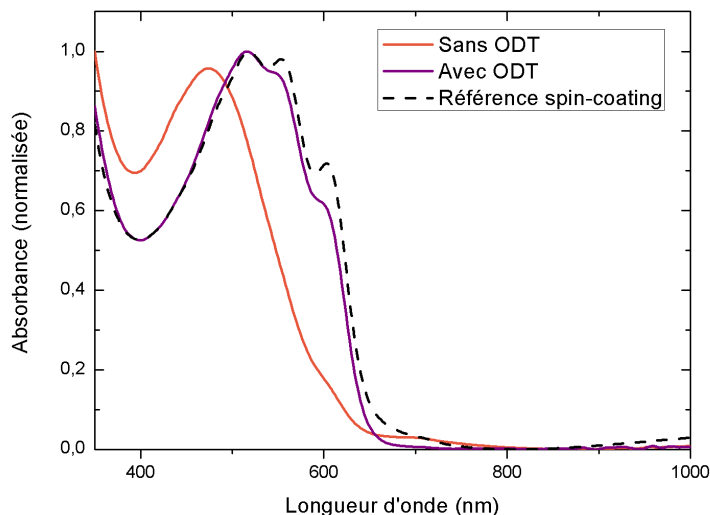


Figure III.36. Spectres d'absorption de films de P3HT:PCBM déposés par Doctor Blade avec et sans ODT, comparaison avec un film de référence déposé par spin-coating

L'empilement reste le même qu'à l'étape précédente avec un dépôt du PFN par spray, seule la méthode de fabrication de la couche active est modifiée. Bien que cette technique de Doctor Blade ne soit pas prévue pour l'emploi de masques, la contrainte imposée par la fragilité des Ag NWs ainsi que la configuration des substrats nous ont poussés à en inclure un dans le processus. Une description du masque est montrée sur la Figure III.37 : cela revient à une disposition similaire à celle pour le dépôt du PFN par spray-coating car basée sur le même argument de protection du contact de l'électrode inférieure de Ag NWs. Afin d'assurer l'alignement du masque mais aussi son maintien lors du dépôt, il est scotché par-dessus le substrat comme illustré sur la Figure III.38. De plus les photographies de la Figure III.34 dénotent l'effet du masque, qui n'empêche pas totalement la solution de s'infiltrer tout en délimitant assez bien la bande centrale pour récupérer les charges véhiculées par la couche de Ag NWs.

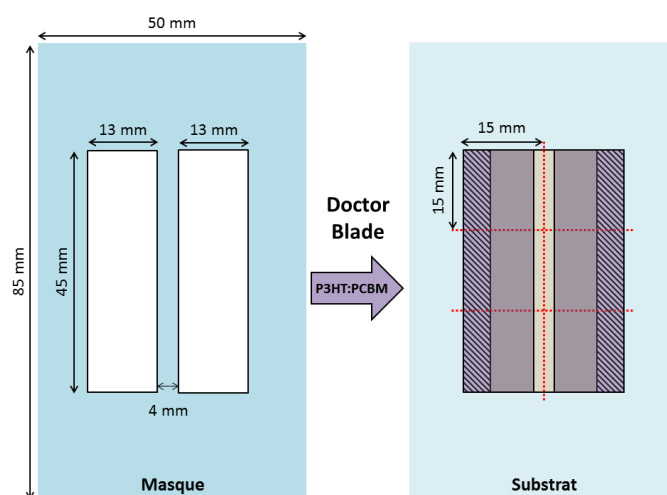


Figure III.37. Schéma du masque conçu pour le dépôt du P3HT:PCBM sur PET/Ag NWs/PFN (gauche) et du substrat prêt à être découpé (droite, zone rayée : 1/3 non recouvert par l'électrode comme sur les substrats d'ITO sur verre, zone beige : surface des Ag NWs disponible pour récupérer leur contact)

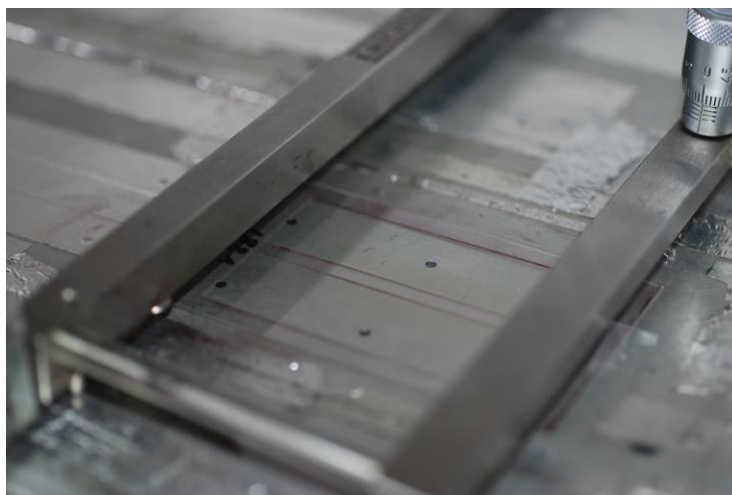


Figure III.38. Photographie de la configuration masque/substrat lors d'un dépôt de couche active par Doctor Blade (substrat maintenu sous vide et masque maintenu par une bande adhésive)

Cette étape de transfert du dépôt de la couche active s'est produite à la même période que le changement de fournisseur de Ag NWs, ce qui a valu une comparaison entre les deux lots dans un premier temps. Comme suggéré dans la partie II.3.2, le nombre de passages de spray a été revu à la baisse pour la nouvelle dispersion provenant de chez Nanopyxis. Les résultats présentés dans le Tableau III.6 concernent une électrode de Ag NWs déposée avec $N = 20$ passages pour l'encre AgNW-25 de Seashell (moyenne sur 4 cellules), contre 4 et 8 passages pour la NTC-23 de Nanopyxis récemment reçue (moyenne sur 29 et 13 cellules). Concernant la référence d'ITO (5 cellules), elle est désormais réalisée uniquement sur PET car les dimensions très réduites des substrats de verre compromettent leur utilisation avec un tel outil. La couche active a été formée avec les mêmes paramètres pour toutes les cellules répertoriées dans ce tableau, à savoir : $T = 60^{\circ}\text{C}$, $v = 20 \text{ mm/s}$ et $h = 300 \mu\text{m}$. Ces paramètres ont été déterminés à partir de résultats d'anciens étudiants du laboratoire couplés à des essais systématiques, et mènent à une épaisseur de 300 nm pour l'empilement Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM sur PET. Les courbes J-V des meilleures cellules sont montrées juste en-dessous sur la Figure III.39.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

Electrode transparente	Caractéristiques optoélectroniques (mesurées)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Seashell N = 20	$R_{\square} = 13 \Omega/\square$ T (550 nm) = 83% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 149$	$4,32 \cdot 10^2$	$3,40 \cdot 10^5$	7,62	0,49	36,0	1,32
N = 4	$R_{\square} = 32 \Omega/\square$ T (550 nm) = 94% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 187$	$2,32 \cdot 10^2$	$6,92 \cdot 10^5$	7,60	0,48	41,4	1,51
N = 8	$R_{\square} = 15 \Omega/\square$ T (550 nm) = 85% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 148$	$1,54 \cdot 10^2$	$1,83 \cdot 10^7$	8,84	0,49	51,2	2,26
ITO sur PET	$R_{\square} = 55 \Omega/\square$ T (550 nm) = 89% $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 57$	$7,89 \cdot 10^2$	$2,62 \cdot 10^6$	8,10	0,47	33,3	1,27

Tableau III.6. Caractéristiques de cellules de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag, comparaison avec une référence de PET/ITO

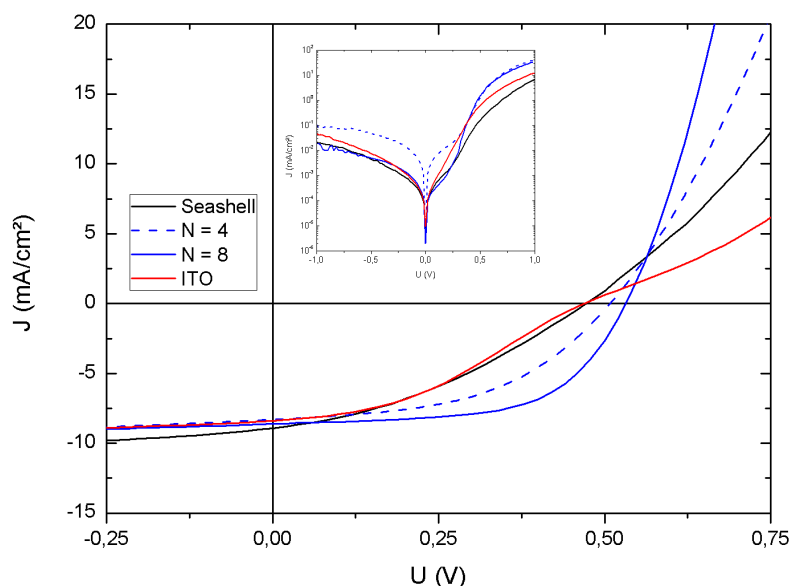


Figure III.39. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G des meilleures cellules de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag, comparaison avec une référence de PET/ITO (courbes dans le noir en encart, échelle semi-logarithmique)

III. Les cellules photovoltaïques organiques

On remarque tout d'abord que la forme des caractéristiques est grandement améliorée par rapport aux manipulations précédentes, ce qui se traduit par un meilleur FF.

Les rendements de conversion obtenus avec des Ag NWs du lot de Nanopyxis sont au-dessus de ceux obtenus avec les nanofils de Seashell, ce qui représente un bon indicateur pour la suite des travaux : on arrive à 1,51% (N=4) et 2,26% (N=8) avec les Ag NWs de Nanopyxis contre 1,32% pour ceux de Seashell. Ceci est principalement assuré par une augmentation du FF qui passe de 36% avec lot de Seashell à 41% (N=4) et 51% (N=8). On peut également remarquer de meilleures résistances série et parallèle, avec une diminution de la R_s tandis que la R_p a augmenté de deux ordres de grandeur entre le lot Seashell ($3,4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et les N = 8 passages du lot Nanopyxis ($1,8 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Par ailleurs la forme en « S » de la courbe sur ITO est toujours présente, même après une exposition prolongée à la lumière du simulateur et/ou un recuit de 5 minutes à 100°C, suggérant que les paramètres utilisés sur ITO pourraient être optimisés.

La supériorité des cellules sur PET avec l'électrode transparente en Ag NWs par rapport à celle d'ITO est indéniable. Cependant les conditions expérimentales sont optimisées pour les Ag NWs et la résistance surfacique R_{\square} du film d'ITO sur PET est de surcroît bien plus élevée que celle des couches transparentes conductrices de Ag NWs ($55 \Omega/\square$ pour l'ITO contre $32 \Omega/\square$ pour N=4 passages et $15 \Omega/\square$ pour N=8 passages pour les Ag NWs de Nanopyxis). Les conséquences directes sont un courant plus fort, une résistance série plus faible et donc un facteur de forme plus élevé pour les cellules fabriquées sur PET/Ag NWs. La résistance surfacique R_{\square} a d'ailleurs bien plus d'impact que la transmittance de l'électrode sur l'efficacité des cellules OPV, comme cela est illustré sur le graphique de la Figure III.40. Alors que la transmittance varie peu d'un film à l'autre (10% entre N=4 et N=8), la R_{\square} varie de manière inversement proportionnelle au rendement de conversion (PCE) tout comme au FF. Il est toutefois intéressant de noter que la R_{\square} n'est pas le seul paramètre influant sur le PCE : les films de Ag NWs de Seashell présentent la R_{\square} la moins élevée et pourtant ils n'ont pas le PCE maximum dans cette série d'expériences.

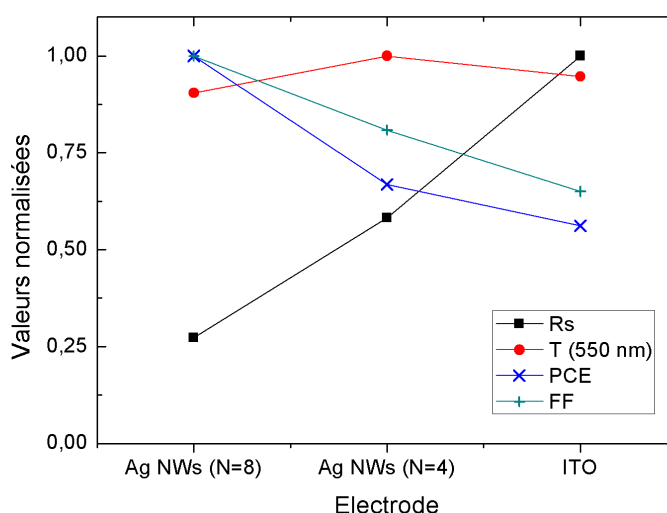
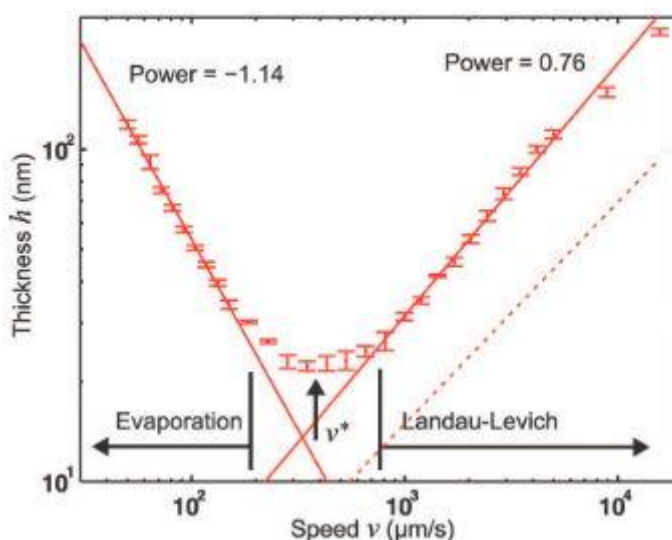


Figure III.40. Influence des caractéristiques optoélectroniques des électrodes (résistance surfacique R_s et transmittance T(550nm)) sur les performances des dispositifs OPV (rendement de conversion énergétique PCE et facteur de forme FF) (valeurs moyennes du Tableau III.6 normalisées)

Est-il possible d'améliorer encore l'efficacité des cellules en faisant varier l'épaisseur de la couche active ?

III.3.2.3.2. Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances photovoltaïques des dispositifs

Dans un second temps, les paramètres expérimentaux du Doctor Blade ont été modifiés afin d'observer l'effet de l'épaisseur de la couche active sur les performances OPV. En effet, dans le souci de limiter les court-circuits au sein des dispositifs il peut être intéressant d'augmenter l'épaisseur de la couche active (300 nm au total pour l'empilement Ag NWS/PFN/P3HT:PCBM dans la section précédente), tout en sachant que cela aura forcément un impact au niveau de la collecte des charges générées. Deux variables du montage ont donc été modifiées par rapport à l'expérience précédente, à savoir la hauteur de la lame ($h = 400 \mu\text{m}$ au lieu de $300 \mu\text{m}$ précédemment, moyenne faite sur 7 cellules) et sa vitesse de déplacement ($v = 30 \text{ mm/s}$ au lieu de 20 mm/s précédemment, moyenne faite sur 10 cellules) comme résumé dans le Tableau III.7. En augmentant la hauteur de la lame, l'épaisseur de la couche humide sera plus importante, tout comme celle de la couche sèche finale. Par ailleurs une vitesse de déplacement plus rapide pour la lame a pour conséquence d'accroître l'épaisseur du film si cette vitesse se situe dans un certain régime [70]. Ce régime est appelé Landau-Levich, dont l'illustration est donnée sur la Figure III.41 où il est opposé au régime d'évaporation se produisant à plus faible vitesse. Avec une vitesse suffisamment élevée, la quantité de solvant déplacée sur le substrat est plus importante que celle évaporée et le régime de Landau-Levich est alors atteint [71].



III. Les cellules photovoltaïques organiques

Les autres conditions de fabrication sont celles qui ont mené aux meilleurs résultats auparavant, soit N = 8 passages de spray pour les Ag NWs et N = 5 passages pour le PFN avec un empilement PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag (le contact MoO₃/Ag est déposé à l'évaporateur thermique). Toutes les performances des dispositifs sont rassemblées dans le Tableau III.7 et les courbes J-V des meilleures cellules sont situées sur la Figure III.42.

Hauteur lame (μm)	Vitesse lame (mm/s)	Epaisseur empilement Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (nm)	R _s (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Référence conditions
300	20	300	1,54.10 ²	1,83.10 ⁷	8,84	0,49	51,2	2,26	DB1
300	30	745	2,36.10 ²	5,29.10 ⁵	7,73	0,45	41,0	1,47	DB2
400	20	≥ 1000	1,77.10 ²	6,41.10 ⁵	7,80	0,49	49,3	1,88	DB3

Tableau III.7. Caractéristiques de cellules de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag, l'épaisseur correspond à l'empilement Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM

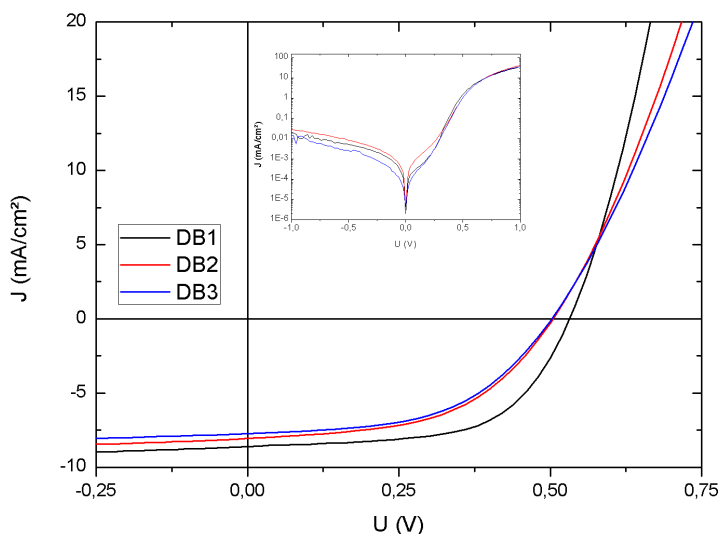


Figure III.42. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G des meilleures cellules de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag avec différentes conditions de dépôt de la couche P3HT:PCBM par Doctor Blade (courbes dans le noir en encart, échelle semi-logarithmique). DB1 : v = 20 mm/s et h = 300 μm, DB2 : v = 30 mm/s et h = 300 μm, DB3 : v = 20 mm/s et h = 400 μm.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

Bien que l'épaisseur ait effectivement augmenté lors de la modification des paramètres en ce sens (elle passe de 300 à 750 nm en augmentant la vitesse de la lame et de 300 à plus de 1000 nm en augmentant la hauteur de la lame), les caractéristiques OPV restent inférieures à celles obtenues avec les conditions initiales. L'extraction des charges ne semble pas aussi bonne lorsque l'épaisseur est modifiée d'après les variations de J_{sc} (il passe de 8,84 mA/cm² à 7,73 mA/cm² en augmentant la vitesse de la lame puis 7,80 mA/cm² en augmentant la hauteur de la lame), probablement dues à l'allongement des chemins de diffusion des charges [72]. Les recombinaisons sont également plus nombreuses, notamment lorsque la vitesse de la lame est augmentée de 20 à 30 mm/s où le FF chute de 51 à 41%. Et les conditions initiales (DB1) induisent une meilleure résistance parallèle R_p qui est plus élevée de deux ordres de grandeur que les autres conditions de Doctor Blade testées dans cette série (10⁷ Ω.cm² pour les conditions initiales DB1 contre environ 5.10⁵ Ω.cm² pour les conditions DB2 et DB3). Tout ceci résulte en une chute du rendement de conversion énergétique, qui passe de 2,26% initialement à 1,88% lorsque la hauteur de la lame est augmentée puis à 1,47% lorsque la vitesse de la lame est augmentée.

Une fois les paramètres optimisés pour le système donneur-accepteur classique P3HT:PCBM, des tests ont eu lieu avec le polymère donneur à faible bande interdite PCDTBT pour tenter d'augmenter les performances des dispositifs OPV. Des films ont été déposés avec la technique de Doctor Blade et le même protocole de fabrication a été suivi. Cependant aucun dispositif n'a montré d'effet photovoltaïque, des court-circuits étant détectés à chaque mesure. Il a donc fallu conserver le couple P3HT:PCBM pour finaliser le procédé de fabrication de cellules OPV sur grand substrat souple.

III.3.2.4. Structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/s-MOx/Ag

Nous avons ensuite modifié la méthode de dépôt de la couche de transport de trous. Cette dernière était évaporée sous vide lors des manipulations précédentes, elle sera maintenant déposée par voie humide à partir d'un sol-gel.

La technique du Doctor Blade a été retenue, d'autant plus que ce film ne nécessite pas de motif particulier dans l'architecture des dispositifs (i.e. il ne gêne pas la récupération des charges de l'électrode inférieure). Deux oxydes métalliques par voie liquide (s-MOx) ont été comparés, d'après les précédents travaux d'un autre doctorant du laboratoire sur des dépôts par spin-coating à l'air ambiant : l'oxyde de tungstène s-WO₃ et l'oxyde de vanadium s-V₂O₅ [47].

La formulation du sol-gel de s-WO₃ a déjà été décrite précédemment (voir section III.2.3) et la deuxième solution à base de vanadium est faite avec le précurseur triisopropoxyde de vanadium (V) (Aldrich), dissout dans de l'isopropanol anhydre (Aldrich, 99,5%) à 5 mg/mL et contenant 0,1 vol% d'acide acétique (Aldrich, 99,8%). La structure des précurseurs est montrée sur la Figure III.43.

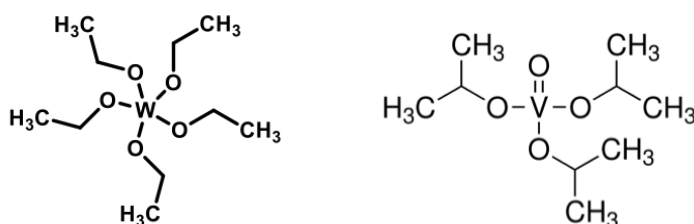


Figure III.43. Structure des précurseurs sol-gel de matériaux transporteurs de trous : éthoxyde de tungstène (gauche) et triisopropoxyde de vanadium (droite)

III. Les cellules photovoltaïques organiques

L'empilement des cellules OPV n'a pas évolué depuis la dernière étape d'optimisation de la couche active, qui reste le couple P3HT:PCBM déposé par Doctor Blade ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $h = 300\ \mu\text{m}$, $v = 20\ \text{mm/s}$). Les conditions de dépôt par Doctor Blade à l'air ont été similaires pour les deux oxydes : $T = 50^{\circ}\text{C}$, $h = 200\ \mu\text{m}$, $v = 10\ \text{mm/s}$ et sans aucun recuit par la suite (paramètres optimisés jusqu'à obtenir une couche suffisamment uniforme mais fine). La découpe des substrats s'effectue désormais juste avant l'évaporation du contact supérieur d'argent dans une enceinte sous vide. Une comparaison avec la couche de $s\text{-V}_2\text{O}_5$ formée par spin-coating sera effectuée lors de la fabrication de dispositifs, celle-ci sera alors déposée à 1000 tours/min pendant 1 minute et sans recevoir aucun traitement thermique après dépôt (même concentration que la solution utilisée pour le dépôt par Doctor Blade).

Tous les résultats sont compilés dans le Tableau III.8 où une référence de MoO_3 évaporé est également présente (9 cellules pour le $s\text{-WO}_3$, 7 pour le $s\text{-V}_2\text{O}_5$, 17 pour le $s\text{-V}_2\text{O}_5$ par spin-coating et 13 pour le MoO_3 évaporé) et les courbes J-V des meilleures cellules sont montrées sur la Figure III.44.

Matériau	$R_s\ (\Omega.\text{cm}^2)$	$R_p\ (\Omega.\text{cm}^2)$	$J_{sc}\ (\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}\ (\text{V})$	FF (%)	$\eta\ (\%)$
$s\text{-WO}_3$	$5,07.10^2$	$5,64.10^5$	5,78	0,45	35,0	0,89
$s\text{-V}_2\text{O}_5$	$7,41.10^2$	$2,28.10^5$	6,09	0,49	41,4	1,21
$s\text{-V}_2\text{O}_5$ (spin-coating)	$6,48.10^2$	$7,88.10^4$	5,56	0,49	35,3	0,97
MoO_3 (évaporé)	$1,54.10^2$	$1,83.10^7$	8,84	0,49	51,2	2,26

Tableau III.8. Caractéristiques de cellules de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/s-MOx/Ag (couche de MoO_3 déposée par évaporation en référence)

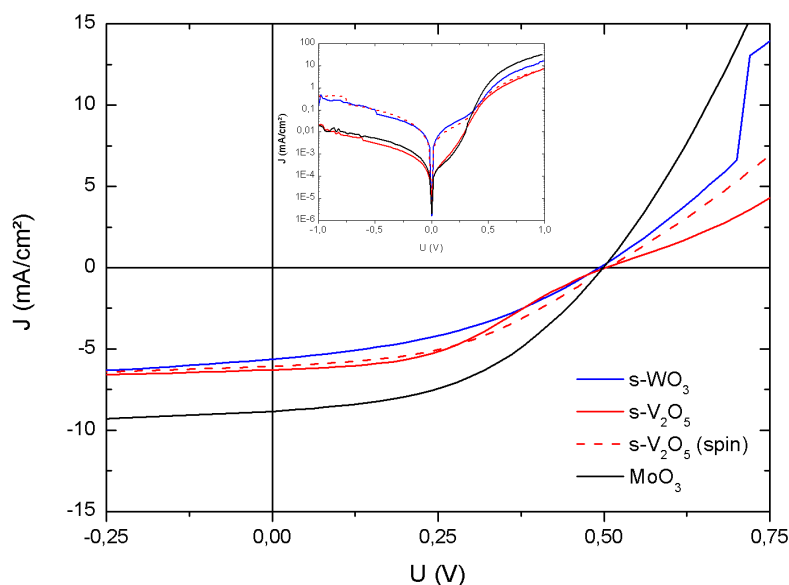


Figure III.44. Courbes J-V sous éclairage AM 1.5G des meilleures cellules OPV de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/s-MOx/Ag (couche de MoO₃ déposée par évaporation en référence), courbes J-V dans le noir en encart (échelle semi-logarithmique)

L'extraction des charges est mise en difficulté par le changement de matériau et plus largement par la nouvelle méthode de dépôt. En effet le J_{sc} ainsi que le FF sont directement impactés : initialement de 8,84 mA/cm² et 51% avec le MoO₃ évaporé, ils chutent à 6,09 mA/cm² et 41% pour le s-V₂O₅ et 5,78 mA/cm² et 35% pour le s-WO₃ déposés par Doctor Blade. Ceci résulte en une baisse du rendement de conversion de 2,26% pour le MoO₃ évaporé à 1,21% pour le s-V₂O₅ et 0,89% pour le s-WO₃.

Quant à la comparaison entre Doctor Blade et spin-coating pour le s-V₂O₅, les mêmes caractéristiques sont concernées et diminuent lors du passage du Doctor Blade au spin-coating. En effet le J_{sc} passe de 6,09 à 5,56 mA/cm² et le FF descend de 41 à 35%. Enfin la résistance parallèle R_p reste toujours deux ordres de grandeurs au-dessus pour le MoO₃ ($\approx 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) comparée aux s-MOx ($\approx 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) bien que cela n'ait pas d'effet direct sur les V_{oc} mis à part pour le s-WO₃ déposé par Doctor Blade (0,45 V contre 0,49 V en moyenne pour toutes les autres couches de transport de trous).

Le s-V₂O₅ donne des résultats supérieurs au s-WO₃ par Doctor Blade. Nous avons observé lors de la thèse de Frédéric Guillain que dans le cas d'un dépôt de s-V₂O₅ sur le P3HT un dopage du P3HT par le précurseur sol-gel se produisait, créant ainsi des chemins de conduction des charges au sein de la couche active [73]. Ce phénomène est illustré sur la Figure III.45 où le dessus de la couche active (BHJ), non dopée, est composé d'une zone dopée dans laquelle le P3HT et le précurseur interagissent par réaction acido-basique (aussi illustrée dans la zone entourée). Lors du dépôt du s-V₂O₅ sur le film de P3HT:PCBM, une diffusion du sol-gel dans cette couche active se produit et des canaux sont formés, facilitant l'extraction des trous.

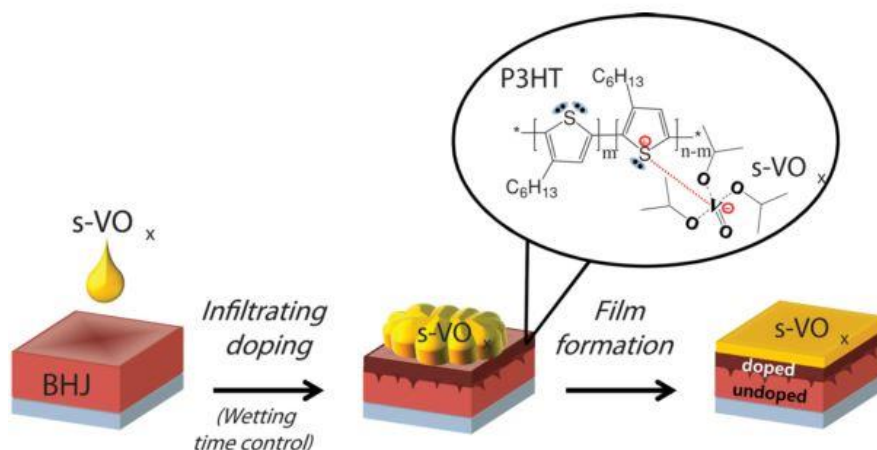


Figure III.45. Schéma illustrant le dopage de la couche active de P3HT:PCBM par le sol-gel $s\text{-V}_2\text{O}_5$ lors de son dépôt (l'interaction entre le P3HT et le $s\text{-VO}_x$ se produit par réaction acido-basique) [73]

Il est désormais possible de réaliser des cellules OPV sur grand substrat souple par voie liquide à l'air ambiant jusqu'à la couche interfaciale supérieure, seule l'électrode d'argent est déposée sous vide.

L'évolution du procédé de fabrication des dispositifs nous a montré les obstacles technologiques qu'il a fallu affronter afin de conserver des performances photovoltaïques correctes. En adaptant les techniques de dépôt aux grandes surfaces, des pertes ont toujours été constatées mais des optimisations sont restées possibles pour ne pas trop s'éloigner de la référence de l'étape précédente. L'adaptabilité du spray-coating a été montrée avec la mise en forme de masques possédant diverses dimensions et architectures, obtenues de manière précise grâce à la technique de xurographie. Concernant la présence des Ag NWs en tant qu'électrode transparente, des écarts-types relativement importants ont été remarqués à chaque étape et sont dus au manque d'uniformité ainsi qu'à la forte rugosité de la couche comparées à l'ITO. Des performances plus homogènes ont donc été obtenues avec l'ITO sur PET, toutefois elles sont toujours restées inférieures à celles des Ag NWs pour un procédé de fabrication similaire. Enfin toutes les couches sont déposées par voie liquide et à l'air libre (exceptée l'électrode supérieure d'argent), ce qui est tout à fait en phase avec les principes du projet ISOCEL et de l'électronique organique en général.

Conclusion

Les nombreux défis auxquels le domaine de l'OPV doit faire face ont été illustrés durant ce chapitre, autant au niveau du choix des matériaux que des technologies employées. L'emploi de Ag NWs comme électrode transparente apporte quelques difficultés supplémentaires, dues à la rugosité des films et au compromis transmittance-conductivité qui reste inférieur à celui de la référence d'ITO.

Une première approche basée sur la fabrication de cellules OPV sur substrats de verre/ITO a permis d'identifier leur architecture afin de la transposer plus tard dans d'autres procédés. Puis la réalisation de cellules semi-transparentes a montré le potentiel de l'OPV et des Ag NWs, et les résultats obtenus sont prometteurs pour de possibles applications futures.

En passant aux substrats de PET, d'autres soucis de manipulation sont apparus mais ils ont pu être rapidement maîtrisés afin de garder un procédé de fabrication reproductible. Contrairement à la fabrication sur des petits substrats de verre/ITO qui laisse une grande liberté de manœuvre concernant les températures de recuit, l'utilisation de PET a impliqué de travailler en-dessous de 110°C d'où la nécessité de remplacer les traditionnels oxydes métalliques TiO_x ou ZnO par le polymère conjugué PFN. La technique de dépôt par Doctor Blade a ensuite contribué à l'évolution du procédé de fabrication sur grande surface pour la couche active et l'interface qui se situe au-dessus. Il en a résulté une méthode de fabrication de cellules OPV sur grand substrat souple, par voie liquide et à l'air ambiant (sauf pour l'électrode supérieure).

Les performances finales des cellules sont très bonnes avec un rendement maximum de 2,26 % pour une structure de type PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Dr Blade)/MoO₃ évaporé/Ag et 1,21 % pour une cellule de structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Dr Blade)/V₂O₅ (Dr Blade)/Ag. Ces performances sont mêmes supérieures à celles obtenues sur des substrats PET/ITO.

De plus si l'on prend en compte les bénéfices de ce type d'empilement (pas de boîte à gants, limitation de l'utilisation du pompage sous vide, productivité accrue en préparant des grands substrats plutôt que des petites lames individuelles) ces résultats sont d'autant plus prometteurs. L'évolution du procédé de fabrication est résumée sur la Figure III.46 afin de rassembler les données qui viennent d'être énumérées, tandis que les procédés initial et final sont rappelés sur la Figure III.47. Cette méthode peut maintenant être transposée à la préparation de modules OPV qui reste la finalité ultime de ces travaux de thèse.

III. Les cellules photovoltaïques organiques

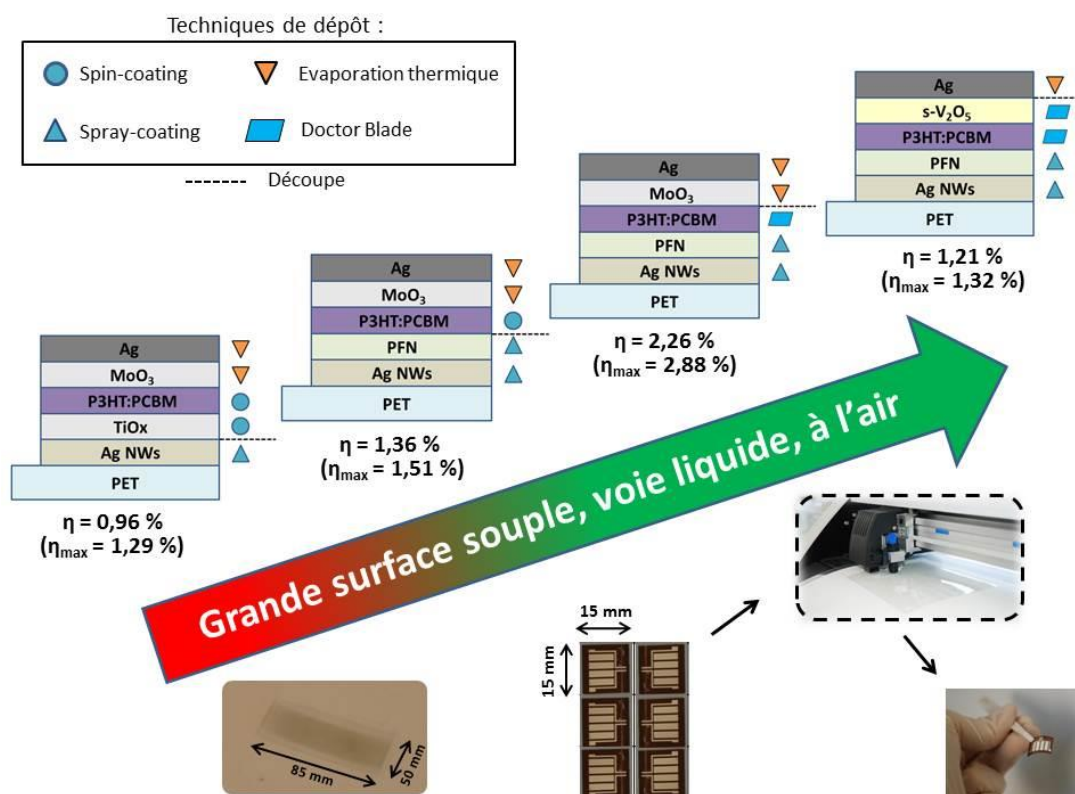


Figure III.46. Schéma résumant l'évolution du procédé de fabrication des cellules OPV au cours de ce chapitre III, avec leur moyenne de rendement de conversion obtenu (valeurs maximales entre parenthèses)

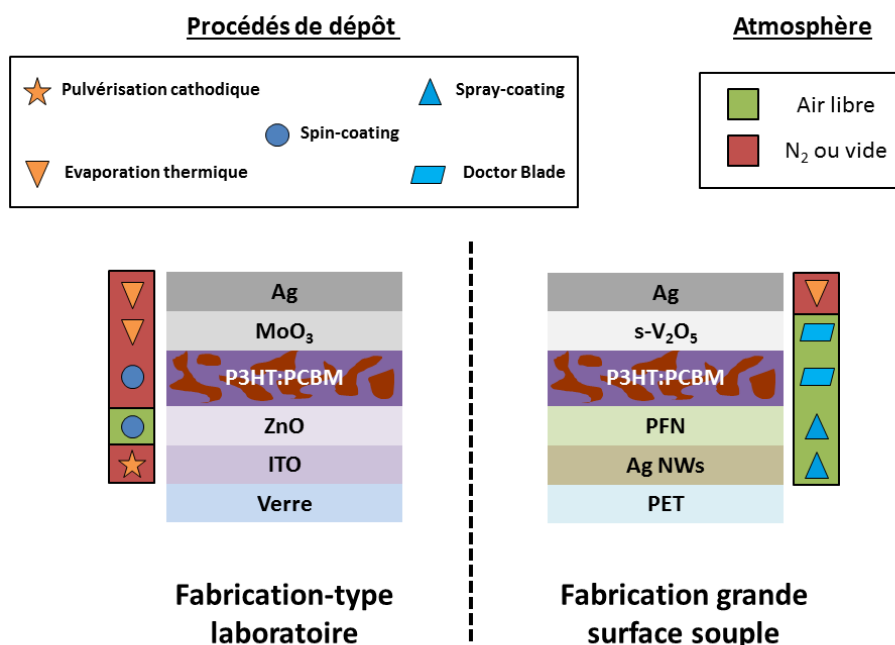


Figure III.47. Schéma représentant les procédés initial et final de fabrication des cellules OPV au cours de ce chapitre III : procédé de fabrication sur petits substrats verre/ITO au laboratoire (gauche) et procédé de fabrication sur grands substrats PET/Ag NWs (droite)

Références

- [1] A. E. Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques," *Comptes Rendus l'Académie des Sci.*, vol. 9, pp. 145–149, 1839.
- [2] A. Pochettino, "Photo-electric properties of anthracene," *Lincei Rendic*, vol. 15, pp. 171–179, 1906.
- [3] M. Volmer, "Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung," *Ann. Phys.*, vol. 345, no. 4, pp. 775–796, 1913.
- [4] A. Einstein, "On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [5] M. A. Green, "Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 5, pp. 447–455, 2005.
- [6] G. Raisbeck, "The Solar Battery," *Sci. Am.*, vol. 193, pp. 102–110, 1955.
- [7] J. Perlin, *From space to earth: the story of solar electricity*. 1999.
- [8] M. A. Green, "Crystalline and thin-film silicon solar cells: State of the art and future potential," *Sol. Energy*, vol. 74, no. 3, pp. 181–192, 2003.
- [9] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, and P. R. Mei, "New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 4, pp. 418–424, 2008.
- [10] J. Ramanujam and A. Verma, "Photovoltaic Properties of a-Si:H Films Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: A Review," *Mater. Express*, vol. 2, no. 3, pp. 177–196, 2012.
- [11] X. Wu, "High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 803–814, 2004.
- [12] M. Kaelin, D. Rudmann, and A. N. Tiwari, "Low cost processing of CIGS thin film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 749–756, 2004.
- [13] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [14] Z. Xiao, Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, Y. Bai, Y. Deng, Q. Dong, M. Hu, C. Bi, and J. Huang, "Thin-film semiconductor perspective of organometal trihalide perovskite materials for high-efficiency solar cells," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 101, pp. 1–38, 2016.
- [15] H. Spanggaard and F. C. Krebs, "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2–3, pp. 125–146, Jun. 2004.
- [16] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 183, 1986.
- [17] C. W. Tang, "Multilayer organic photovoltaic elements," 1981.
- [18] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl, "Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions : diodes, photodiodes, and PV cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 6, pp. 585–587, 1993.
- [19] G. Yu, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, "Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 25, pp. 3422–3424, 1994.
- [20] B. W. Knight and F. Wudl, "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives," *J. Org. Chem*, vol. 60, no. 21, pp. 532–538, 1995.
- [21] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan, "Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 9, 2014.
- [22] A. R. bin Mohd Yusoff, D. Kim, H. P. Kim, F. K. Shneider, W. J. da Silva, and J. Jang, "High

- efficiency solution processed polymer inverted triple-junction solar cell exhibiting conversion efficiency of 11.83%," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 303–316, 2015.
- [23] H. Fan and X. Zhu, "Development of small-molecule materials for high-performance organic solar cells," *Science China Chemistry*, vol. 58, no. 6, pp. 922–936, 2015.
- [24] B. Walker, C. Kim, and T. Q. Nguyen, "Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 470–482, 2011.
- [25] C. Riordan and R. Hulstron, "What is an air mass 1.5 spectrum?," *IEEE Conf. Photovolt. Spec.*, pp. 1085–1088, 1990.
- [26] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, "Organic solar cells: An overview," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 07, pp. 1924–1945, Mar. 2011.
- [27] J. Nunzi, "Organic photovoltaic materials and devices," *Comptes Rendus Phys.*, vol. 3, no. 4, pp. 523–542, 2002.
- [28] J. Frenkel, "On the transformation of light into heat in solids. i," *Phys. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 17–44, 1931.
- [29] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, and V. Sundström, "Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 23, pp. 6303–6321, 2007.
- [30] P. E. Shaw, A. Ruseckas, and I. D. W. Samuel, "Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene)," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3516–3520, 2008.
- [31] M. C. Scharber and N. S. Sariciftci, "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 1929–1940, 2013.
- [32] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, "Charge transport in organic semiconductors," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 926–952, 2007.
- [33] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn, "P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 5, pp. 932–938, 2009.
- [34] A. Cheknane, H. S. Hilal, F. Djefal, B. Benyoucef, and J. P. Charles, "An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling," *Microelectronics J.*, vol. 39, no. 10, pp. 1173–1180, 2008.
- [35] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005.
- [36] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 40, pp. 5408–5427, 2012.
- [37] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 7, pp. 1288–1290, 2002.
- [38] A. Colsmann, J. Junge, T. Wellinger, C. Kayser, and U. Lemmer, "Optimization of electron transport and cathode materials for efficient for efficient organic solar cells," *Proc. SPIE*, vol. 6192, pp. 619220–619220–5, 2006.
- [39] S. Chambon, Y. Murat, G. Wantz, L. Hirsch, and P. Tardy, "Lanthanum Hexaboride As Novel Interlayer for Improving the Thermal Stability of P3HT:PCBM Organic Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 45, pp. 25334–25340, 2015.
- [40] Y. Şahin, S. Alem, R. De Bettignies, and J. M. Nunzi, "Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 340–343, 2005.
- [41] M. Jorgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, and F. C. Krebs, "Stability of polymer solar cells," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 580–612, 2012.
- [42] S. Chambon, E. Destouesse, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz, "Towards an understanding of light activation processes in titanium oxide based inverted organic solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 2012, 2012.
- [43] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz, "P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic

- research," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, 2011.
- [44] B. G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang, "' Solvent Annealing ' Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly (3-hexylthiophene) and Methanofullerenes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 1636–1644, 2007.
- [45] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J. Kim, "Photochemical stability of high efficiency PTB7:PC70BM solar cell blends.," *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 2, no. 47, pp. 20189–20195, 2014.
- [46] L. Parrenin, C. Brochon, G. Hadziioannou, and E. Cloutet, "Low Bandgap Semiconducting Copolymer Nanoparticles by Suzuki Cross-Coupling Polymerization in Alcoholic Dispersed Media," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, no. 20, pp. 1816–1821, 2015.
- [47] F. Guillain, D. Tsikritzis, G. Skoulatakis, S. Kennou, G. Wantz, and L. Vignau, "Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 251–256, 2014.
- [48] K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and T. Riedl, "Inverted organic solar cells with sol-gel processed high work-function vanadium oxide hole-extraction layers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 4776–4783, 2011.
- [49] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colmann, "Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 273–277, Jan. 2013.
- [50] E. Costello, M. Green, and L. Krasnow, "Doctor Blades having relieved ends," 1966.
- [51] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [52] F. C. Krebs, J. Fyenbo, and M. Jørgensen, "Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 41, p. 8994, 2010.
- [53] S. Hong, J. Lee, H. Kang, and K. Lee, "Slot-die coating parameters of the low-viscosity bulk-heterojunction materials used for polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 112, pp. 27–35, 2013.
- [54] A. Nathan, A. Ahnood, M. T. Cole, S. Lee, Y. Suzuki, P. Hiralal, F. Bonaccorso, T. Hasan, L. Garcia-Gancedo, A. Dyadyusha, S. Haque, P. Andrew, S. Hofmann, J. Moultrie, D. Chu, A. J. Flewitt, A. C. Ferrari, M. J. Kelly, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, "Flexible electronics: The next ubiquitous platform," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. SPL CONTENT, pp. 1486–1517, 2012.
- [55] G. Bradshaw and A. J. Hughes, "Etching methods for indium oxide/tin oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 33, no. 2, pp. 5–8, 1976.
- [56] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, and Y. Cao, "Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 708–716, 2004.
- [57] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 9, pp. 593–597, 2012.
- [58] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W. Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao, "Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 40, pp. 4636–4643, 2011.
- [59] J. H. Seo, H.-D. Um, A. Shukla, I. Hwang, J. Park, Y.-C. Kang, C. S. Kim, M. Song, and K. Seo, "Low-temperature solution-processed flexible organic solar cells with PFN/AgNWs cathode," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 122–129, 2015.
- [60] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, and T. Riedl, "Ultrathin interlayers of a conjugated polyelectrolyte for low work-function cathodes in efficient inverted organic solar cells," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 3, pp. 951–957, 2013.
- [61] C. Nam, "Ambient Air Processing Causes Light Soaking Effects in Inverted Organic Solar Cells Employing Conjugated Polyelectrolyte Electron Transfer Layer," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 47, pp. 27219–27225, 2014.

- [62] S. Alem, J. Lu, R. Movileanu, T. Kololuoma, A. Dadvand, and Y. Tao, "Solution-processed annealing-free ZnO nanoparticles for stable inverted organic solar cells," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 5, pp. 1035–1042, 2014.
- [63] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, "High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 864–868, 2005.
- [64] U. Vongsaysy, D. M. Bassani, L. Servant, B. Pavageau, G. Wantz, and H. Aziz, "Formulation strategies for optimizing the morphology of polymeric bulk heterojunction organic solar cells: a brief review," *J. Photonics Energy*, vol. 4, no. 1, p. 040998, 2014.
- [65] R. C. Mahadevapuram, J. A. Carr, Y. Chen, S. Bose, K. S. Nalwa, J. W. Petrich, and S. Chaudhary, "Low-boiling-point solvent additives can also enable morphological control in polymer solar cells," *Synth. Met.*, vol. 185–186, pp. 115–119, 2013.
- [66] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D. M. Bassani, L. Servant, and H. Aziz, "Guiding the selection of processing additives for increasing the efficiency of bulk heterojunction polymeric solar cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 1–9, 2014.
- [67] H. Y. Chen, H. Yang, G. Yang, N. S. Sista, R. Zadoyan, G. Li, and Y. Yang, "Fast-grown interpenetrating network in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerenes solar cells processed with additive," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 18, pp. 7946–7953, 2009.
- [68] A. Tournebize, A. Rivaton, H. Peisert, and T. Chassé, "The crucial role of confined residual additives on the photostability of P3HT:PCBM active layers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9142–9148, 2015.
- [69] N. Shin, L. J. Richter, A. A. Herzing, R. J. Kline, and D. M. DeLongchamp, "Effect of processing additives on the solidification of blade-coated polymer/fullerene blend films via in-situ structure measurements," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 938–948, 2013.
- [70] L. Wengeler, M. Schmitt, K. Peters, P. Scharfer, and W. Schabel, "Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 68, pp. 38–44, 2013.
- [71] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl, "From convective assembly to Landau - Levich deposition of multilayered phospholipid films of controlled thickness," *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 2554–2557, 2009.
- [72] J. H. Seo, H. Um, A. Shukla, I. Hwang, J. Park, and Y. Kang, "Low-Temperature Solution-Processed Flexible Organic Solar Cells with PFN / AgNWs Cathode_Supporting Information."
- [73] J. Kim, K. Yu, H. Kim, S. Kwon, G. Kim, K. Kwon, and K. Lee, "Efficient Charge Extraction in Thick Bulk Heterojunction Solar Cells through Infiltrated Diffusion Doping," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 8, p. n/a–n/a, Jun. 2014.

Chapitre IV. Les modules photovoltaïques organiques

Introduction

Bien que les énergies renouvelables ne progressent pas de manière globale en France ces dernières années (voir Figure IV.1), le solaire semble plutôt bien se porter.

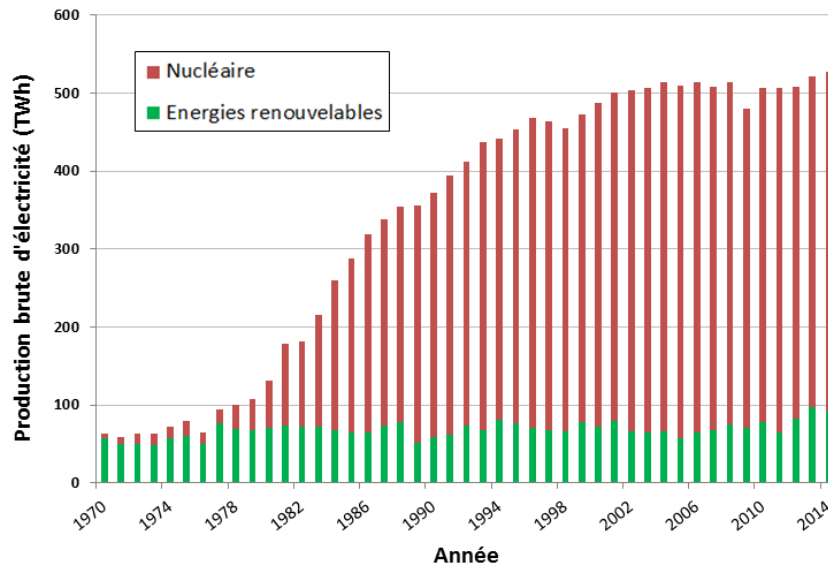


Figure IV.1. Evolution de la production d'électricité en France depuis les années 1970 : comparaison entre la part d'énergie nucléaire et celle des énergies renouvelables (source : <http://developpement-durable.bsocom.fr/Statistiques/TableViewer/tableView.aspx>)

En effet la production d'énergie solaire photovoltaïque a augmenté de 25% entre 2014 et 2015 notamment grâce aux nombreuses installations raccordées suite au dernier arrêté tarifaire solaire [1]. D'autres projets voient le jour pour prétendre atteindre les 40% de production électrique par énergies renouvelables d'ici 2030 comme annoncé par le gouvernement. A la fois controversé et titanesque, le projet de route solaire Wattway mené par l'entreprise Colas et l'institut national de l'énergie solaire (INES) est un exemple de l'ambition des acteurs du photovoltaïque actuel. Les cellules OPV n'ont pas encore leur place dans ce genre de dispositifs bien que les techniques d'impression sur grande surface permettent de produire des centaines de mètres de panneaux en très peu de temps. Ces panneaux constituent l'étape ultime de la mise en forme de cellules solaires : leur connexion en module. Plutôt que de réaliser des cellules simples de grande surface, qui subiraient des pertes dues à la trop grande résistance surfacique des électrodes, il est préférable de relier en modules série/parallèle des cellules de petites dimensions afin de limiter ces pertes et d'ajuster la tension en sortie ou le courant pour les rendre compatibles avec les applications auxquelles elles sont destinées [2]. Les enjeux technologiques concernés par l'interconnexion de cellules seront au cœur de ce chapitre car cela constitue le nœud de la transition des cellules individuelles vers les modules multi-cellules.

Une présentation des applications de modules OPV sera donnée premièrement, accompagnée de rappels à propos des caractéristiques à prendre en compte pour leur fabrication. Puis viendront les phases de tests d'ablation laser réalisées chez Alphanov pour évaluer l'incorporation de ce procédé dans la fabrication de modules. D'autres méthodes de fabrication qui ne nécessitent pas l'emploi de laser seront également présentées.

IV.1. Généralités sur les modules photovoltaïques organiques

Grâce aux opportunités de l'électronique organique, il est possible d'envisager d'imprimer des modules OPV sur des centaines de mètres de substrat plastique. Les techniques d'impression sont déjà relativement bien maîtrisées et tous les regards sont plutôt rivés sur les matériaux à utiliser et leur durée de vie en fonctionnement. Plusieurs compromis restent également à trouver afin de minimiser les pertes lors du passage à des surfaces actives plus grandes [3]. Dans cette première partie les applications des modules OPV seront énoncées afin d'identifier les marchés de niche, déjà convoités par certaines entreprises implantées dans le milieu depuis plusieurs années. Puis un rappel sur le procédé de fabrication et le fonctionnement de ces modules sera effectué.

IV.1.1. Applications des modules photovoltaïques organiques

Etant donné que la technologie OPV provient de recherches relativement récentes, sa maturité ne peut être aussi aboutie que celle de sa version inorganique. Néanmoins, certains produits sont déjà disponibles commercialement et diverses applications ont été envisagées au fur et à mesure des avancées technologiques. Deux catégories principales se distinguent, à savoir les modules portatifs et l'intégration à l'architecture urbaine. D'autres possibilités sont aussi apparues plus récemment.

IV.1.1.1. Dispositifs portatifs / embarqués

Parmi les arguments de vente des produits OPV se trouve leur légèreté, due à celle du substrat plastique de quelques centaines de microns d'épaisseur couplée à l'ensemble des couches de l'empilement OPV qui atteint à peine le micron. En combinant cela avec la flexibilité de tels dispositifs on peut facilement envisager de les intégrer à des systèmes portables. Leur rendement restant limité, il faudra néanmoins déployer une surface suffisamment grande pour atteindre les besoins énergétiques de l'application visée. Un exemple de panneau OPV que l'on peut emporter partout avec soi est illustré en Figure IV.2 : ce chargeur de portable compact sera bientôt vendu à moins de 100€. Développé par la start-up infinityPV à l'université de Copenhague (www.infinitypv.com) il comporte un module OPV déroulable, une batterie et l'électronique nécessaire au fonctionnement.

IV. Les modules photovoltaïques organiques



Figure IV.2. Module HeLi-on pour recharge de téléphone portable développé par InfinityPV

Par ailleurs, des sacs à dos et à bandoulière comportant des modules photovoltaïques existent depuis plusieurs années, cependant ils n'incluent pas encore de couches organiques. Un des seuls projets aboutis à ce jour provient de la collaboration de BELECTRIC OPV avec l'université des sciences appliquées de Berlin, qui a mené au « BendyBag » montré sur la Figure IV.3. Il reste pour le moment à l'état de concept et n'est pas disponible à l'achat.



Figure IV.3. Projet « BendyBag » développé par BELECTRIC OPV et l'université des sciences appliquées de Berlin (source : <http://saa149.vulpecula.uberspace.de/albums/bendy-bag/>)

La notion de système embarqué s'applique également à une intégration aux véhicules et autres moyens de locomotion. De toute évidence, ce ne sera que pour un soutien énergétique sur quelques applications légères. A ma connaissance, aucun cas commercialisé, impliquant l'OPV, n'est recensé pour les voitures. Toutefois certains exemples laissent espérer un futur développement de peintures automobiles photovoltaïques qui pourront être organiques (ou éventuellement à base de pérovskites). Le prototype Vision G-Code de Mercedes-Benz fait office de vision d'avenir, avec sa peinture d'argent déclarée « multi-voltaïque » qui peut convertir les énergies solaire et éolienne en électricité pour le véhicule (www.mercedes-benz.com). Plusieurs entreprises y travaillent déjà mais dans la confidentialité habituelle, NanoFlex aux Etats-Unis semble prête à bientôt communiquer sur ce sujet (www.nanoflexpower.com/automotive). Ce concept s'applique de même à tous les moyens de transport pouvant supporter une certaine surface recouverte par des modules OPV, dans la mesure où ces derniers présentent une durée de vie décente.

IV.1.1.2. Intégration dans l'architecture urbaine

En perpétuelle évolution, l'architecture s'est toujours efforcée de rechercher les dernières avancées matérielles et technologiques pour les adapter à ses besoins. Des panneaux photovoltaïques, à base de silicium notamment, sont présents sur les toits de bâtiments depuis la fin des années 1970, et leur « démocratisation » s'est accélérée au début des années 2000 avec les offres sur le tarif d'achat de l'électricité redistribuée dans le réseau global. Certains inconvénients liés à leur poids et la nécessité de refroidir l'arrière des panneaux ont conduit à l'amincissement de ces dispositifs via le développement de technologies couches minces (cuivre, indium, sélénium appelé aussi CIS, ou CIGS s'il y a présence de gallium, voir section III.1.1 sur les différentes technologies photovoltaïques). Dans ce contexte, les modules OPV représentent une aubaine pour les architectes de par leur légèreté et la possibilité d'adapter leur apparence avec les couleurs et la transparence. Encore une fois, leur efficacité reste moindre comparée à l'inorganique, cependant leur fabrication est moins coûteuse et ils sont plus facilement intégrables. A coût égal, leur surface peut donc être bien plus importante afin de se rapprocher de la productivité des panneaux inorganiques. Un des premiers exemples concrets d'installation OPV dans le paysage est venu de l'entreprise américaine Konarka, qui a malheureusement déposé le bilan en 2012, avec des toits d'abris-bus ou de parking comme illustré sur la Figure IV.4.



Figure IV.4. Premier exemple d'intégration de panneaux OPV par l'entreprise Konarka

Plus récemment sont apparues des réalisations provenant d'entreprises allemandes très en avance, telles qu'Heliatek (premier mur en béton recouvert de modules OPV en Europe, inauguré en mai 2015, voir Figure IV.5) ou BELECTRIC OPV qui a récupéré tout le savoir-faire de Konarka (pavillon de l'Allemagne à l'exposition universelle 2015 de Milan, siège de l'Union Africaine pour la sécurité et la paix à Addis Abeba en Ethiopie, voir Figure IV.6).

IV. Les modules photovoltaïques organiques



Figure IV.5. Premier mur solaire à Herne (Allemagne) réalisé avec des panneaux OPV par les entreprises Heliatek et Reckli



Figure IV.6. Réalisations OPV par l'entreprise BELECTRIC (pavillon allemand de l'exposition universelle 2015 à Milan à gauche, siège de l'Union Africaine pour la paix à Addis Abeba à droite)

Enfin un projet soutenu par BELECTRIC OPV et l'institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) de Pau devrait voir le jour en France, dans des villages de la communauté des communes de Vic-Montaner située dans le sud-ouest. Adaptées à chaque endroit selon l'architecture et les besoins locaux, des installations OPV doivent être intégrées dans le paysage comme montré sur la modélisation de la Figure IV.7.

IV. Les modules photovoltaïques organiques



Figure IV.7. Projet d'installations OPV dans la commune de Pujo, située dans le sud-ouest de la France

Par ailleurs, l'intégration de dispositifs OPV dans la construction de bâtiments devient de plus en plus envisageable, autant sur les murs et les toits que dans les fenêtres car ces dispositifs ont la capacité d'être transparents en plus d'être adaptable à tout type de substrat [4]. En s'inspirant des cellules de Grätzel dont la couleur est très facilement adaptable grâce aux colorants utilisés, il est également possible d'ajuster l'apparence d'une cellule OPV en sélectionnant la couleur du film de la couche active (cependant cela aura un impact sur l'efficacité des cellules) [5]. Et pour recentrer le sujet sur les Ag NWs, plusieurs exemples de dispositifs transparents ont été cités dans la revue bibliographique du Tableau 1.b en annexe et sont donc envisageables en tant que « fenêtre intelligente ». Le facteur limitant dans ce cas reste l'effet de « haze » décrit dans la partie I.1.3.4.b qui doit être maîtrisé car, bien qu'il soit bénéfique au fonctionnement des cellules, une apparence laiteuse reste indésirable pour la plupart des vitrages.

IV.1.1.3. Autres applications possibles

Quant aux utilisations à plus grande échelle du photovoltaïque, elles sont bien évidemment accessibles aux modules OPV. Tous les travaux publiés jusqu'à présent sont attribués au pionnier de l'OPV fabriqué par voie liquide sur grande surface souple, à savoir le professeur Krebs et son équipe de recherche. Après avoir réalisé le premier montage de modules OPV connectés à un réseau électrique en 2009 [6], ils se sont attelés à la mise en place d'un parc solaire OPV de plus de 600 mètres de long dont un aperçu est visible sur la Figure IV.8 [7]. Cette installation supporte une surface active de 88,2 m², et ses modules peuvent être montés et démontés simultanément à une vitesse dépassant les 100 m/min. Une telle prouesse est seulement possible grâce à la légèreté et la flexibilité des dispositifs OPV, comparés aux autres technologies photovoltaïques qui impliquent des moyens bien plus conséquents. De plus les modules ont également été testés en conditions réelles au Rwanda durant 5 mois, pour des applications d'électrification en milieu rural [8]. Dans un autre

IV. Les modules photovoltaïques organiques

registre la même équipe a testé l'efficacité de modules OPV lorsqu'ils sont portés dans le ciel sur un ballon à hélium ou posés au bord de l'eau, deux scénarios plausibles dans le sens où l'éclairement y est plus important que sur la terre ferme [9]. Les résultats de toutes ces tests initiaux sont encourageants et démontrent le potentiel de l'OPV à produire de l'électricité à partir d'installations légères autant du point de vue du poids que de la fabrication et son coût.

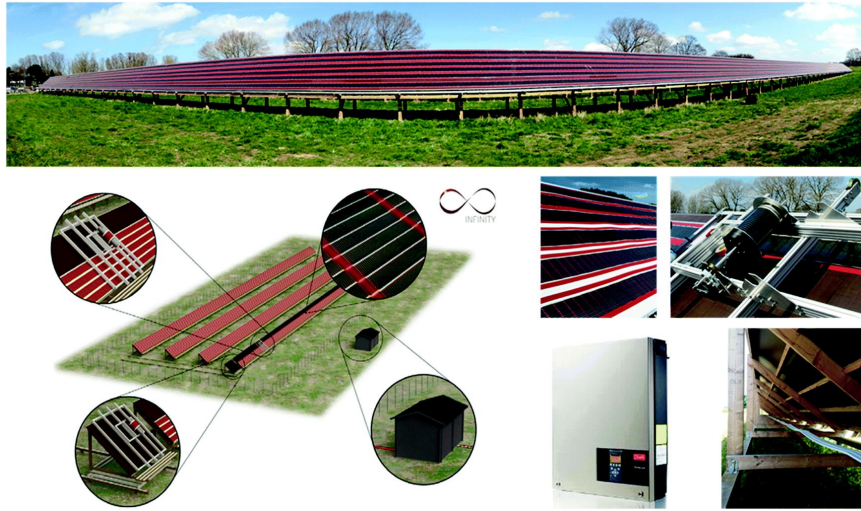


Figure IV.8. Installation du parc solaire OPV selon le « Infinity concept » (illustré dans le coin gauche inférieur)[7]

Ce ne sont donc pas les opportunités qui manquent pour mettre les modules OPV en application, reste à savoir quelle orientation sera privilégiée. Pour le moment le travail reste partagé entre les laboratoires universitaires qui se focalisent principalement sur les matériaux et leur mise en forme, et les entreprises qui développent et testent les produits finis. Une fois les problèmes de stabilité et de temps de récupération énergétique (« energy payback time ») correctement traités, de nombreuses portes devraient s'ouvrir. A priori, la seule entreprise à vendre de l'OPV aux particuliers reste infinityPV qui est, sans surprise, une start-up issue du groupe du professeur Krebs. Après le passage en revue des nombreuses applications possibles pour les modules OPV, le travail effectué en amont va maintenant être abordé.

IV.1.2. Notions théoriques et pratiques sur les modules OPV

Un module photovoltaïque consiste en une succession de cellules individuelles possédant chacune sa propre surface active, et qui sont toutes connectées entre elles en série et/ou en parallèle [10]. La théorie à la base des modules sera premièrement analysée, puis mise en pratique avec leur fabrication et les différences par rapport aux cellules OPV fabriquées au laboratoire.

IV.1.2.1. Principe de fonctionnement des modules photovoltaïques

Pour relier deux composants d'un circuit électrique, on peut les connecter en série et/ou en parallèle comme illustré sur la Figure IV.9. Dans le premier cas la tension résultante s'en trouvera augmentée car elle correspond alors à l'addition des forces électromotrices des cellules connectées en série. En revanche lors d'une connexion en parallèle, c'est le courant total qui est exalté de par l'accumulation des courants sortant de chaque composant. Ces deux configurations sont possibles au sein des modules photovoltaïques, selon l'arrangement de l'empilement.

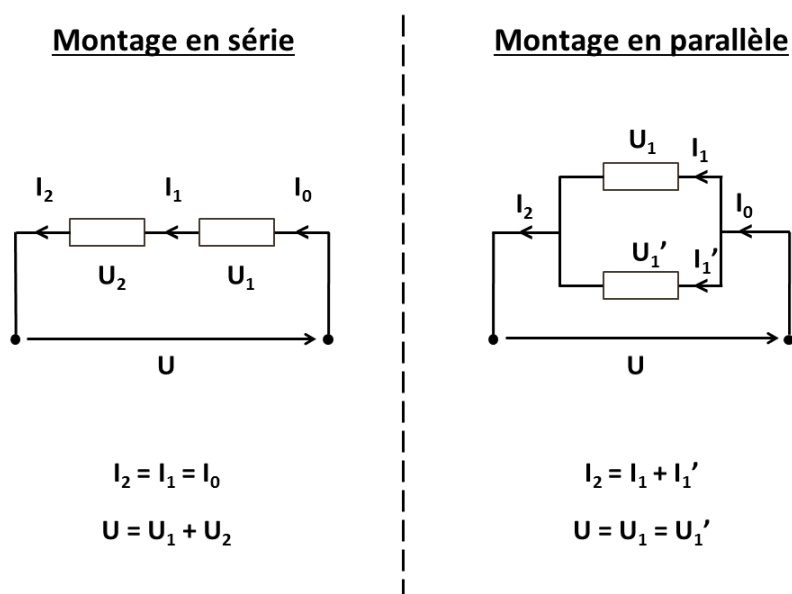


Figure IV.9. Circuits électriques en série ou en parallèle et les caractéristiques résultantes

IV.1.2.1.1. Mise en série

La plupart des modules photovoltaïques comportent des cellules connectées en série, étant donné que la plupart des appareils électriques nécessitent une tension supérieure à celle délivrée par une seule cellule pour fonctionner. Cette configuration a été choisie pour le projet ISOCEL car elle représente l'application la plus répandue et aussi la plus réaliste. Dans ce cas, les électrodes de chaque cellule adjacente seront reliées de façon à ce que l'anode de l'une soit connectée à la cathode de l'autre ou inversement. Ceci est dépeint sur le schéma de la Figure IV.10. Une telle structure implique des contraintes supplémentaires au niveau du procédé. En effet, la mise en contact de l'électrode inférieure avec la supérieure précédente n'est pas triviale, selon les procédés de dépôt employés et les matériaux en présence. Le problème sera traité à travers ce chapitre car il s'est avéré être un des plus gros verrous lors de la fabrication de modules.

IV. Les modules photovoltaïques organiques

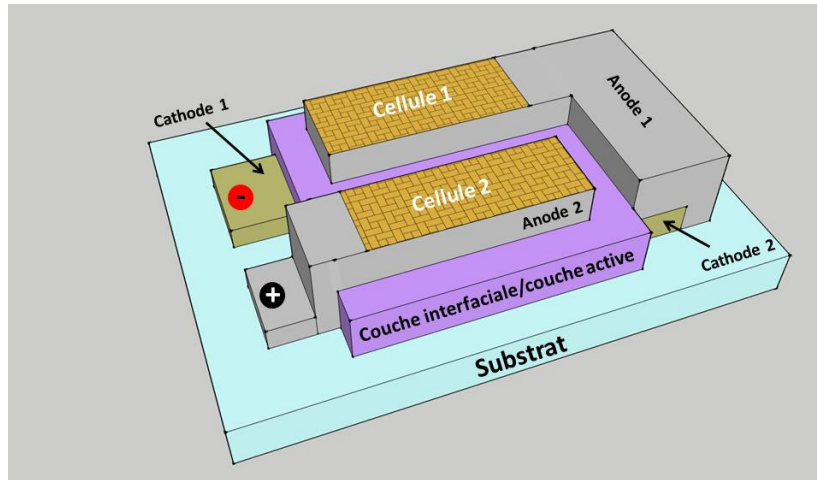


Figure IV.10. Schéma d'un empilement de deux cellules OPV connectées en série

IV.1.2.1.2. Mise en parallèle

Dans ce cas, les électrodes se rangent alors par polarité : les anodes sont toutes reliées entre elles et il en va de même pour les cathodes. Un tel arrangement est schématisé sur la Figure IV.11. Les publications au sujet des modules OPV arrangés en parallèle sont quasi-inexistantes ou du moins des connexions en série sont aussi présentes car elles représentent la seule condition pour obtenir la puissance requise au fonctionnement d'appareils électriques [11][6].

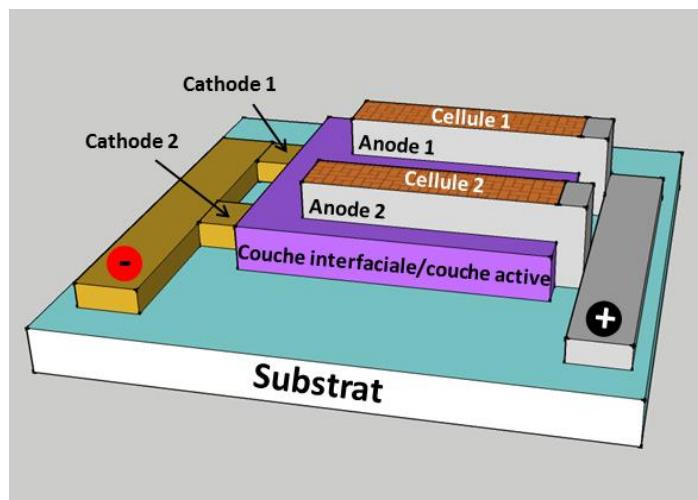


Figure IV.11. Schéma d'un empilement de cellules OPV connectées en parallèle

Des deux connectivités possibles, la mise en série sera privilégiée dans notre travail. Néanmoins cette configuration comporte quelques verrous technologiques discutés plus loin. Et comme souvent, l'augmentation de surface inflige des pertes énergétiques et les dispositions visant à les minimiser seront précisées.

IV.1.2.2. Procédés de fabrication

La préparation de modules OPV utilise bien évidemment les techniques de dépôt grande surface disponibles pour l'électronique organique et déjà décrites dans ce mémoire. Seules les architectures vont changer afin de permettre l'interconnexion des cellules du module. En observant l'empilement sur la Figure IV.12 on peut remarquer que les trois couches représentées sont toutes régulièrement espacées avec un décalage pour chaque couche par rapport aux autres. Cela permet de délimiter les zones actives et surtout de relier les électrodes de polarités opposées.

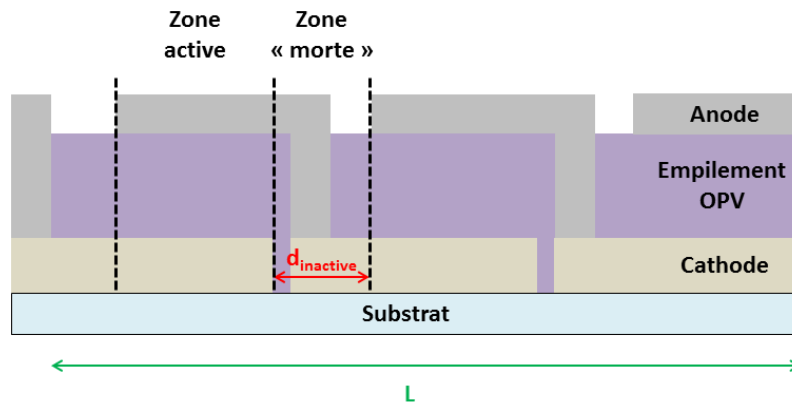


Figure IV.12. Vue en coupe d'un empilement de module OPV avec cellules connectées en série

Il existe deux voies principales pour former des architectures de modules : soit les couches sont déposées sur la totalité de la surface puis subissent plusieurs étapes de gravure, soit elles sont directement déposées sous forme de motifs.

Avec la première voie, les couches sont ablatées par un faisceau laser après leur dépôt « pleine plaque ». Ce procédé existe et a déjà été décrit depuis plusieurs années [12][13]. Son principe est résumé sur la Figure IV.13 (module OPV transparent avec électrode supérieure en Ag NWs)[14]. La technique de lithographie permet de mettre en forme l'électrode inférieure uniquement, car bien qu'elle soit très précise, elle peut dégrader les couches organiques [15].

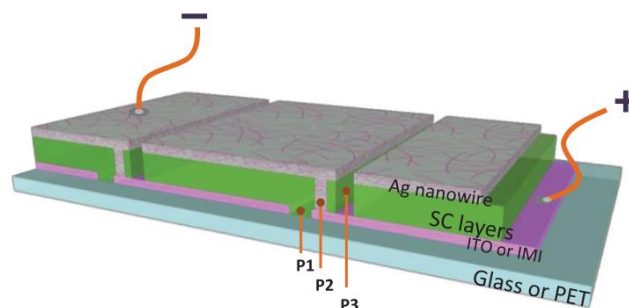


Figure IV.13. Empilement OPV d'un module en série ayant subi 3 étapes d'ablation laser P1, P2 et P3[14]

IV. Les modules photovoltaïques organiques

La seconde voie consiste à déposer les matériaux sous forme de motif à des endroits prédéfinis par des techniques telles que l'évaporation sous vide, la sérigraphie, le jet d'encre ou le slot-die coating [16].

D'autre part récemment de nouvelles architectures ont été développées dans la littérature afin de simplifier les procédés de dépôt [17][18]. Sur la Figure IV.14 [18] sont montrées deux architectures de modules : (a) un arrangement où ce ne sont plus les électrodes mais les couches de transport de charges (en jaune et bleu) qui sont mises en contact et (b) l'arrangement dit conventionnel où les électrodes sont reliées. L'arrangement décrit en (a) a été optimisé non seulement pour s'affranchir de la gravure mais aussi pour minimiser la zone « morte » montrée sur la Figure IV.12.

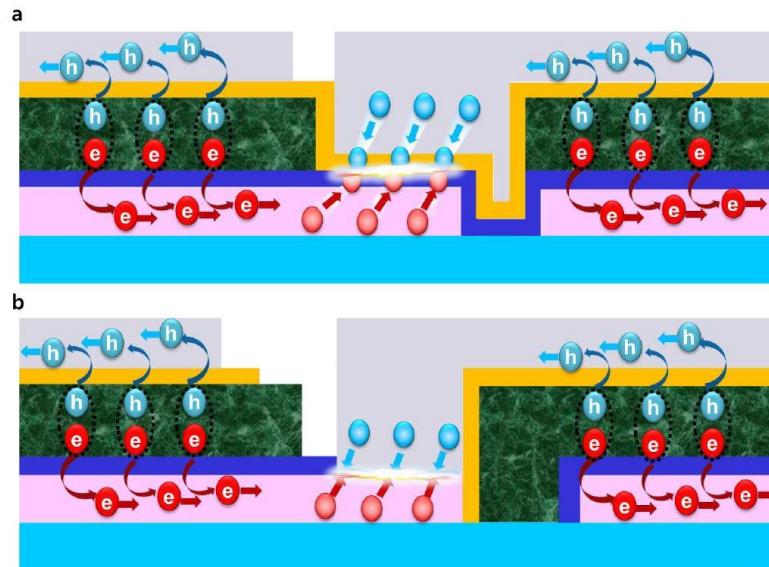


Figure IV.14. Deux architectures de modules connectés en série : (a) les couches de transport de charges (en jaune et bleu) sont reliées entre elles et (b) les électrodes (en gris et rose) sont reliées entre elles. La couche en vert représente la couche active de l'empilement OPV (image prise de [18])

Ces deux scénarios, impliquant ou non la gravure laser, ont été étudiés au cours des travaux de thèse et vont être détaillés dans les parties suivantes.

IV.1.2.3. Caractérisation des modules photovoltaïques organiques

Par rapport à des cellules individuelles, un module sera finalement évalué sur les mêmes grandeurs mais sur une surface active plus importante. Des pertes sont à prévoir au niveau de l'extraction des charges dans un empilement OPV, ce qui oblige à créer des surfaces de taille raisonnable pour ensuite les relier entre elles [19]. Cependant la zone réellement utile sur l'ensemble d'un module reste limitée et doit être optimisée pour pallier ces pertes énergétiques. Un moyen d'évaluer l'efficacité d'une architecture de module est le facteur de forme géométrique (**GFF**), qui représente le rapport entre l'aire active d'un module et sa surface totale :

IV. Les modules photovoltaïques organiques

$$\text{GFF} = \frac{L - (N-1) \cdot d_{\text{inactive}}}{L} \quad (\text{IV.1})$$

avec L la largeur du module, N le nombre de cellules présentes et d_{inactive} la distance « morte » sur une cellule. Ce rapport doit être maximisé pour tendre vers 1. Le concept est illustré sur la Figure IV.13 où se trouve une vue en coupe classique d'empilement de module OPV.

Concernant les autres pertes liées à cet arrangement en série, le courant de court-circuit du module correspondra à celui de la cellule la moins efficace (tout comme la tension en circuit ouvert d'un module en parallèle sera celle de la cellule qui présente la valeur la plus basse). Il conviendra donc d'assurer un maximum d'uniformité des couches afin de limiter les dysfonctionnements. Un exemple de courbes J-V montré en Figure IV.15 compare l'allure des courbes idéales pour un module en série et en parallèle par rapport à une cellule simple.

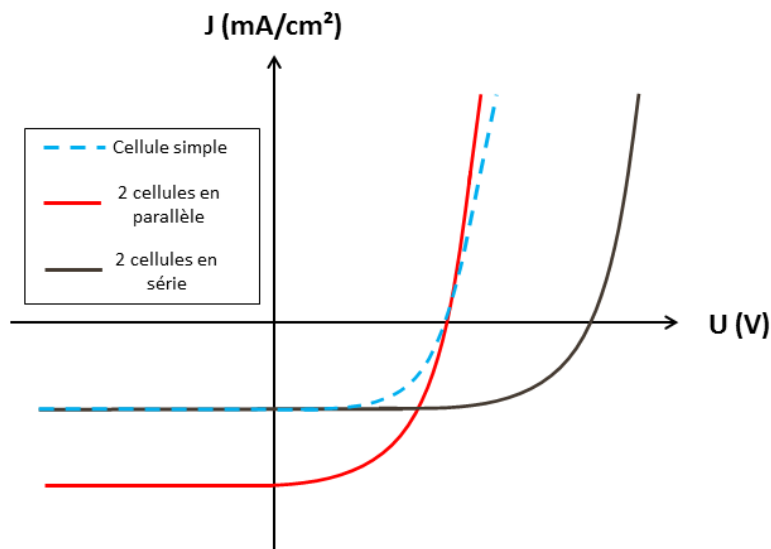


Figure IV.15. Exemple de courbes J-V idéales pour différentes connexions de cellules OPV en module

Après cette brève introduction sur les modules OPV, leur préparation en pratique va pouvoir être abordée. Au-delà des problèmes décrits dans les deux chapitres précédents, la mise en série de plusieurs cellules passe par la connexion de leurs électrodes respectives et cela va constituer le cœur des expériences à venir. La première option mettant en jeu le procédé d'ablation laser au cours de la fabrication sera décrite dans la partie qui suit.

IV.2. Ablation laser de couches de l'empilement photovoltaïque

Lors de la préparation de modules OPV, la discrétisation des cellules reste un élément-clé afin de pouvoir extraire un maximum de puissance électrique de la part du système ainsi créé. Cette séparation peut passer par la gravure de certaines couches, et la technique laser s'avère très efficace dans ce domaine grâce à sa précision micrométrique. Des notions théoriques sur l'ablation laser seront tout d'abord énoncées, puis les résultats expérimentaux vont être exposés et commentés.

IV.2.1. Principe de l'ablation laser

Utilisée dans l'industrie depuis les années 1980, la technologie laser a été développée au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle [20]. Les applications sont en constante augmentation à mesure que la précision s'améliore et l'utilisation en tant qu'outil de mise en forme dans un empilement de couches organiques est répandue depuis le début des années 2000 [15].

Deux types d'impulsions se distinguent dans leur impact sur une surface solide : les durées « longues » de l'ordre de la nanoseconde, et les plus courtes de l'ordre de la pico- ou femtoseconde. Les premières couvrent un temps suffisamment long pour que l'énergie absorbée se transforme en chaleur et diffuse au travers de la structure du matériau, jusqu'à ce que l'état de sublimation soit atteint. En revanche pour des pulsations avec des ordres de grandeur inférieurs, les atomes n'ont pas le temps d'assimiler l'énergie incidente, seulement absorbée par leurs électrons mais qu'ils n'ont pas le temps eux-mêmes de transférer au reste de la structure. Il en résulte un phénomène de vaporisation « froide » sous forme de plasma où les électrons entrent en collision avec les ions déjà formés [21]. Le schéma sur la Figure IV.16 dépeint ces deux mécanismes distincts, la grandeur τ_{e-ph} représente le temps de relaxation de l'interaction électron-phonon correspondant à la diffusion d'énergie sous forme de chaleur [22]. Ces impulsions très courtes peuvent s'appliquer à de nombreuses surfaces nécessitant une gravure précise. De plus, bien que le rayonnement soit souvent envoyé sur le dessus des couches, il est également possible d'exposer l'échantillon côté substrat selon l'empilement déposé [23].

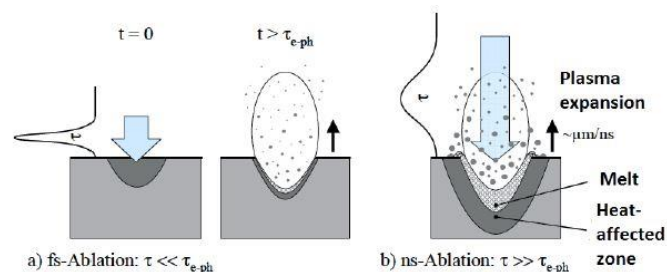


Figure IV.16. Schéma des mécanismes d'ablation de la matière selon la durée des pulsations laser[22]

IV.2.2. Etapes d'ablation laser dans la fabrication d'un module photovoltaïque organique

La méthode de gravure laser pour modules photovoltaïques a débuté avec la fabrication des modules en silicium [24] puis elle fut adaptée pour l'OPV [12]. La réalisation de cellules OPV discrètes mais interconnectées va impliquer de les séparer pour délimiter la surface active de chaque cellule tout en assurant leur connexion en série ou en parallèle pour produire une puissance suffisante en sortie. Nous nous sommes intéressés dans ce travail uniquement à l'association en série des cellules, qui sera développée par la suite. Une association série implique une ablation laser des deux électrodes ainsi que des couches de l'empilement situées au milieu, soit 3 étapes distinctes P1, P2 et P3 comme suggéré sur la Figure IV.17 (adaptée de [12]).

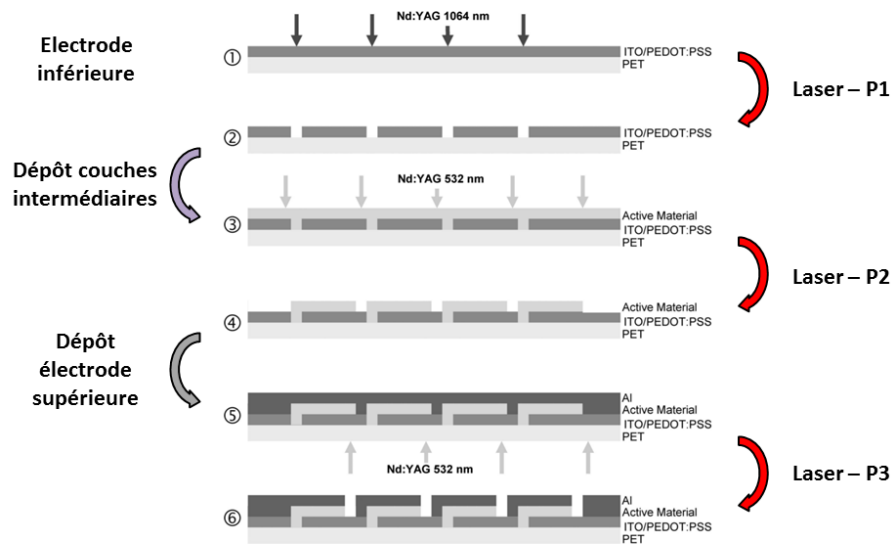


Figure IV.17. Schéma de fabrication d'un module OPV en série comportant des étapes d'ablation laser[12]

IV.2.2.1. P1 : électrode inférieure

La surface active d'une cellule est définie par la zone comportant l'intégralité des couches de l'empilement OPV. Pour distinguer chaque cellule les électrodes inférieures doivent dans un premier temps être isolées.

Dans le cas de l'ITO il est possible de réaliser les motifs souhaités en utilisant un masque lors du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique. Si l'ITO est déposé en plein plaque, la gravure peut être réalisée chimiquement (mélange de HCl + HNO₃, ou H₂SO₄ + Zn) [25] ou par ablation laser. La technique de spray-coating autorise l'utilisation de masques et permet d'éviter a posteriori la structuration laser de l'électrode de Ag NWs ainsi fabriquée.

IV.2.2.2. P2 : empilement OPV

Dans un second temps, les couches intermédiaires sont ajoutées, recouvrant alors la première électrode. Or la connectivité en série de plusieurs cellules passe par le contact électrique de leurs électrodes à polarités opposées. Cela suppose qu'au niveau de la connexion prévue l'électrode inférieure soit accessible en surface pour le dépôt de la contre-électrode de la cellule voisine. Le laser doit être capable d'ablater sélectivement certaines couches tout en préservant l'intégrité des couches sous-jacentes. L'optimisation des paramètres pour obtenir ce résultat est néanmoins loin d'être évidente comme nous le verrons dans la partie IV.2.4.2.

IV.2.2.3. P3 : électrode supérieure

Enfin, lorsque l'électrode inférieure est accessible pour la mise en contact, l'électrode supérieure peut être déposée. Dans les procédés classiques de fabrication de cellules OPV cette électrode est déposée par évaporation sous vide au travers d'un masque. Dans des procédés en voie humide, la sérigraphie ou le jet d'encre permettent de réaliser des électrodes à motifs particuliers. L'ablation laser, permettant de graver l'électrode supérieure et les couches organiques peut également être effectuée (étape P3 de la Figure IV.17).

Une multitude de tests s'avérera nécessaire avant d'être en mesure de réaliser un tel procédé intégralement. Selon les procédés de dépôt employés, ces trois étapes ne seront pas forcément nécessaires, l'étape P2 restant la plus difficile à contourner. La première phase va consister à évaluer l'énergie minimum qu'il faut fournir pour graver une couche, appelée seuil d'ablation.

IV.2.3. Méthode de calcul du seuil d'ablation

La méthode utilisée pour les essais à venir est basée sur les travaux de J.M. Liu publiés en 1982, qui propose d'analyser la taille des cratères générés par un rayonnement laser sur une couche en fonction de l'énergie incidente [26]. Selon l'équation suivante, le diamètre mesuré sur un trou est directement relié au seuil d'ablation du film exposé à un rayonnement laser de forme gaussienne :

$$d_{abl} = d_f \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{H}{H_S}\right)} \quad (\text{IV.2})$$

avec d_{abl} le diamètre mesuré du trou (en μm), d_f le diamètre du faisceau laser focalisé (en μm), H la densité d'énergie incidente aussi appelée fluence (en J/cm^2) et H_S la densité d'énergie correspondant au seuil d'ablation (en J/cm^2). Ces densités d'énergie proviennent du rapport entre l'énergie pulsée appliquée E_p (en J), calculée en divisant la puissance du laser par sa fréquence de pulsation, et la surface du faisceau focalisé A_f (en cm^2). Au niveau expérimental, les échantillons sont irradiés en faisant varier l'énergie incidente puis les diamètres des trous sont mesurés par microscopie optique et confocale (profilométrie optique).

IV.2.4. Résultats des tests d'ablation laser

Tous les essais ont été réalisés en collaboration avec Alphanov, entreprise située sur le campus bordelais. Des couches simples ont été traitées dans un premier temps afin de pouvoir anticiper leur comportement lors de la gravure d'un empilement. Les tests d'ablation ont été effectués sur des couches déposées d'abord sur substrats de verre, puis sur des substrats plastiques.

Les caractéristiques du laser utilisé durant les tests d'ablation de couches chez Alphanov sont résumées dans le Tableau IV.1.

Fabricant	Amplitude Systems
Modèle	HP ² series
Milieu	Cristal
Faisceau	Distribution gaussienne
Longueur d'onde	1030 nm modifiée en sortie à 515 nm et 343 nm
Durée des impulsions	< 500 fs
Fréquence des impulsions	< 300 kHz
Puissance moyenne	8 W
Energie des impulsions	< 2 mJ
Pic de puissance	4 GW

Tableau IV.1. Caractéristiques du laser utilisé lors des travaux

IV.2.4.1. Ablation de couches individuelles : détermination des seuils d'ablation

Les tests d'ablation sont d'abord effectués sur des couches individuelles dans le but de déterminer le seuil d'ablation pour chaque matériau de l'empilement. Les films testés et analysés dans les sous-parties IV.2.4.1 et IV.2.4.2 ont tous été déposés par spin-coating sur verre selon les mêmes conditions que celles détaillées précédemment dans la partie III.2.1. Pour le calcul des valeurs de seuils d'ablation, des pulses laser à différentes énergies incidentes ont été effectués à raison de 4 cratères par niveau d'énergie, afin de déterminer la relation entre la moyenne des diamètres et le niveau de l'énergie incidente. Un cas concret d'évaluation du seuil d'ablation sera d'abord exposé avec une couche active de P3HT:PCBM, puis les seuils d'ablation des différentes couches seront comparés pour 2 longueurs d'onde de laser différentes ($\lambda = 343$ nm et $\lambda = 515$ nm).

IV.2.4.1.1. Calcul du seuil d'ablation d'une couche de P3HT:PCBM

Après optimisation, les réglages du laser pour ablater la couche de P3HT:PCBM sont détaillés dans le Tableau IV.2.

Paramètre	Valeur
Durée des impulsions	~ 300 fs
Longueur d'onde	515 nm et 343 nm
Energie des impulsions	0,5 μ J
Fréquence des impulsions	50 kHz
Vitesse de déplacement	3000 mm/s

Tableau IV.2. Paramètres du laser lors du calcul du seuil d'ablation d'une couche de P3HT:PCBM

IV. Les modules photovoltaïques organiques

Nous avons donc déterminé les seuils d'ablation du film de P3HT:PCBM aux longueurs d'onde de 515 nm et 343 nm, correspondant à des maxima d'absorption du P3HT:PCBM, comme le montre le spectre d'absorption de la Figure IV.18. Ces deux longueurs d'onde ont été obtenues à partir du même laser infrarouge décrit précédemment dans le Tableau IV.1. En ajoutant un cristal non-linéaire en sortie, la fréquence du rayonnement est doublée ou triplée donc la longueur d'onde va passer de 1030 nm à 515 nm puis 343 nm.

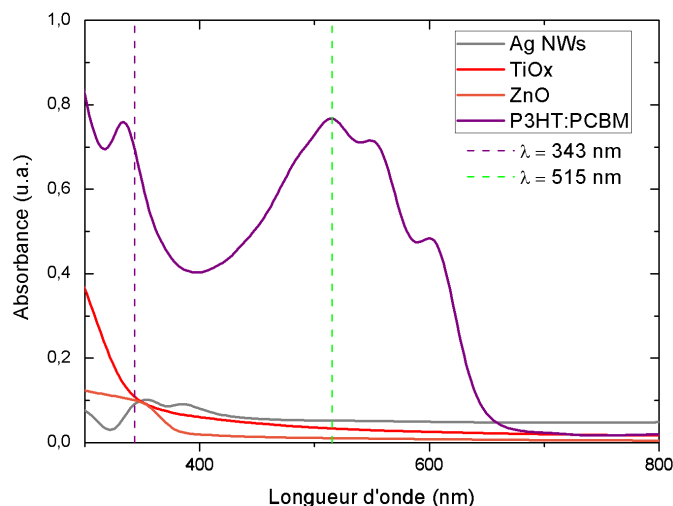


Figure IV.18. Spectres d'absorbance des couches analysées pour l'ablation laser (longueurs d'onde testées montrées par les deux droites verticales en pointillés)

Des premiers trous ont été réalisés comme il est montré sur la Figure IV.19. Deux constats peuvent être tirés de cette image microscope : les taches ne sont pas parfaitement circulaires et elles comportent un noyau entouré d'une enveloppe de couleur différente. La forme des taches provient probablement du cristal par où passe le rayonnement laser en sortie et qui n'est pas tout à fait circulaire, modifiant alors la forme du faisceau. La différence de couleur observée sera étudiée par profilométrie optique, d'après les images de la Figure IV.20. Les deux traits rouges sur la Figure IV.19 correspondent à des mesures de diamètre du cratère.

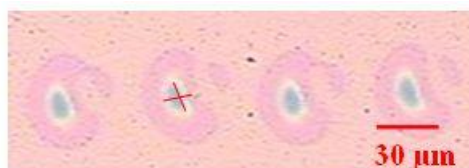


Figure IV.19. Image microscope d'un film de P3HT:PCBM comportant quatre trous créés par un faisceau laser à 515 nm

L'analyse de l'image de profilométrie optique de la Figure IV.20 montre que seule la partie bleue de l'image microscope en Figure IV.19 a été ablatée. En effet, son diamètre correspond à la largeur du creux (18,4 μm) mesuré sur le profil au bas de la Figure IV.20. Ceci implique que l'aire rose entourant chaque trou est liée à une modification en surface de l'hétérojonction volumique P3HT:PCBM sans qu'elle ne creuse la couche.

IV. Les modules photovoltaïques organiques

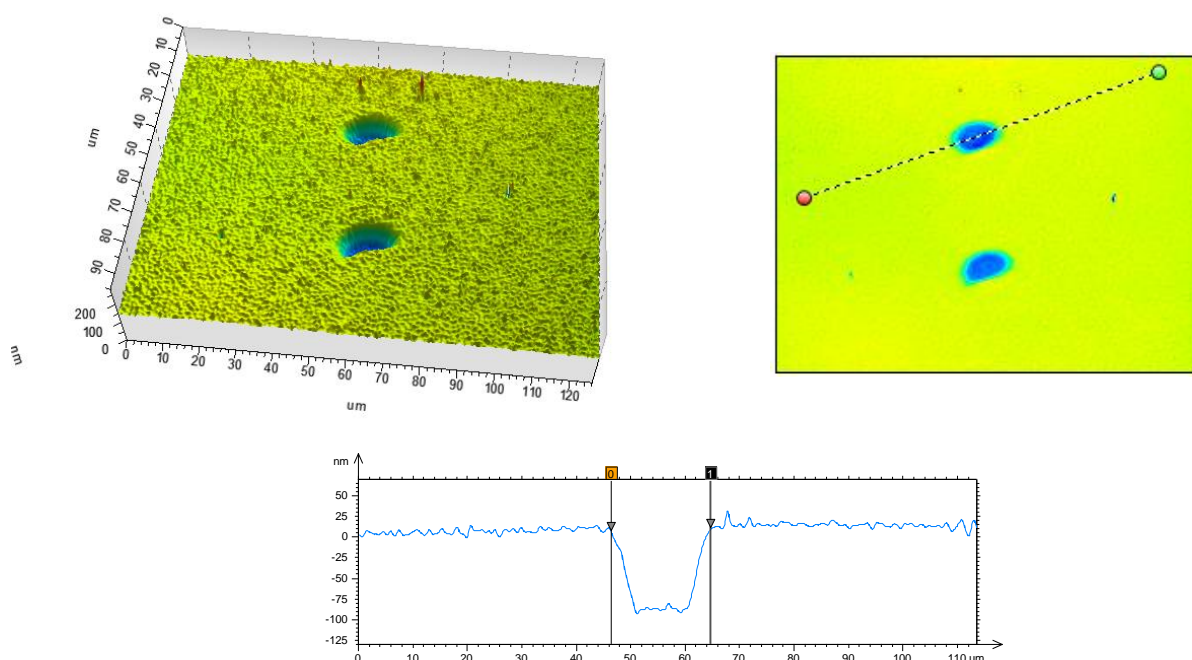


Figure IV.20. Images de profilométrie optique d'un film de P3HT:PCBM comportant deux trous créés par un faisceau laser à 515 nm (3D à gauche, 2D à droite et profil correspondant au trait en pointillés en-dessous)

L'ensemble des taches générées par des faisceaux de différentes énergies incidentes sont caractérisées de la même façon jusqu'à obtenir suffisamment de points pour étudier la relation entre le diamètre des trous et la fluence. D'après l'équation (IV.2) il existe en effet une relation logarithmique entre le diamètre de la tache mesurée et la densité d'énergie incidente :

$$d_{abl}^2 = \frac{1}{2}d_f^2 \ln(H) - \frac{1}{2}d_f^2 \ln(H_s) \quad \text{(IV.3)}$$

En traçant la caractéristique d_{abl}^2 en fonction de $\ln(H_s)$ (Figure IV.21) il est alors possible de remonter à la valeur minimale d'énergie nécessaire pour former un trou dans la couche analysée. Sur le graphique, l'intersection de la droite de régression avec l'axe des abscisses donne donc la densité d'énergie correspondant au seuil d'ablation du film de P3HT:PCBM (énergie donnant un diamètre égal à zéro), qui est de 0,05 J/cm² à une longueur d'onde de 515 nm. A 343 nm le seuil d'ablation est identique (voir Figure IV.22 où sont montrés tous les seuils d'ablation calculés avec cette méthode sur des couches de l'empilement OPV).

IV. Les modules photovoltaïques organiques

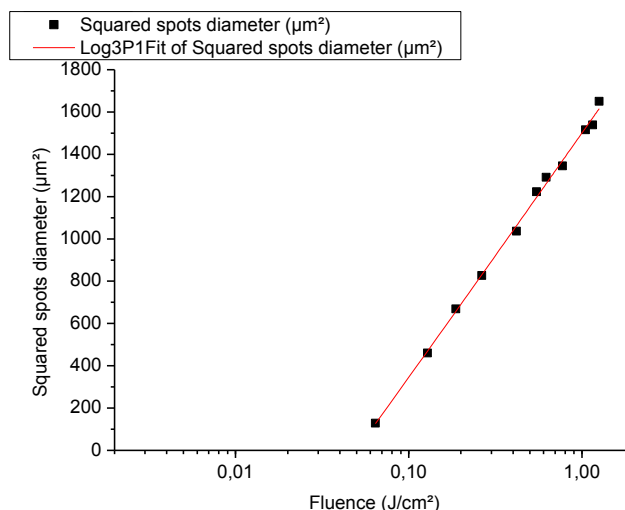


Figure IV.21. Diamètres mesurés sur des trous de zones ablatées représentés en fonction de la densité d'énergie incidente (échelle semi-logarithmique)

IV.2.4.1.2. Détermination des seuils d'ablation des couches de nanofils d'argent, de TiO_x et de ZnO

Comme suggéré lors de la description des trois principales étapes d'ablation pour la formation d'un module OPV, l'étape P2 est la plus critique et s'applique sur un empilement comportant l'ensemble des couches depuis le substrat jusqu'à la couche active. Lors de cette étape la couche active doit être ablatée en gardant intactes les couches sous-jacentes. Nous avons donc déterminé les seuils d'ablation de la couche de Ag NWs (électrode inférieure), et des couches interfaciales collectrices d'électrons (TiO_x ou ZnO). Les spectres d'absorption de ces matériaux en film sont montrés sur la Figure IV.18. Les couches de Ag NWs et d'oxydes (ZnO et TiO_x) absorbent très peu dans le domaine du visible.

Tous les seuils d'ablation calculés sont rassemblés sur les graphiques de la Figure IV.22. Il en ressort diverses observations : quelle que soit la longueur d'onde choisie, l'électrode transparente de Ag NWs et la couche active ont des seuils d'ablation très proches (0,05 et 0,07 J/cm^2 pour les Ag NWs et 0,05 et 0,05 J/cm^2 pour le P3HT:PCBM dans l'UV et le visible respectivement). Ils sont inférieurs à ceux des couches interfaciales qui requièrent une fluence bien plus importante pour pouvoir être gravées (0,12 et 0,24 J/cm^2 pour le TiO_x et 0,32 et 0,19 J/cm^2 pour le ZnO dans l'UV et le visible respectivement).

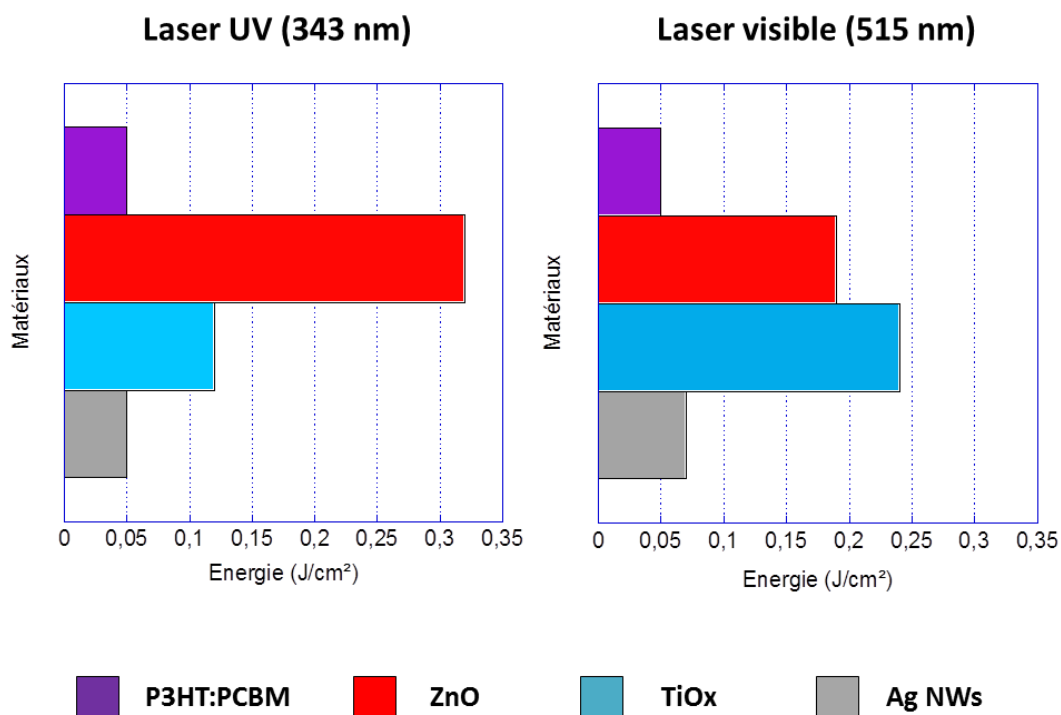


Figure IV.22. Seuils d'ablation calculés pour chaque couche exposée à un rayonnement laser de 343 nm (gauche) et 515 nm (droite)

La couche de Ag NWs, avec un seuil d'ablation faible, est plutôt aisée à ablater (exemple en Figure IV.23), ce constat ayant été rapporté à maintes reprises aussi bien sur verre que sur PET [27][28][29][30].

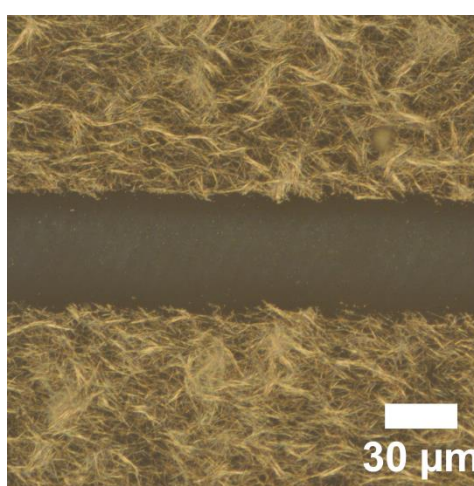


Figure IV.23. Image microscope d'une ligne d'ablation laser sur une couche de Ag NWs déposée par spin-coating sur verre (paramètres laser femtoseconde : $\lambda = 343$ nm, énergie = 2 μ J, fréquence = 100 kHz, vitesse = 500 mm/s)

Cela implique que l'étape P1 pourrait être réalisée sans trop de souci en cas de besoin dans notre protocole de mise en forme. En revanche ces résultats laissent entrevoir des difficultés lors de l'ablation d'un empilement de couches dont la base est constituée de Ag NWs. Dans le cas où les trois matériaux électrode/interface/couche active sont présents, il faudra une énergie relativement élevée pour enlever l'interface, ce qui risque d'endommager les Ag NWs en-dessous. Le même problème se pose pour la gravure d'une simple combinaison électrode/couche active, puisque l'énergie à apporter pour ablater la couche active risque également d'endommager la couche de Ag NWs. Nous reviendrons sur ces deux cas dans la partie suivante, avec plusieurs techniques de caractérisation à l'appui.

Donc, en se basant uniquement sur le critère du seuil d'ablation le choix de la longueur d'onde du laser dépendra de celui de la couche interfaciale. Si on souhaite ablater juste la couche interfaciale d'oxyde : le laser UV (343 nm) sera préférentiellement utilisé avec le TiOx tandis que le laser visible (515 nm) sera utilisé avec le ZnO.

IV.4.2.1.3. Influence de la vitesse de déplacement du laser

L'incidence de la vitesse de déplacement du laser sur la qualité de l'ablation est ensuite étudiée. Celle-ci est réduite de 3000 à 100 mm/s par pas de 100 mm/s afin d'observer l'efficacité du recouvrement des cratères pour générer des lignes continues. L'évolution du recouvrement en fonction de la vitesse est montrée sur la Figure IV.24 où l'on peut observer une couche de P3HT:PCBM exposée à un rayonnement laser UV (343 nm) que l'on déplace aux vitesses de 200, 400 et 600 mm/s. Au-delà de 200 mm/s la ligne d'ablation n'est plus continue ce qui impliquera de travailler à des vitesses de déplacement relativement faibles.

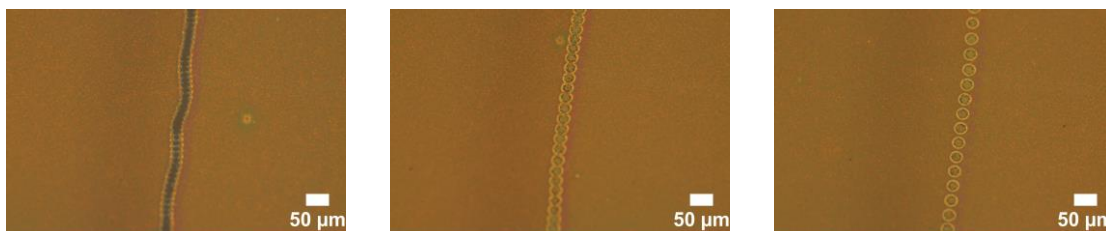


Figure IV.24. Images microscope de lignes d'ablation laser sur une couche de P3HT:PCBM déposée par spin-coating sur verre (paramètres laser femtoseconde : $\lambda = 343$ nm, énergie = 0,2 μ J, fréquence = 50 kHz, vitesse = 200, 400, 600 mm/s)

Ces premières analyses permettront d'interpréter les résultats d'ablation de plusieurs couches superposées qui vont être présentés dans la partie ci-après.

IV.2.4.2. Ablation d'un empilement de couches

D'après les premiers résultats obtenus, il n'apparaît pas trivial de retirer proprement les deux couches déposées par-dessus les Ag NWs sans endommager ces derniers, c'est pourquoi l'influence des paramètres sensibles du montage laser va être explorée dans un premier temps. Une analyse plus quantitative sera ensuite menée dans le but d'estimer l'impact réel du rayonnement laser sur cet empilement.

IV.2.4.2.1. Influence des paramètres du laser sur la gravure

Les paramètres influents du laser sur lesquels il est possible d'agir sont la puissance incidente et la vitesse de déplacement, en plus des deux longueurs d'onde. Sur la Figure IV.25 se trouve un exemple d'échantillon où près de 80 conditions différentes (voir Tableau IV.3, longueur d'onde utilisée : $\lambda = 515$ nm) sont rassemblées sur un substrat en verre de 15×15 mm² comprenant l'empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM. Pour chaque énergie, un balayage d'une dizaine de vitesses est effectué afin de déterminer la vitesse maximale permettant d'obtenir le recouvrement des trous mais aussi le meilleur compromis de pénétration dans les couches à enlever, l'ablation devant rester sélective. Seul le ZnO sera présenté en tant que couche interfaciale dans un empilement Ag NWs/couche interfaciale/P3HT:PCBM car c'était le matériau utilisé dans les dispositifs au moment de cette série d'essais. Le ZnO étant plus difficile à ablater avec le laser UV qu'avec le visible, cet échantillon a été analysé plus en détails afin de justement comprendre les phénomènes pouvant se produire au sein d'un tel empilement.

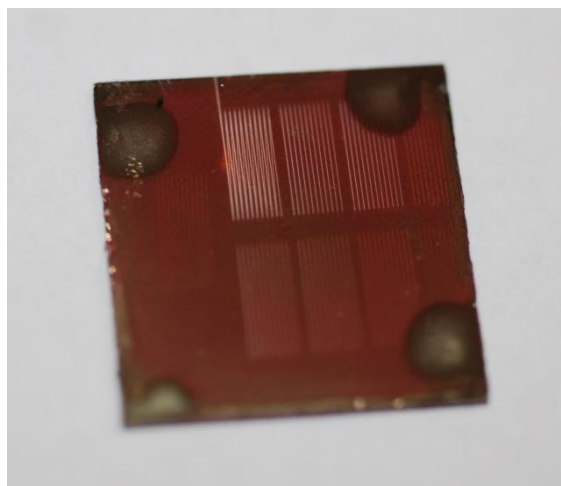


Figure IV.25. Photographie d'un échantillon de Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM exposé à la longueur d'onde $\lambda = 515$ nm avec différentes conditions d'ablation laser (voir Tableau IV.3, taille du substrat : 15×15 mm²)

IV. Les modules photovoltaïques organiques

Energie des impulsions (μ)	Vitesse de déplacement (mm/s)
3,9	500
2,7	600
2	700
1,5	800
0,75	900
0,5	1000
0,16	1100
	1200
	1300
	1400
	1500

Tableau IV.3. Paramètres du laser ($\lambda = 515$ nm) appliqués à l'échantillon de Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM montré sur la Figure IV.25 (la combinaison de chaque énergie et vitesse a été effectuée, correspondant à 77 conditions différentes)

Les premières caractérisations consistent à observer les tranchées au microscope optique puis évaluer leur profondeur au profilomètre mécanique. Des clichés pris au microscope en fond noir sont répertoriés dans les Tableau IV.4 (laser à 343 nm) et Tableau IV.5 (laser à 515 nm) où l'on peut clairement voir l'influence de la vitesse de déplacement sur l'état de la surface.

IV. Les modules photovoltaïques organiques

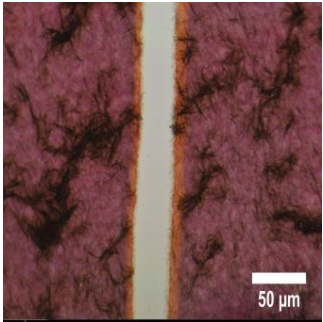
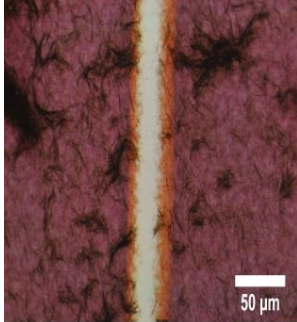
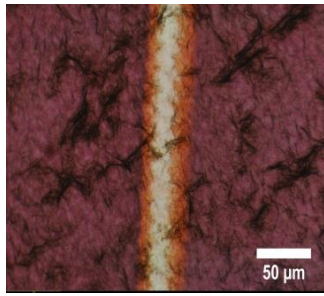
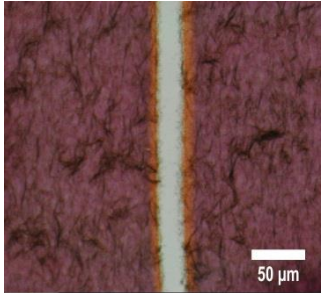
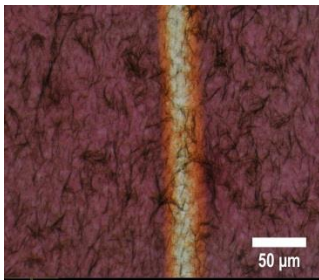
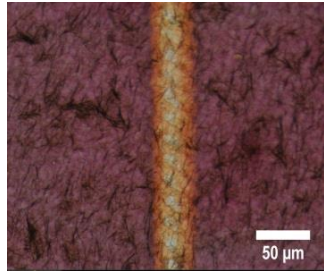
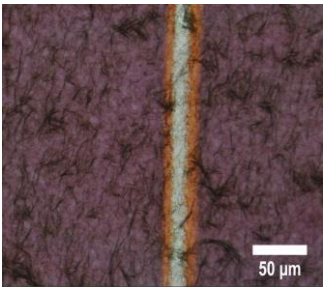
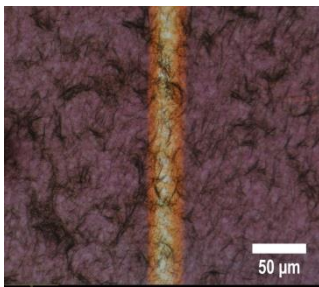
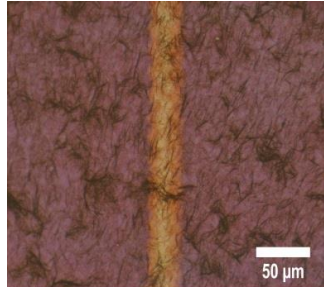
Energie (μJ)	Vitesse (mm/s)		
	500	1000	1500
2			
0,75			
0,5			

Tableau IV.4. Images de lignes d'ablation laser à 343 nm prises au microscope optique sur un empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM

Si la vitesse de déplacement du laser reste faible (500 mm/s), les impacts se recourent d'une impulsion à l'autre et laisse apparaître une ligne droite d'ablation continue de la totalité de l'empilement, Ag NW inclus. Nous avons alors diminué l'énergie appliquée afin de conserver les Ag NWs en gardant la vitesse constante. Les images en microscopie optique semblent indiquer qu'il reste de la matière qu'il conviendra de quantifier. En effet ces observations restent qualitatives car basées sur une simple image microscope. Par ailleurs le diamètre du faisceau diminue avec l'énergie, ce qui pourrait être corrigé avec l'ajout d'une lentille afin de le refocaliser. Il est important que le diamètre de ce faisceau ne soit pas trop faible afin d'obtenir des lignes d'ablation qui ne sont pas trop difficiles à mesurer au profilomètre optique. D'après ce tableau seules les conditions correspondant aux énergies de 0,75 et 0,5 μJ pour des vitesses de 1000 et 1500 mm/s semblent garder une partie des Ag NWs intacts avec un minimum de continuité, nécessaire pour maintenir la conductivité électrique. Cependant nous n'avons pas pu vérifier que le film sous-jacent était conducteur en raison des lignes d'ablation trop étroites, dues au diamètre du faisceau.

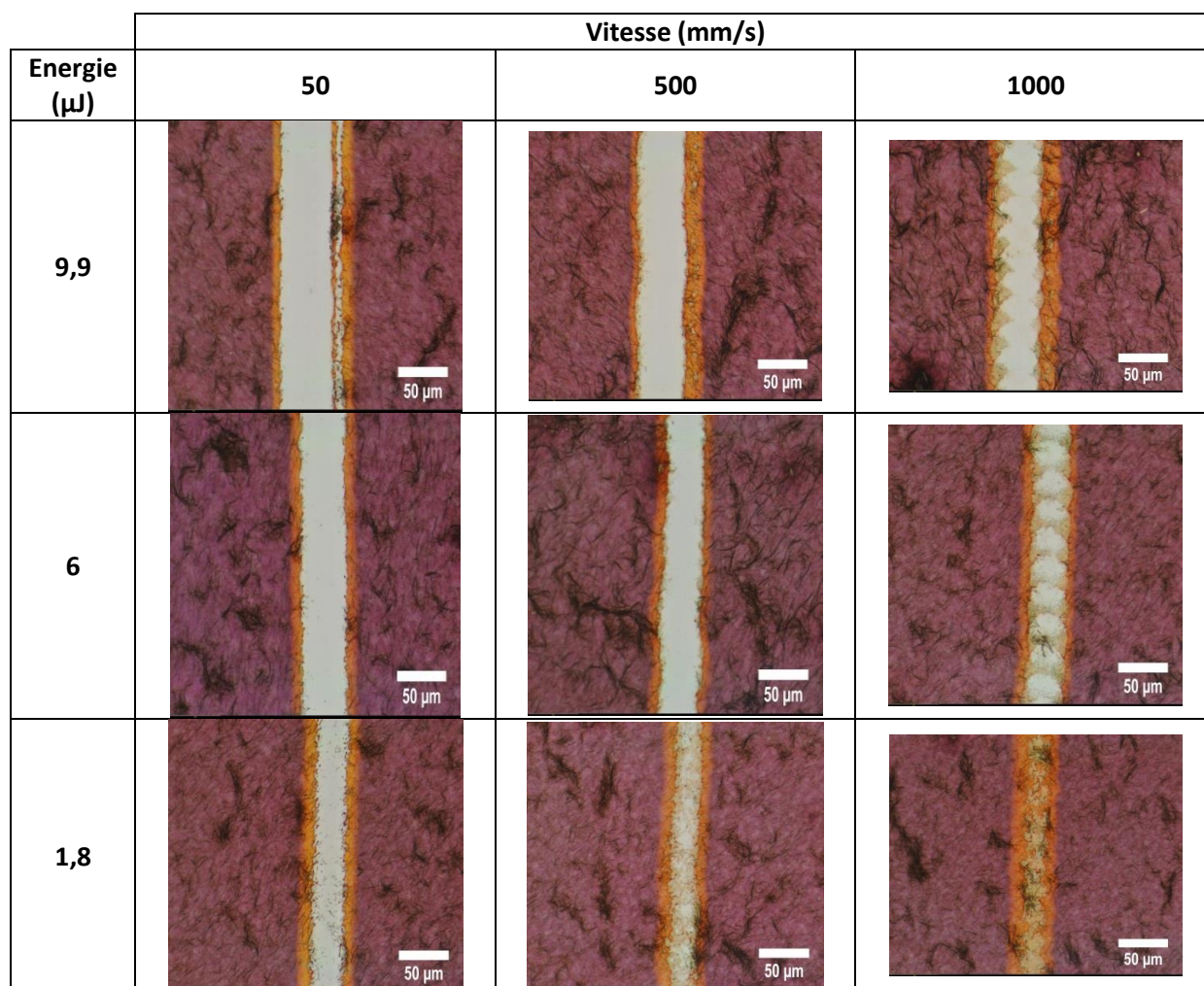


Tableau IV.5. Images de lignes d'ablation laser à 515 nm prises au microscope optique sur un empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM

Comparé au laser UV, l'augmentation de la longueur d'onde vers le visible nécessite de modifier les énergies incidentes mais aussi les vitesses de déplacement pour un résultat final comparable. Après analyse des images du Tableau IV.5, il semble que seules les conditions correspondant une énergie de 1,8 μJ pour une vitesse de 1000 mm/s permettent de conserver la couche de Ag NWs. Des énergies plus faibles ont aussi été testées, cependant le profilomètre indiquait que très peu de matière avait été enlevée voire pas du tout (aucune marche détectée au niveau de la ligne d'ablation).

Tous les résultats des mesures d'épaisseurs ablatées en fonction de la vitesse de déplacement ainsi que de l'énergie du laser sont rassemblés sur les graphiques de la Figure IV.26. L'épaisseur de la totalité de l'empilement ZnO/P3HT:PCBM est d'environ 275 nm. Les valeurs moyennes sur 4 mesures par ligne sont affichées, leur écart-type n'a pas été ajouté car cela nuirait à la clarté du graphique.

IV. Les modules photovoltaïques organiques

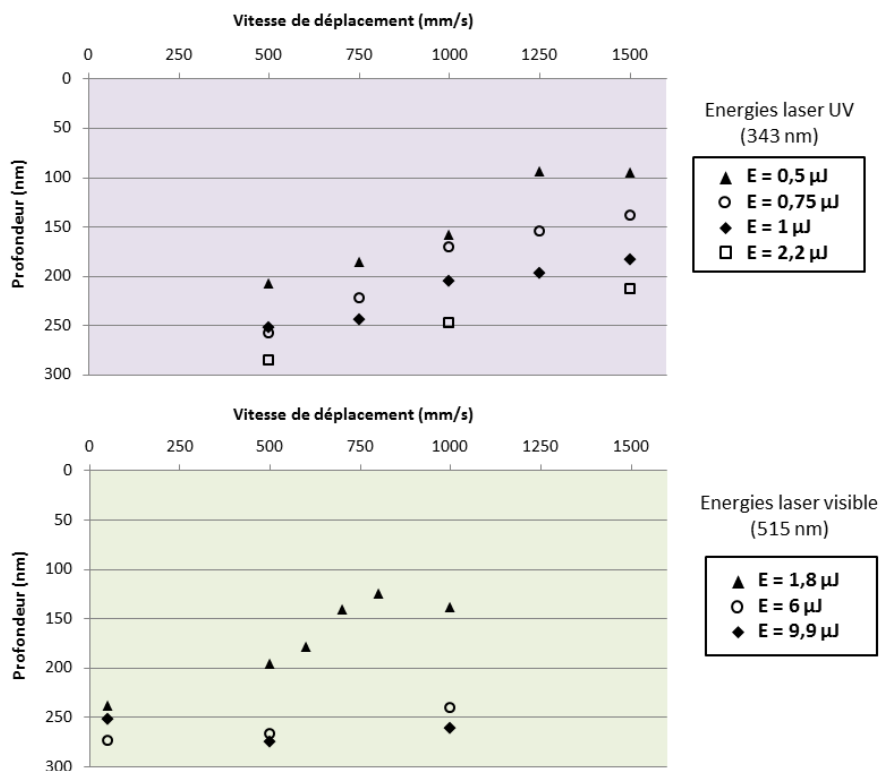


Figure IV.26. Profondeur des lignes d'ablation laser sur un empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM selon l'énergie appliquée et la vitesse de déplacement (laser 343 nm en mauve, 515 nm en vert)

Les tendances concernant l'influence de la vitesse et de l'énergie sur la profondeur des lignes sont relativement faciles à identifier, et ces courbes illustrent bien ce qui est observé sur les images microscope précédentes. En augmentant la vitesse à énergie constante il y aura moins de matière ablatée et il en va de même si l'énergie est diminuée à vitesse constante. Seules des très faibles vitesses (<250 mm/s) permettent d'altérer l'empilement de 275 nm. Afin de déterminer la nature du matériau encore présent sur le substrat une analyse quantitative a été menée.

IV.4.2.2.2. Analyse quantitative

Une ligne d'ablation en particulier a donc été analysée plus en détails afin de rendre compte de la matière présente après exposition à un faisceau laser hautement énergétique. Cette ligne, visible dans le Tableau IV.4 correspond aux conditions suivantes : $\lambda = 343$ nm, $E = 0,75$ μJ, $v = 500$ mm/s. Il semble que tout l'empilement ait été ablaté d'après la couleur et la profondeur de la ligne qui est estimée à plus de 250 nm. Afin de caractériser plus en détail cette ligne, une analyse de la surface par la technique AFM a été effectuée (Figure IV.27).

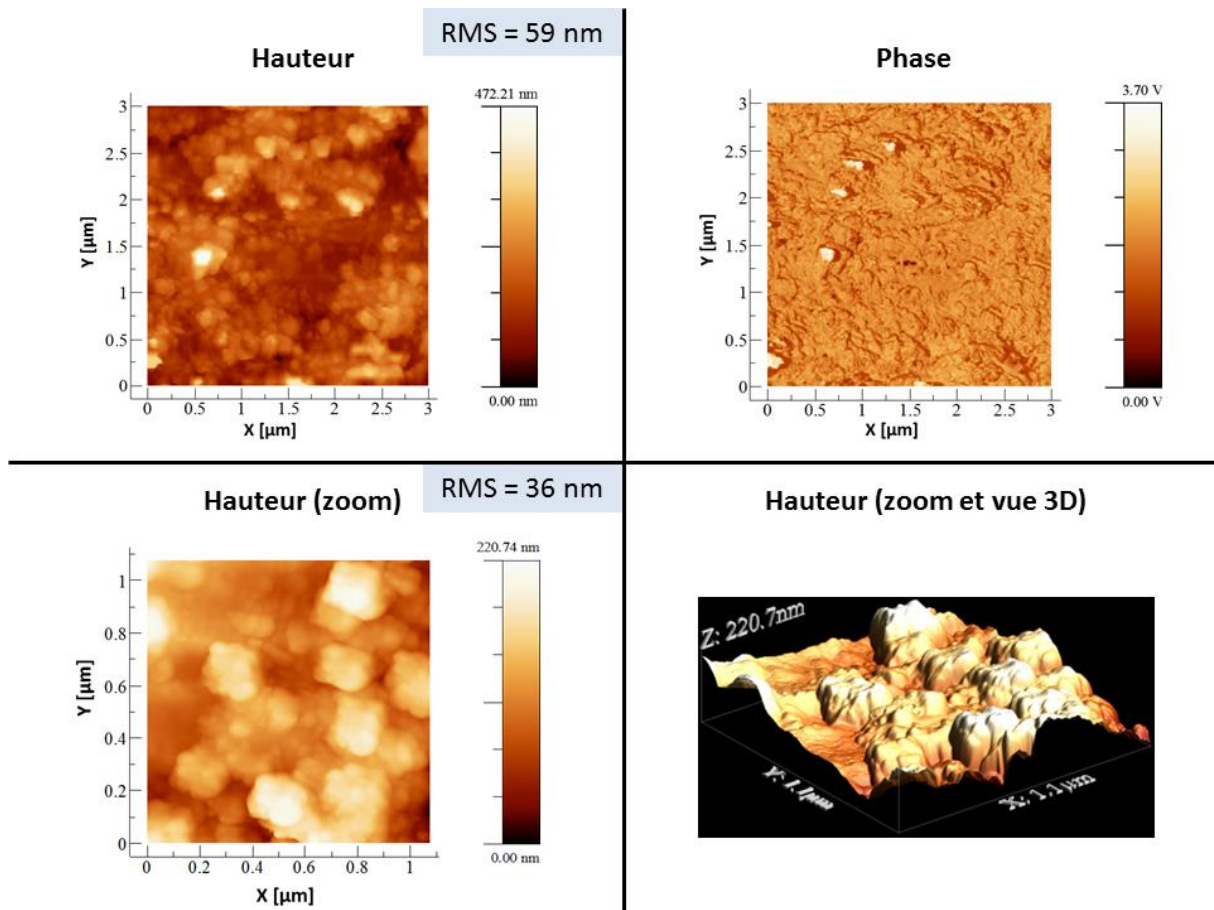


Figure IV.27. Images AFM du fond d'une ligne d'ablation sur un empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM (conditions laser : $\lambda = 343 \text{ nm}$, $E = 0,75 \mu\text{J}$, $v = 500 \text{ mm/s}$)

La texture observée montre des agrégats de particules distribués de façon inégale, sans que cela nous donne d'information particulière sur la nature de ces agrégats. Pour une idée plus précise la nature chimique de la surface, une analyse au microscope électronique à balayage (MEB, modèle JSM 6100 de chez JEOL) couplée à la technique de spectroscopie par dispersion d'énergie aux rayons X (EDX, système d'analyse INCA Energy, x-stream, mics et détecteurs (SDD), fenêtre ATW2) a été menée [31]. Cette technique a permis d'observer la surface avec plus de détails et un meilleur contraste qu'avec l'AFM et surtout d'obtenir une analyse semi-quantitative des espèces chimiques présentes dans le sillon. Les images MEB sont visibles en Figure IV.28. Les Ag NWs sont très facilement repérables sur les bords de la partie ablatée. Tous les points visibles sur les bords de la ligne sont des Ag NWs ayant subi une élévation de température sous l'effet du laser les contraignant à se rétracter sous forme sphérique [32]. En effet, contrairement à l'argent massif, les nanofils métalliques ont une résistance bien moindre à la chaleur qui les rend vulnérables lors d'une telle exposition [33]. La nature chimique de la surface au centre de la ligne d'ablation, inaccessible par AFM, est déterminée par spectroscopie EDX.

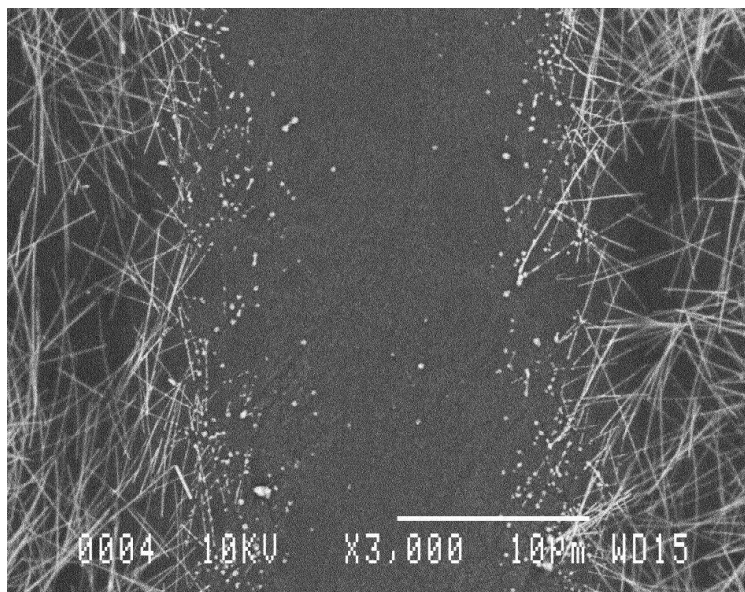


Figure IV.28. Image MEB d'une ligne d'ablation sur un empilement Ag NWs/ZnO/P3HT:PCBM (conditions laser : $\lambda = 343 \text{ nm}$, $E = 0,75 \mu\text{J}$, $v = 500 \text{ mm/s}$)

Grâce à cette méthode, une analyse élémentaire des différentes espèces chimiques présentes dans le sillon va pouvoir être réalisée comme cela est montré sur la Figure IV.29. En dehors des atomes constituant le substrat de verre on retrouve le zinc du ZnO ainsi que l'argent des Ag NWs. Après comparaison avec le spectre de référence du ZnO [34] il s'avère que ce composé est toujours présent dans la zone analysée. Par ailleurs le spectre 3, pris sur un point brillant ressemblant aux résidus de Ag NWs observés sur les bords, confirme bien cette supposition avec le pic de l'argent montré en encart. Ceci est encore confirmé avec les images de la Figure IV.30 représentant une analyse 1D des atomes d'argent et de zinc le long d'une ligne : tandis que le zinc est plus ou moins distribué sur l'ensemble de la tranchée, l'argent est éparpillé à certains endroits.

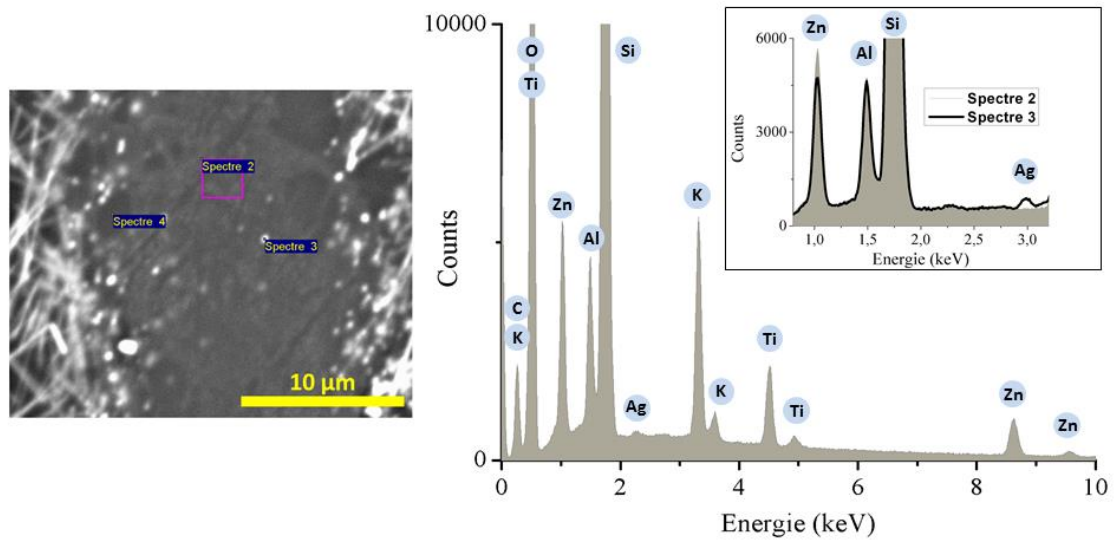


Figure IV.29. Analyse EDX de la ligne d'ablation (positions montrées sur l'image MEB à gauche, Spectre 2 tracé sur le graphique et agrandissement sur le pic de l'argent pour le Spectre 3 en encart)

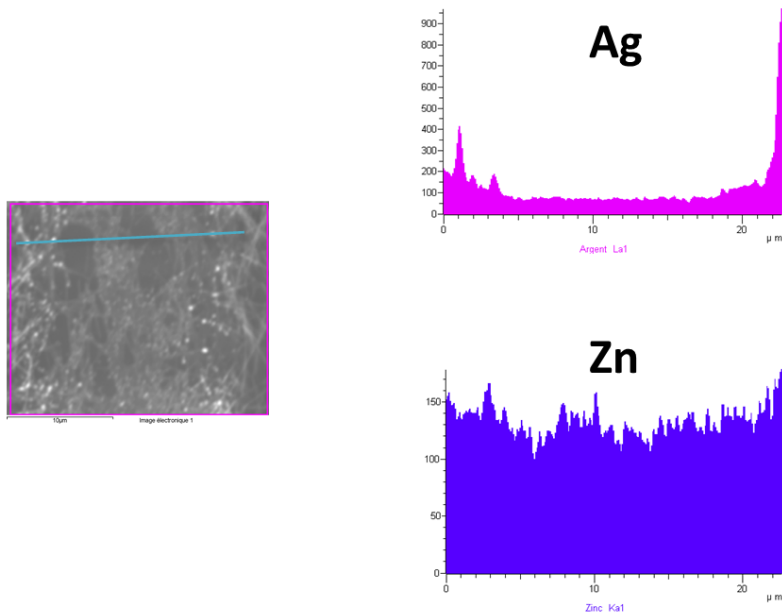


Figure IV.30. Analyse EDX des atomes d'argent et de zinc le long d'une ligne (représentée par le trait bleu sur l'image MEB à gauche)

IV. Les modules photovoltaïques organiques

Toutes ces mesures permettent d'affirmer que le rayonnement laser a ablaté la couche active ainsi qu'une grande partie des Ag NWs, tandis que le ZnO qui se trouvait entre les deux est toujours détectable. Cela résulte en une surface principalement constituée de particules de ZnO isolantes donc sans intérêt pour l'application attendue. Ce résultat était à craindre compte tenu de la valeur du seuil d'ablation du ZnO nettement supérieure à celle des Ag NWs. De ce fait, il est difficilement envisageable de pouvoir obtenir la structuration de l'empilement désirée pour la réalisation de modules OPV par ablation laser sans protection préalable des Ag NWs. C'est pourquoi un empilement sans cette couche interfaciale a été testé par la suite. Plusieurs essais avec des paramètres laser similaires ont été effectués sur l'empilement Ag NWs/P3HT:PCBM, toutefois aucun de ces essais n'a mené à des résultats satisfaisants.

La prochaine étape a alors consisté à réaliser le même type d'essais sur un substrat plastique, puisqu'il fait partie des objectifs finaux du projet ISOCEL.

IV.2.4.3. Ablation de couches déposées sur substrat PET

Conjointement avec les avancées du procédé de fabrication des cellules OPV, les premiers tests effectués sur PET ont directement impliqué des couches déposées sur grande surface avec des techniques adaptées et décrites dans la partie III.3.1. La couche d'interfaciale utilisée ici est donc le PFN à la place du ZnO (voir section III.3.2.2). L'empilement exposé dans cette section est devenu : Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM avec les deux premières couches formées par spray-coating et la couche active déposée au Doctor Blade. De plus l'aire des zones ablatées a été augmentée comme le démontrent les photographies d'échantillons sur la Figure IV.31. En effet la mise en contact de cellules adjacentes doit s'effectuer sur des zones mesurant au minimum 500 μm de large pour s'assurer d'un bon contact entre les électrodes [18]. De plus, une plus grande largeur ablatée autoriserait une mesure de la conductivité.

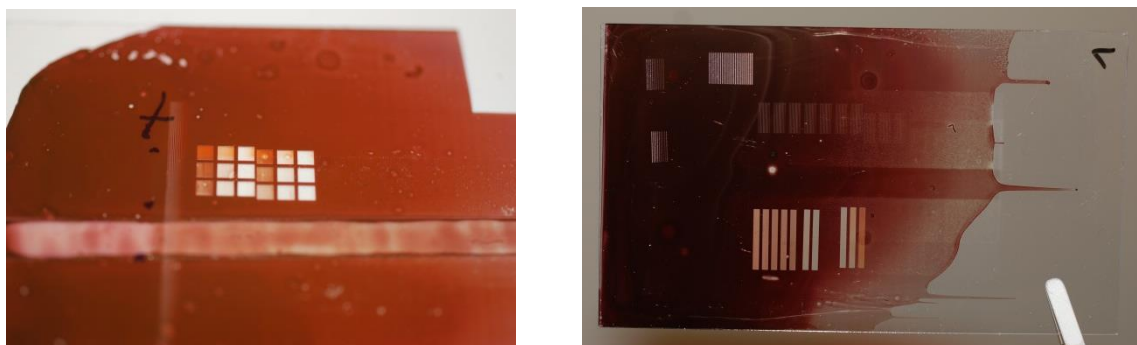


Figure IV.31. Photographies d'échantillons testés en ablation laser avec un empilement PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (aire des zones exposées : 2x2 mm² à gauche et 1x10 mm² à droite)

Seule la longueur d'onde à 515 nm a été utilisée dans cette série d'essais car elle a conduit à des lignes d'ablation plus propres que le laser UV à 343 nm lors des essais précédents. En plus des paramètres laser déjà cités, l'effet de la distance de décalage entre deux lignes d'ablation a été évalué. En effet le recouvrement doit être optimisé dans les deux dimensions du plan du substrat afin d'assurer une surface suffisamment uniforme et conductrice. Un exemple de résultat est visible sur la

IV. Les modules photovoltaïques organiques

Figure IV.32 qui comprend divers grossissements au microscope optique ainsi qu'une image 3D prise au profilomètre optique. Il semble qu'il reste toujours des lignes de matière dans les zones testées, dont l'espacement augmente avec l'énergie incidente. Plusieurs distances de décalage ont été essayées entre 4 et 20 μm mais sans succès et les différentes énergies ont encore une fois montré que la marge de manœuvre reste très limitée.

Les mesures de résistance surfacique par la technique des 4 pointes dans la zone ablatée ont montré qu'aucun échantillon ne présente de conductivité suffisante pour être mesurée. L'ablation laser a donc très probablement ablaté totalement les Ag NWs.

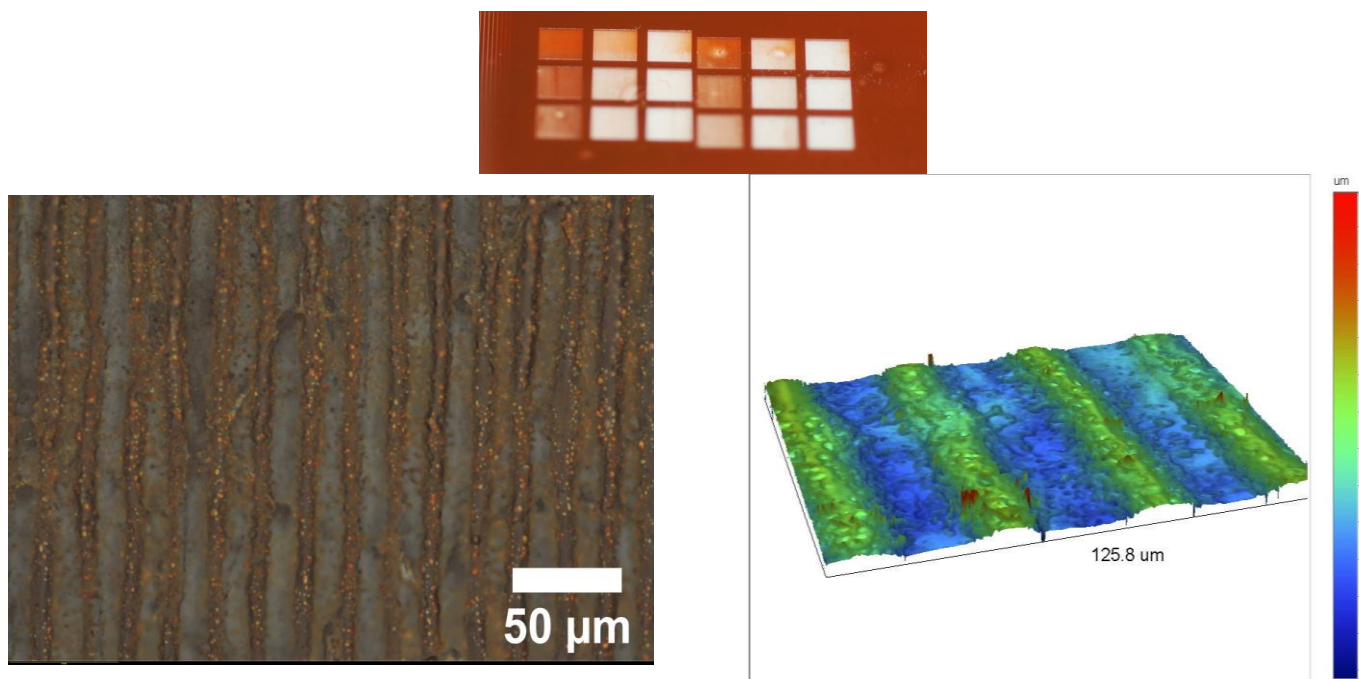


Figure IV.32. Images prises au microscope (gauche) et profilomètre optique (droite) de l'ablation laser d'un empilement Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (conditions laser : $\lambda = 515 \text{ nm}$, $E = 0,26 \mu\text{J}$, $v = 300 \text{ mm/s}$, décalage = 20 μm), photographie de l'échantillon au-dessus

Les essais d'ablation se sont arrêtés à ce stade car il semble que les Ag NWs soient très sensibles à l'ablation laser lorsqu'ils se trouvent en-dessous de couches à ablater quelle que soit leur nature. De plus la présence du substrat de PET implique une contrainte supplémentaire au niveau de la dissipation de la chaleur localement générée, moins importante qu'avec un substrat de verre qui est meilleur conducteur thermique, et qui nécessitera encore plus de précautions au niveau des conditions laser [35][36].

IV. Les modules photovoltaïques organiques

Tous ces essais réalisés ont fourni des informations intéressantes sur le comportement des couches présentes dans l'empilement des cellules OPV fabriquées pour le projet ISOCEL. La technique laser, très présente dans la production industrielle, peut s'appliquer à la fabrication de modules OPV à grande échelle. Néanmoins, la présence des Ag NWs est un handicap majeur à l'application de cette technologie en raison de leur seuil d'ablation trop faible par rapport aux autres couches de l'empilement. Afin de continuer dans cette voie il faudrait protéger cette couche. Cela semble être possible avec le graphène, qui serait capable de diffuser la chaleur induite en surface des Ag NWs avec une seule monocouche, comme cela a été mis en évidence dans les travaux de Das et al [37] (toutefois ces travaux ont été réalisés avec un laser nanoseconde, ce qui modifie le mécanisme d'ablation mis en jeu). Par ailleurs il semble que l'ablation laser d'empilements OPV sur Ag NWs soit déjà réalisée dans l'industrie cependant il n'existe aucune information disponible à ce sujet : Heliatek en a fait un de ses axes de recherche sans pour autant officiellement affirmer qu'ils y sont parvenus. L'issue de ce procédé étant trop incertaine dans le cadre de ces travaux de thèse, une autre approche a été menée afin de s'en affranchir.

IV.3. Fabrication de modules photovoltaïques organiques

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour la réalisation de modules OPV, selon les moyens à disposition mais aussi les contraintes imposées (pas de travail en atmosphère contrôlée d'azote, pas d'utilisation de pompage sous vide,...). Dans cette partie, deux scénarios différents qui évitent la gravure physique des couches par ablation laser vont être exposés : le premier s'appuiera sur le procédé de fabrication de cellules OPV développé au chapitre III, tandis que le second sera centré sur la technique de dépôt par slot-die coating. Ces deux procédés ont été planifiés cependant ils ne sont encore qu'au stade d'essai et seront directement réalisés sur des substrats de PET.

IV.3.1. Procédé basé sur la fabrication de cellules photovoltaïques organiques sur substrat souple

Dans la continuité des travaux de thèse et du projet ISOCEL, le procédé mis en place pour la fabrication de cellules OPV individuelles sur substrat souple va maintenant être valorisé en le transférant aux modules OPV.

IV.3.1.1. Méthode de fabrication des modules photovoltaïques organiques

Le procédé de fabrication des dispositifs OPV sur substrat souple développé au chapitre III comporte plusieurs éléments qui pourront être adaptés à la fabrication de modules. En effet la technique de dépôt par spray va permettre de déposer l'électrode transparente de Ag NWs directement sous forme de motifs, afin de bien séparer les futures cellules à relier. Ces motifs sont adaptables à l'environnement (dans la limite de résolution des masques fabriqués par xurographie, voir section III.3.1.3) et définiront la surface active des cellules. Concernant l'architecture du module, elle sera basée sur l'arrangement conventionnel montré en sur la Figure IV.14 (b) où les électrodes des cellules adjacentes sont mises en contact. Le verrou le plus important de toute cette procédure réside dans la prise de contact de cette électrode de Ag NWs.

De plus, dans le but de maximiser le facteur de forme géométrique GFF (défini par la relation (IV.1)) il est important de bien délimiter chaque zone correspondant aux couches de l'empilement OPV et ainsi limiter les pertes énergétiques. Il est également important de s'assurer de la bonne qualité du contact électrique entre les cellules du module. C'est pourquoi une étape supplémentaire de protection et renforcement des Ag NWs situés dans la zone d'interconnexion a été ajoutée avant le dépôt de la couche active P3HT:PCBM (voir Figure IV.33 ci-après). A cet effet, une couche d'argent de 80 nm est déposée par évaporation sur les Ag NWs de la zone d'interconnexion et permet de la protéger lors de l'étape de récupération du contact par gravure chimique du P3HT:PCBM (avec un coton-tige imbibé de chloroforme). L'empilement des dispositifs, comportant 4 cellules reliées en série, sera donc Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag, avec les conditions de dépôt optimales déduites de la section III.3.2.3 :

IV. Les modules photovoltaïques organiques

- Ag NWs (spray) : $T = 60^{\circ}\text{C}$, $f = 200 \text{ mHz}$, $d = 15 \text{ cm}$, $P = 1,5 \text{ bar}$, $N = 6 \text{ passages}$ (solvant : methanol)
Caractéristiques optoélectroniques de l'électrode de contrôle : $R_s = 14 \Omega$, $T(550 \text{ nm}) = 87\%$, $\sigma_{\text{DC}} / \sigma_{\text{op}} = 185$
- PFN (spray) : $T = 65^{\circ}\text{C}$, $f = 100 \text{ mHz}$, $d = 12 \text{ cm}$, $P = 1,5 \text{ bar}$, $N = 5 \text{ passages}$
- P3HT:PCBM (Doctor Blade) : $T = 60^{\circ}\text{C}$, $v = 20 \text{ mm/s}$, $h = 350 \mu\text{m}$
- MoO_3/Ag (évaporateur thermique) : 10/80 nm

L'ensemble du procédé est résumé sur la Figure IV.33, où l'aire active de chaque cellule correspond à la zone définie après le dépôt du PFN (rectangles verts). Le détail du recouvrement des contacts lors du dépôt de l'électrode supérieure est également montré sur la Figure IV.34. Une seule lame de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ comprenant 4 cellules en série est représentée, cependant les lames sont fabriquées par lot de 6 qui sont préparées sur le même grand substrat de $85 \times 50 \text{ mm}^2$ jusqu'à la découpe en lames individuelles avant l'évaporation des contacts supérieurs (voir section III.3.2.3).

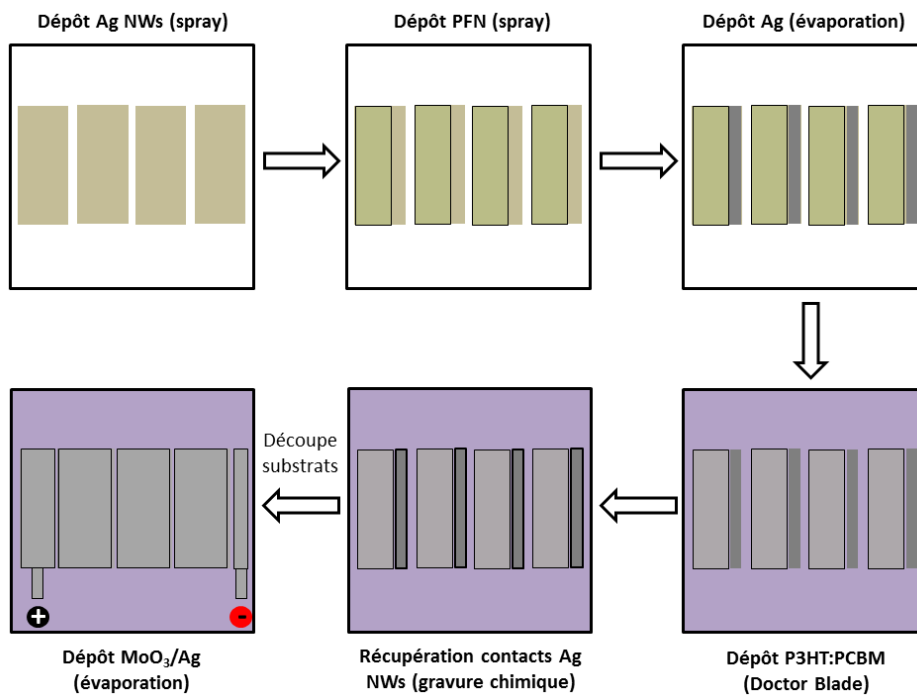


Figure IV.33. Schéma du procédé de fabrication de modules OPV de 4 cellules connectées en série, basé sur la fabrication de cellules OPV sur substrat souple développée au chapitre III (taille d'un substrat : $15 \times 15 \text{ mm}^2$)

IV. Les modules photovoltaïques organiques

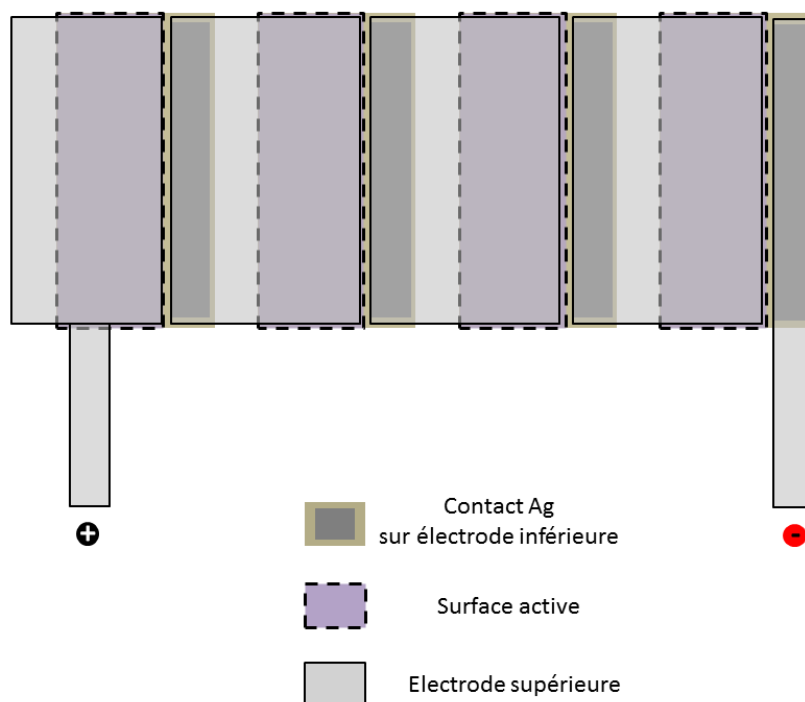


Figure IV.34. Schéma du recouvrement des contacts entre 4 cellules adjacentes connectées en série

La gravure chimique a été effectuée à travers le masque d'évaporation des contacts d'argent car cela permet une gravure sélective qui n'atteint pas les zones actives des cellules. On remarquera d'ailleurs qu'un masque est employé à chaque étape sauf pour celle de dépôt de la couche active, traduisant ce besoin de bien définir les zones occupées par chaque couche de l'empilement. De ce fait un des facteurs pouvant nuire au bon déroulement du procédé reste l'alignement successif de ces masques, étant donné que les dimensions des ouvertures sont de l'ordre de quelques millimètres au maximum et que tout est réalisé manuellement. Un module fini est visible sur la Figure IV.35. Le contact en métal qui se trouve de biais sur la gauche a été défini pour une simple raison de prise de contact au simulateur solaire lors de la caractérisation des modules.



Figure IV.35. Photographie d'un module OPV de 4 cellules connectées en série, réalisé à partir du procédé de fabrication de cellules OPV sur substrat souple développé au chapitre III (taille du substrat : 15 x 15 mm²)

IV.3.1.2. Caractérisation des modules photovoltaïques organiques

En préambule je précise que les modules présentés ici ont été fabriqués juste avant l'envoi du manuscrit. Des manipulations sont encore en cours afin d'améliorer les dispositifs. D'après les dimensions du module le GFF n'est que de 65%, notamment à cause des limites imposées par la découpe des masques d'évaporations. Néanmoins des optimisations peuvent encore être faites en modifiant la prise de contact qui laisserait une plus grande marge de manœuvre. Quant à la surface active du module elle va correspondre à celle d'une cellule individuelle qui est de 10 mm², multipliée par le nombre de cellules présentes, soit 3, d'où une surface totale de 30 mm². Un exemple de caractéristique de module fonctionnel est répertorié dans le Tableau IV.6 et sa caractéristique J-V associée est présentée sur la Figure IV.36.

Nom	R _s (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Module 1	1,42E+03	819	1,75	1,25	31,06	0,68

Tableau IV.6. Caractéristiques d'un module OPV de 3 cellules connectées en série, réalisé à partir du procédé de fabrication de cellules OPV sur substrat souple développé au chapitre III

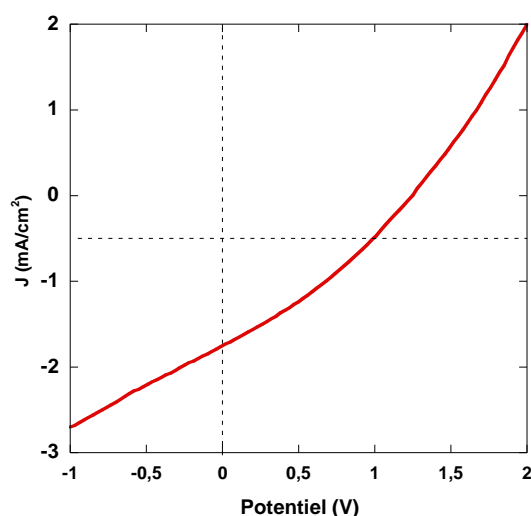


Figure IV.36. Courbe J-V sous éclairage d'un module OPV de 3 cellules connectées en série, réalisés à partir du procédé de fabrication de cellules OPV sur substrat souple développé au chapitre III

L'effet photovoltaïque a pu être atteint pour ce module, avec un rendement de conversion de 0,68 %. La tension en circuit ouvert V_{oc} est de 1,25 V, ce qui est proche de la somme des tensions individuelles de chaque cellule (≈0,45 V). Le courant de court-circuit est de 1,75 mA/cm², ce qui est en deçà des valeurs obtenues pour les cellules individuelles. Cependant, ce courant correspond à celui de la cellule la moins performante et étant donné qu'il s'agit d'une manipulation expérimentale préliminaire.

Cette architecture de module a montré qu'elle pouvait fonctionner, à partir de quelques arrangements réalisés sur le procédé de fabrication de cellules OPV sur substrat souple du chapitre

III. Les moyens utilisés, qui restent notamment limités en termes de dimensionnement des masques et donc de l'alignement des couches, se sont directement répercutés sur les performances photovoltaïques. Une telle architecture ne constitue qu'une preuve de concept, et reste éloignée des objectifs définis dans les parties précédentes à savoir la limitation du nombre d'étapes dans la fabrication ainsi que la tentative d'affranchissement des dépôts sous vide. Néanmoins cela permet de montrer la versatilité offerte par le dépôt par spray avec lequel toutes les architectures peuvent être explorées. Un autre procédé envisagé, plus réaliste du point de vue industriel, va le confronter.

IV.3.2. Procédé basé sur la technique de dépôt par slot-die coating

La technique du slot-die a été envisagée car elle permet de déposer la couche active à des endroits prédéfinis, contrairement au Doctor Blade. La méthode de fabrication qui va être présentée, basée sur les travaux de Hong et al [18], n'a pas pu être testée jusqu'à la fabrication d'un module OPV par manque de temps, cependant toutes les dispositions sont prises pour y arriver le moment venu.

La technique de dépôt par slot-die coating (voir section III.3.1.2) est utilisée pour imprimer des lignes séparées, entre lesquelles la couche de Ag NWs à protéger peut donc rester intacte. Elle va constituer le cœur du procédé de fabrication des modules OPV pour former la couche active, le dépôt des autres couches étant déjà bien maîtrisé et prêt à s'intégrer directement au procédé (conditions optimales de la section III.3.2.4). En reprenant le schéma (a) de la Figure IV.14 représentant l'empilement développé par Hong et al, l'architecture prévue avec les matériaux utilisés dans ce projet est montrée sur la Figure IV.37.

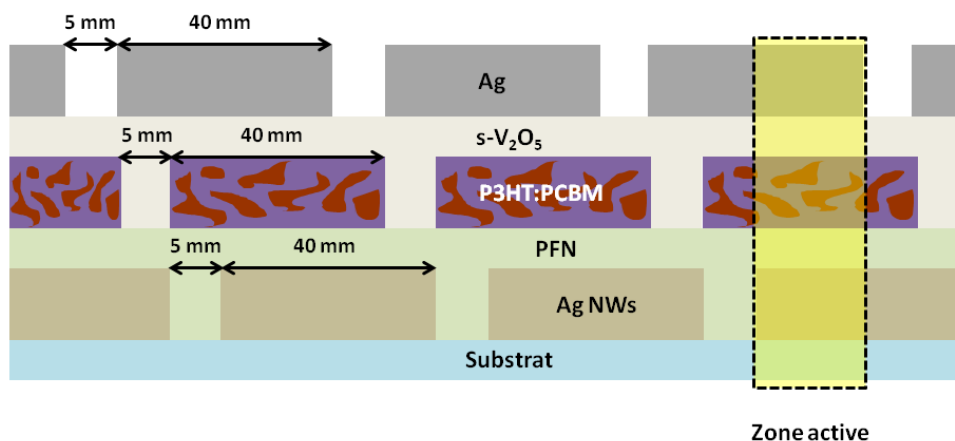


Figure IV.37. Architecture prévue pour la fabrication d'un module OPV employant la méthode de dépôt par slot-die coating pour la couche active de P3HT:PCBM

Comme mentionné dans la section IV.1.2.2, ce seront les couches interfaciales qui vont être mises en contact et plus les électrodes. D'après cette configuration, la couche interfaciale de PFN n'a plus besoin d'être déposée à travers un masque et laisse alors la possibilité d'être déposée en pleine plaque en utilisant d'autres techniques de dépôt telles que le Doctor Blade. Quant aux dimensions indiquées sur le schéma, elles proviennent de deux considérations différentes. D'une part, le

IV. Les modules photovoltaïques organiques

fabricant de l'appareil de slot-die disponible pour le projet ISOCEL ne peut fournir des masques dont l'espacement entre deux lignes est inférieur à 5 mm. D'autre part le montage de dépôt par spray possède ses propres limites de recouvrement de surface pour un film uniforme (45 x 30 mm², voir chapitre II, on prendra 40 mm de largeur par sécurité). En connaissant ces deux contraintes technologiques, le GFF peut être aisément calculé à partir de la formule (IV.1) et atteint alors 75% (il est de l'ordre de 90% dans la publication de Hong).

Cependant la fabrication de tels modules OPV n'a pas pu avoir lieu à cause d'un retard de livraison des masques pour l'appareil de slot-die, puis de défauts de fabrication constatés une fois que nous les avons reçus. Quelques essais de dépôt de couche active avec cette technique ont été menés afin d'observer les paramètres influents du montage, qui sont le débit de l'encre et la hauteur de la tête de slot-die. L'encre utilisée était un mélange P3HT:PCBM à hauteur de 20 mg/mL chacun dans l'ortho-dichlorobenzène (o-DCB), avec le cosolvant 1,8-octanedithiol (ODT) ajouté à une concentration de 1,6% en volume.

Grâce au travail effectué en amont sur les techniques de dépôt par voie liquide sur grande surface souple, le procédé de fabrication reste flexible et peut être adapté à tout type d'architecture qui tient compte des limitations imposées par les appareils utilisés.

Conclusion

La présentation des modules OPV a permis de cerner le verrou technologique principal lié à ces dispositifs : la connexion électrique de plusieurs cellules individuelles. Cet aspect sera sans cesse rappelé car il a constitué la motivation de toutes les expériences décrites dans ce chapitre.

L'ablation laser est très attractive car elle permet de réaliser des gravures de haute précision, seulement elle n'a pas le même impact sur tous les matériaux. Dans l'empilement Ag NWs/couche interfaciale/P3HT:PCBM à graver, deux problèmes se sont cumulés : le faible seuil d'ablation des Ag NWs qui les rend vulnérables, et le seuil d'ablation très proche de l'hétérojonction P3HT:PCBM ($0,05 \text{ J/cm}^2$ pour ces deux couches contre $0,1$ à $0,3 \text{ J/cm}^2$ pour les matériaux de couche interfaciale TiOx et ZnO). La gravure sélective des couches interfaciale et active sur l'électrode de Ag NWs s'est donc avérée impossible.

Puis une autre voie de fabrication de modules OPV a été empruntée, en se penchant sur une combinaison de techniques de dépôt (spray et évaporation à travers des masques) qui protège l'électrode de Ag NWs jusqu'au dépôt de l'électrode supérieure afin de les mettre en contact. Cette première méthode, mise en pratique, permet d'obtenir des modules OPV fonctionnels par la mise en série de 3 cellules individuelles. La tension en circuit ouvert obtenue est proche de la somme des tensions des cellules individuelles ($1,25 \text{ V}$), ce qui constitue un résultat prometteur. Le rendement reste faible ($0,68 \%$) mais pourra être amélioré en améliorant les interconnexions entre les cellules et en minimisant les pertes en courant.

Enfin une deuxième méthode, inspirée par des travaux récents et utilisant notamment la technique de dépôt par slot-die coating, a été présentée mais sans résultats expérimentaux. Plus simple à industrialiser et donc dans l'esprit du projet ISOCEL, l'architecture proposée est réalisable, toutefois nous ne disposons pas de tous les éléments pour y arriver. Néanmoins tout le savoir-faire développé dans les chapitres II et III a été mis à contribution dans ce qui a pu être produit au cours de ce dernier chapitre, et les perspectives du projet à court terme se baseront également sur ces procédés qui sont maintenant bien maîtrisés.

Références

- [1] RTE, "Panorama des énergies renouvelables 2015," 2015.
- [2] F. C. Krebs, T. Tromholt, and M. Jørgensen, "Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing," *Nanoscale*, vol. 2, no. 6, pp. 873–86, Jun. 2010.
- [3] D. Angmo, T. R. Andersen, J. J. Bentzen, M. Helgesen, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, J. E. Carlé, E. Bundgaard, and F. C. Krebs, "Roll-to-Roll Printed Silver Nanowire Semitransparent Electrodes for Fully Ambient Solution-Processed Tandem Polymer Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 28, pp. 4539–4547, 2015.
- [4] B. P. Jelle, "Building Integrated Photovoltaics : A Concise Description of the Current State of the Art and Possible Research Pathways," *Energies*, vol. 9, no. 21, pp. 1–30, 2016.
- [5] J. Czolk, A. Puetz, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, and A. Colmann, "Inverted semi-transparent polymer solar cells with transparency color rendering indices approaching 100," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 386–390, 2013.
- [6] A. J. Medford, M. R. Lilliedal, M. Jørgensen, D. Aarø, H. Pakalski, J. Fyenbo, and F. C. Krebs, "Grid-connected polymer solar panels: initial considerations of cost, lifetime, and practicality," *Opt. Express*, vol. 18 Suppl 3, no. May, pp. A272–A285, 2010.
- [7] F. C. Krebs, N. Espinosa, M. Hösel, R. R. Søndergaard, and M. Jørgensen, "25th anniversary article: Rise to power - OPV-based solar parks," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 29–39, 2014.
- [8] C. J. M. Emmott, D. Moia, P. Sandwell, N. Ekins-Daukes, M. Hösel, L. Lukoschek, C. Amarasinghe, F. C. Krebs, and J. Nelson, "In-situ, long-term operational stability of organic photovoltaics for off-grid applications in Africa," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 149, pp. 284–293, 2016.
- [9] N. Espinosa, M. Hösel, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Large scale deployment of polymer solar cells on land, on sea and in the air," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 3, p. 855, 2014.
- [10] C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, and A. Meyer, "Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 5, pp. 379–384, 2007.
- [11] X. Xiao, K. Lee, and S. R. Forrest, "Scalability of multi-junction organic solar cells for large area organic solar modules," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 21, p. 213301, 2015.
- [12] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, and A. Labouret, "Flexible, conjugated polymer-fullerene-based bulk-heterojunction solar cells: Basics, encapsulation, and integration," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 12, pp. 3224–3233, 2005.
- [13] P. Kubis, N. Li, and T. Stubhan, "Patterning of organic photovoltaic modules by ultrafast laser," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 23, pp. 238–246, 2013.
- [14] F. Guo, P. Kubis, T. Przybilla, E. Spiecker, A. Hollmann, S. Langner, K. Forberich, and C. J. Brabec, "Nanowire Interconnects for Printed Semitransparent Organic Photovoltaic Modules," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1401779, pp. 1–9, 2015.
- [15] Y. H. Tak, C. N. Kim, M. S. Kim, K. B. Kim, M. H. Lee, and S. T. Kim, "Novel patterning method using Nd:YAG and Nd:YVO4 lasers for organic light emitting diodes," *Synth. Met.*, vol. 138, no. 3, pp. 497–500, 2003.
- [16] F. C. Krebs, J. Fyenbo, and M. Jørgensen, "Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 41, p. 8994, 2010.
- [17] J. Lee, H. Back, J. Kong, D. W. Park, and K. Lee, "New series connection method for bulk-heterojunction polymer solar cell modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 208–211, 2012.
- [18] S. Hong, H. Kang, G. Kim, S. Lee, S. Kim, J.-H. Lee, J. Lee, M. Yi, J. Kim, H. Back, J.-R. Kim, and K. Lee, "A series connection architecture for large-area organic photovoltaic modules with a

IV. Les modules photovoltaïques organiques

- 7.5% module efficiency," *Nat Commun*, vol. 7, pp. 1–6, 2016.
- [19] F. Machui, M. Hösel, N. Li, G. D. Spyropoulos, T. Ameri, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, A. Scheel, D. Gaiser, K. Kreul, D. Lenssen, M. Legros, N. Lemaitre, M. Vilkmann, M. Välimäki, S. Nordman, C. J. Brabec, and F. C. Krebs, "Cost analysis of roll-to-roll fabricated ITO free single and tandem organic solar modules based on data from manufacture," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 2792–2802, 2014.
- [20] T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, no. 4736, pp. 493–494, 1960.
- [21] M. S. J. Hashmi, *Comprehensive materials processing*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [22] J. Bonse, "Materialbearbeitung von Halbleitern und Nitridkeramiken mit ultrakurzen Laserpulsen," 2001.
- [23] A. Schoonderbeek, "Laser Processing of Thin Films for Photovoltaic Applications," *J. Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 5, no. 3, pp. 248–255, Dec. 2010.
- [24] A. Umemoto and S. Kidoguchi, "Method of fabricating integrated thin film solar cells," 6 168 9682001.
- [25] G. Bradshaw and A. J. Hughes, "Etching methods for indium oxide/tin oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 33, no. 2, pp. 5–8, 1976.
- [26] M. J. Liu, "Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes," *Opt. Lett.*, vol. 7, no. 5, pp. 196–198, 1982.
- [27] T. Pothoven, "Laser patterning of silver nanowire," *Inf. Disp. Mag.*, vol. 28, no. 9, 2012.
- [28] H. C. Chuang and W. F. Lee, "Parametric optimization of Nd:YVO₄ laser for straight scribing on silver nanowire based conductive thin films by Taguchi method," *Opt. Laser Technol.*, vol. 57, pp. 149–153, 2014.
- [29] S. J. Henley, M. Cann, I. Jurewicz, A. Dalton, and D. Milne, "Laser patterning of transparent conductive metal nanowire coatings: simulation and experiment," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 946–52, Jan. 2014.
- [30] L. Wipliez, L. Lebrun, R. Kling, P. Fortunier, and L. Fries, "Ultrafast laser ablation of transparent conductive silver nanowire thin film on polyethylene terephthalate substrate," *J. Laser Appl.*, vol. 28, no. 2, p. 022205, 2016.
- [31] Oxford Instruments, "INCA Energy Operator Manual," 2006.
- [32] D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, and D. Bellet, "Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance," *Nanoscale*, vol. 6, no. 22, pp. 13535–13543, 2014.
- [33] S. Karim, M. E. Toimil-Molares, A. G. Balogh, W. Ensinger, T. W. Cornelius, E. U. Khan, and R. Neumann, "Morphological evolution of Au nanowires controlled by Rayleigh instability," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 24, pp. 5954–5959, 2006.
- [34] N. Shakti, "Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film," *Appl. Phys. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 19–28, 2010.
- [35] S. Xiao, S. A. Fernandes, and A. Ostendorf, "Selective patterning of ITO on flexible PET Substrate by 1064nm picosecond Laser," *Phys. Procedia*, vol. 12, no. PART 2, pp. 125–132, 2011.
- [36] L. Gallais, E. Bergeret, B. Wang, M. Guerin, and E. Bènevent, "Ultrafast laser ablation of metal films on flexible substrates," *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 1, pp. 177–188, Aug. 2014.
- [37] S. R. Das, Q. Nian, M. Saei, J. Shengyu, D. Back, P. Kumar, D. B. Janes, M. A. Alam, and G. J. Cheng, "Single Layer Graphene as a Barrier Layer for Intense UV Laser Induced Damages for Silver Nanowire Network," *ACS Nano*, vol. 9, no. 11, pp. 11121–11133, 2015.

Conclusion générale

Les nombreux avantages du photovoltaïque organique (OPV) comparés aux générations de technologies photovoltaïques plus anciennes lui garantissent un avenir très prometteur. En effet la possibilité d'imprimer des panneaux photovoltaïques sur tous types de substrats, y compris du plastique souple (i.e. un substrat léger et flexible, comme le PET), sous forme de couches minces devrait réduire les coûts de production de ces panneaux. De tels panneaux flexibles pourront être adaptés à divers types d'applications : systèmes portables, architecture urbaine, mais aussi à terme l'alimentation d'un réseau électrique classique. Toutefois le domaine de l'OPV est relativement récent et nécessite encore d'intenses recherches avant de s'établir en tant que source de puissance électrique fiable. Trois défis majeurs restent à accomplir afin de rendre cette technologie compétitive face aux panneaux silicium et aux technologies couches minces inorganiques : le coût de production, la performance des panneaux et leur durée de vie. Les matériaux utilisés ainsi que leurs techniques de dépôt y prennent une part très importante. L'encapsulation des panneaux augmentera également leur durée de vie en les protégeant de l'humidité ambiante et de certaines longueurs d'onde préjudiciables aux matériaux (notamment les rayonnements UV).

C'est dans ce cadre que le projet ISOCEL s'inscrit, avec la volonté de fabriquer des modules qui prennent en compte certaines problématiques actuelles du domaine OPV d'une part (solvants non toxiques, remplacement du matériau de l'électrode transparente), et la nécessité de protéger ces modules pour en assurer la stabilité dans le temps d'autre part. Dans l'empilement d'un module OPV, qui comprend plusieurs couches organiques superposées entre deux électrodes (dont une doit rester transparente pour laisser passer les photons), nous nous sommes intéressés à l'électrode transparente.

Les travaux de thèse ont porté sur la fabrication de modules OPV sur substrat souple, en remplaçant l'électrode transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par des nanofils d'argent (Ag NWs). Les aspects technologiques ont été plus particulièrement étudiés, avec le développement d'une procédure de fabrication par étapes successives.

Les électrodes transparentes pour le photovoltaïque organique

Le besoin de modifier l'électrode transparente d'ITO provient de plusieurs facteurs qui la rendent incompatible avec l'OPV. Premièrement l'ITO contient de l'indium, qui est un métal peu abondant et dont la majorité des ressources se trouve en Chine. L'électrode d'ITO se trouve dans tous les écrans LCD produits depuis les années 1980 et face à la demande grandissante de ces écrans à la fin des années 1990, les prix ont rapidement augmenté. Cette situation géoéconomique n'a fait que se dégrader depuis, et les coûts de production des films d'ITO par pulvérisation cathodique, qui sont déjà assez élevés au départ, en ont été directement impactés. Deuxièmement les films d'ITO sont cassants sur substrat souple : leur conductivité diminue sous l'effet d'une contrainte mécanique, ce qui limite grandement leurs applications sur les substrats souples. Tous ces arguments ont poussé à la recherche d'alternatives à l'ITO, dont certaines sont déposables par voie liquide. Parmi les matériaux qui présentent le plus d'aspects favorables en voie liquide, on retrouve les polymères

Conclusion générale

conducteurs, les nanostructures à base de carbone (nanotubes et graphène) et les nanostructures métalliques (nanofils). Les nanofils métalliques, en particulier les nanofils d'argent (Ag NWs), ont attiré l'attention en raison de leurs nombreux avantages. En effet leur rapport conductivité-transmittance est très proche de l'ITO, et ils possèdent une grande résistance mécanique sur substrat souple. Au niveau de leur synthèse quelques progrès restent à faire, néanmoins le coût de production à grande échelle semble raisonnable. De plus, il est possible de les déposer par plusieurs techniques en voie liquide sur grande surface (spray-coating, slot-die coating).

Il n'existe pas encore de « couche miracle » pour remplacer l'ITO, et une combinaison (composite et/ou empilement) de plusieurs de ces alternatives semble assez probable afin d'associer leurs avantages respectifs tout en compensant leurs lacunes. Un exemple concret d'application d'électrode transparente flexible est le premier téléphone portable comportant du graphène dans l'écran, qui lui permet d'être porté comme un bracelet (voir photo ci-dessous, source : www.independent.co.uk). Les premiers appareils devraient être commercialisés à la fin de l'année 2016, avec un écran en noir et blanc dans un premier temps.



Fabrication d'une électrode transparente de nanofils d'argent

Afin de mettre en forme l'électrode transparente de Ag NWs des futures cellules OPV, la technique de dépôt par spray-coating a été retenue. Compatible avec la fabrication sur grandes surfaces, cette technique permet de former des motifs à travers des masques par voie liquide. Un montage fait sur-mesure au laboratoire a été employé, en gardant le minimum de paramètres à régler pour un système simplifié. Grâce à une étude préliminaire sur des substrats de verre, le réglage des paramètres du montage ainsi que de la dispersion de Ag NWs a pu être effectué pour l'adapter aux substrats de PET par la suite. La transition vers ces substrats souples et fins de PET a nécessité certains ajustements car la manipulation et le maintien de ces surfaces ne sont pas aussi évidents qu'avec le verre. Une fois les conditions de dépôt optimisées, le seuil de percolation des Ag NWs a été recherché afin de trouver le meilleur compromis entre conductivité et transmittance pour un minimum de matière déposée. En effet une conductivité spécifique est attendue pour les applications OPV (résistance surfacique $R_{\square} < 20 \Omega/\square$) tandis que la transmittance doit rester maximale pour laisser passer les photons vers la couche absorbante de l'empilement OPV. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus : une résistance surfacique d'environ $10\text{-}15 \Omega/\square$ a été atteinte pour plus de 85% de transmittance à la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$, correspondant à une figure de mérite $\sigma_{DC}/\sigma_{op} > 200$ (les films d'ITO de référence sur substrat de verre affichent les valeurs suivantes : $R_{\square} = 10 \Omega/\square$, $T(550 \text{ nm}) = 94\%$ et $\sigma_{DC}/\sigma_{op} = 600$). De plus cette résistance est restée

constante après 1000 cycles de déformation de l'électrode à un rayon de courbure de 7 mm, alors que celle de l'ITO sur PET est passée de 51 à 197 Ω/\square . En revanche, le principal défaut de ces couches reste leur rugosité en surface (RMS = 20 nm) qui est bien plus élevée que l'ITO (RMS < 5 nm)

Les cellules photovoltaïques organiques

Les électrodes de Ag NWs ont ensuite été intégrées à des dispositifs OPV. Tout comme pour l'optimisation du dépôt des Ag NWs, des substrats de verre ont été utilisés dans un premier temps. Puis un procédé de fabrication sur grande surface souple a été développé, afin d'être adapté par la suite à la fabrication des modules OPV. Chaque couche de l'empilement OPV a ainsi pu être déposée à l'air, par voie liquide avec une technique recouvrant de grandes surfaces, sur des substrats de PET (excepté l'électrode supérieure d'argent qui était toujours évaporée sous vide). Les performances des cellules sur substrat flexible sont tout à fait encourageantes avec un rendement de conversion de 2,26% en moyenne obtenu pour la structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/MoO₃/Ag et 1,20 % en moyenne avec tous les dépôts effectués par voie humide (sauf l'électrode supérieure) (structure PET/Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM (Doctor Blade)/s-V₂O₅/Ag). Ces performances sont supérieures à celles obtenues sur des substrats PET/ITO. De plus le procédé de fabrication développé ici comporte plusieurs aspects pratiques et économiques par rapport à la procédure classique utilisée au laboratoire : les techniques de dépôt minimisent les quantités de matière à employer (notamment le Doctor Blade) et évitent les manipulations en boîte à gants.

Les modules photovoltaïques organiques

La fabrication de modules OPV constitue l'étape ultime de ces travaux de thèse, et certains verrous technologiques ont dû être pris en compte dès le début. En effet les modules consistent à une connexion en série et/ou en parallèle de plusieurs cellules individuelles (la mise en série étant prioritaire car elle génère une tension plus élevée, adaptée au fonctionnement d'appareils électriques). Or cette connexion en série s'effectue par la mise contact de l'électrode inférieure d'une cellule à l'électrode supérieure de la cellule adjacente (ou inversement), ce qui implique que l'électrode inférieure doit être accessible lors du dépôt de la contre-électrode. Cela représente un véritable défi technologique car la couche centrale de l'empilement OPV, à savoir la couche active, doit alors être structurée pour permettre l'interconnexion. Pour ce faire, plusieurs scénarios ont été envisagés.

La puissance d'un rayonnement laser est capable de graver des couches minces de manière précise, cependant l'empilement de plusieurs couches peut s'avérer plus problématique surtout si une gravure sélective est attendue. Dans notre cas l'empilement verre/Ag NWs/couche interfaciale/P3HT:PCBM a été testé afin de rechercher des conditions permettant d'ablater sélectivement la combinaison couche interfaciale/P3HT:PCBM tout en gardant le contact des Ag NWs intact. Aucune condition aux longueurs d'onde $\lambda = 343$ nm et $\lambda = 515$ nm n'a mené à des résultats satisfaisants, notamment à cause du seuil d'ablation trop faible des Ag NWs. Ce dernier est de 0,05 J/cm², qui correspond aussi à celui du P3HT:PCBM tandis que les couches interfaciales ZnO et TiOx nécessitent des densités d'énergie de l'ordre de 0,1 à 0,3 J/cm² à ces longueurs d'onde. Puis d'autres essais ont été menés sur des empilements Ag NWs/PFN/P3HT:PCBM déposés sur PET, sans plus de succès.

Conclusion générale

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers d'autres moyens de structuration. Une première voie, plutôt utilisée en tant que preuve de concept car non réaliste à l'échelle industrielle, s'est basée sur le procédé de fabrication développé dans le chapitre précédent. Les premières performances obtenues sont très encourageantes avec un module fonctionnel de 3 cellules mises en série. La tension mesurée est de 1,25 V, ce qui correspond à la somme des tensions des cellules individuelles. Le rendement de 0,68 % pourra être amélioré en minimisant les pertes en courant et les interconnexions entre les cellules.. Puis une deuxième voie a été mise en place, sans avoir pu réaliser de modules par manque de temps. En se reposant sur la technique de dépôt par slot-die coating, la couche active peut être structurée directement lors de sa formation et évite ainsi une étape supplémentaire après dépôt. Plus en phase avec les pratiques industrielles, ce procédé mérite d'être développé.

Perspectives

Sur la base des résultats obtenus lors de ces travaux, plusieurs perspectives se dessinent.

Concernant l'électrode de Ag NWs développée, elle est intégrable à des dispositifs OPV. Cependant ce matériau est relativement récent et tout comme les autres couches présentes dans l'empilement OPV, il possède une stabilité qu'il est bon de connaître si l'on souhaite l'intégrer sur le long terme. De ce fait il serait intéressant d'étudier la durée de vie de cellules OPV comprenant des Ag NWs en comparaison avec la référence d'ITO, ce qui se fait encore trop rarement dans la littérature (résistance à l'humidité et la température, au rayonnement solaire).

De plus le montage de dépôt par spray mis au point au laboratoire reste relativement sommaire. Une optimisation plus poussée des paramètres de jet du pistolet de pulvérisation couplée à la concentration de la dispersion de Ag NWs est toujours possible, pour approcher le seuil de percolation du film de Ag NWs avec le minimum de matière tout en minimisant la rugosité en surface. L'adaptabilité de cette technique est également à retenir : les motifs réalisables sont illimités.

Quant à la fabrication des cellules OPV, quelques éléments restent inachevés. Les premiers essais avec un polymère donneur à bande interdite intermédiaire (PCDTBT) devraient être reconduits, ainsi qu'avec un autre polymère à faible bande interdite comme le PTB7. Ces matériaux mènent à des performances photovoltaïques bien supérieures au P3HT et sont un bon moyen de prouver l'efficacité des Ag NWs dans un empilement OPV. Dans le cadre du projet ISOCEL, les travaux menés conjointement avec Laurie Parrenin (LCPO) pourront être mis à profit en utilisant l'encre de couche active qu'elle a développée dans le procédé de fabrication décrit dans ce mémoire. Par ailleurs, ce procédé a été effectué sur de grandes surfaces, cependant les surfaces actives des cellules sont restées identiques à celles réalisées sur petits substrats de verre (10 mm²). Il serait intéressant d'augmenter cette surface active afin d'évaluer les possibles changements sur les performances. L'électrode supérieure reste la seule étape qui n'est pas réalisée par voie liquide, des dépôts par sérigraphie ou jet d'encre sont également à considérer. Enfin la résistance mécanique de l'électrode de Ag NWs a été démontrée, mais uniquement sur l'électrode seule et pas lorsqu'elle est incorporée dans une cellule OPV.

Tous les progrès issus des suggestions qui viennent d'être faites sont bien évidemment à intégrer dans le procédé de fabrication des modules OPV. Le premier point important de ce procédé réside dans l'optimisation du dépôt de la couche active par slot-die coating. Une fois ce dépôt maîtrisé, des modules peuvent être fabriqués selon la configuration prévue et leur optimisation interviendra par la suite (au niveau de l'architecture, des matériaux etc.).

Annexe

**Données bibliographiques sur les électrodes
transparentes de nanofils d'argent**

Fournisseur de Ag NWs	Autre(s) composé(s) dans l'électrode	Technique de dépôt des Ag NWs	T(%) à 550 nm	R _s (Ω/□)	Figure de mérite	Commentaires	Référence
Seashell		Filtration par membrane	85	13	171		[1]
Synthèse polyol		Bar-coating	80	8	200		[2]
Seashell		Filtration par membrane	85	10	223	Dépôt sur un support en PDMS avec motifs pouvant être transférés sur PET	[3]
Synthèse polyol		Spray-coating	85	7	318		[4]
Blue Nano		Filtration par membrane	85	50	45	Mesures faites sur un composite Ag NWs/membrane en ester de cellulose	[5]
Synthèse polyol		Dépôt de gouttes	80	30	53	Substrat plié après dépôt pour améliorer les performances du film	[6]
Seashell		Bar-coating	85	13	171	Vapeurs de HCl et couche de vernis à ongles utilisés après dépôt	[7]
Seashell		Spray-coating	90	50	70		[8]
Seashell		Spray-coating	85	33	67	Suite des travaux de Madaria [3]	[9]
Synthèse polyol		Stratification	84	6,2	334	Suspension agitée pour former des bulles mises entre 2 lames de verres qui sont ensuite pressées	[10]
Synthèse polyol		Spray électrostatique	92,1	20	224	Substrats en polycarbonate	[11]
Synthèse polyol		Dépôt de gouttes / Bar-coating	83	19	102	Recuit avec lumière pulsée à haute intensité	[12]
Synthèse polyol		Filtration par membrane	90	10	348		[13]
Blue Nano		Dip-coating	89	10,2	308	2 longueurs de Ag NWs comparées : les plus longs sont meilleurs	[14]
Seashell		Spray-coating	90	50	70		[15]
Synthèse polyol		Spray-coating	80	35	46	Substrats en PDMS	[16]
Synthèse polyol		Spray-coating	80	10	160	Exposition à une lampe halogène pour la soudure plasmonique des Ag NWs	[17]

Seashell	ITO (nanoparticules)	Spin-coating	85	11	202	Incorporation d'une matrice de nanoparticules d'ITO	[18]
Seashell		Filtration par membrane	83	10	193	Plusieurs dimensions de Ag NWs comparées	[19]
Seashell	ZnO (nanoparticules)	Spray-coating	73	16	69	Dépôt par spray à travers un four	[20]
		Spin-coating	65	8	98	Films traités par rayonnement laser afin d'améliorer la connectivité des Ag NWs	[21]
Synthèse polyol		Filtration par membrane	89	9	349		[22]
Synthèse polyol	Graphène	Dip-coating	86	80	30	Substrats en polyuréthane à base d'eau	[23]
		Filtration par membrane	74	35	33	Substrats en PDMS, 2 diamètres de Ag NWs comparés, effet du "haze" sur la figure de mérite analysé	[24]
Synthèse polyol		Bar-coating	91	13	300	Traitement plasma des films, divers types de substrats testés	[25]
Synthèse polyol	Liant + surfactant	Bar-coating	83	30	64	Mesures de l'effet "haze"	[26]
Seashell	ZnO (nanopyramides)	Spray-coating	86	30	80	Mesures de l'effet "haze", incorporation de nanopyramides de ZnO	[27]
Synthèse polyol		Spray-coating	94	12,4	484	Lavages successifs des Ag NWs après synthèse étudiés	[28]
Seashell		Spin-coating	85	8,1	275	Pressage des Ag NWs, couche de ZnO ajoutée pour améliorer les propriétés de l'électrode	[29]
Blue Nano	Acide + polymère	Spray-coating	89	16	196	Ajout de polydopamine et d'acide alginique en solution pour former un composite avec les Ag NWs	[30]
Synthèse polyol	PANI	Bar-coating	83	25	77	Dépôt des Ag NWs sur une couche de PANI, pressage de l'empilement	[31]
Synthèse hydrothermale	PVA	Spin-coating	87	0,75	3485	Film de Ag NWs pressé sur une surface de PVA, formation d'un composite	[32]
Synthèse polyol	Te NWs	Langmuir-Blodgett	74	2,7	430	Utilisation de Te NWs, leurs dimensions définissant celles du réseau de Ag NWs	[33]
Blue Nano		Bar-coating	91	14	279	Pressage + chauffage après dépôt, impact évalué sur la rugosité en surface	[34]
Seashell		Spin-coating	90	9,5	367	Influence du recuit étudiée	[35]

Synthèse polyol	Résine transparente	Spin-coating	90	10	348	Pressage des Ag NWs puis dépôt de la résine	[36]
Nanopyxis		Impression par gravure	80	30	53		[37]
Synthèse polyol		Spin-coating	86,7	18	142	Film de Ag NWs pressé sur une surface de PVP, formation d'un composite	[38]
Synthèse polyol		Bar-coating	99	130	288		[39]
Nanopyxis		Spray-coating	93	20	255	Recuit à haute température en atmosphère inerte	[40]
Blue Nano		Spin-coating	85,6	13,2	177	Couche de TiOx déposée par-dessus afin d'améliorer la stabilité de l'électrode	[41]
Sigma-Aldrich		Doctor Blade	86,7	9,3	274	Transfert des Ag NWs sur PET adhésif, impression de motifs possible via un traitement UV	[42]
Seashell		Spin-coating	89,2	2,9	1105	Effet du recuit sur le diamètre des Ag NWs : plus ce dernier est élevé et plus la température augmente	[43]
N&B Company		Spray électrostatique	93	28	182	Un champ électrique charge les gouttes de Ag NWs qui vont ensuite se souder au film déjà formé sur le substrat	[44]
Blue Nano		Spray-coating	80,9	16,1	105	Exposition des films à humidité + température (85% RH + 85°C pendant 30 min.)	[45]
Synthèse polyol	Fe3O4 (nanoparticules)	Impression magnétique	65	2,5	314	Un réseau de Ag NWs est fabriqué sur un masque magnétique (les nanoparticules de Fe3O4 servent à orienter les fibres de Ag NWs le long des lignes du masque)	[46]
Blue Nano		Roll-to-roll	91	5	781	Soudure plasmonique des Ag NWs par rayonnement laser	[47]
Seashell		Impression jet d'encre	50	10	46		[48]
Synthèse polyol		Spray-coating	73	19	58	Substrats en polycarbonate	[49]
		Langmuir-Schaefer	89	8	393	Technique permettant l'orientation des Ag NWs	
Seashell		Filtration par membrane	90	26	134	Compression latérale du film en flottement dans un bain d'eau après filtration	[50]

Sigma-Aldrich		Etirement du ménisque	81	5	339	Cette technique permet d'aligner les Ag NWs	[51]
Sigma-Aldrich	Oxyde de graphène	Spray à ultrasons	<i>68,1</i>	<i>4,7</i>	189		[52]
Blue Nano	Oxyde de zinc dopé à l'indium (IZO)	Impression par gravure	<i>91</i>	<i>9,3</i>	420		[53]
			90	10,9	320		
Nanopyxis	PEDOT:PSS	Spray à air + transfert sur PDMS	<i>89,2</i>	<i>20,5</i>	156	Rugosité des films diminuée après transfert sur PDMS	[54]
			92,3	16	288		

Tableau 1.a. Données provenant des publications portant sur l'élaboration et l'étude d'électrodes de Ag NWs (cases grisées avec valeurs marquées en italique : substrat en verre)

Fournisseur de Ag NWs	Autre(s) composé(s) dans l'électrode	Technique de dépôt des Ag NWs	T(%) à 550 nm	R _s (Ω/□)	Figure de mérite	Couche active	PCE (%) côté Ag NWs	PCE (%) côté ITO	Référence
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Dépôt de gouttes	86	16	150	CuPc/PTCBI	0,38	0,42	[55]
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Stratification (sur un film de PEDOT)	88,2	-		P3HT:PCBM	2,5	-	[56]
Synthèse polyol		Stratification (sur la couche active)	80	20	80	CuPc/C60	0,63	1,1 (100 nm Ag au lieu des Ag NWs)	[57]
Seashell	ZnO (nanoparticules)	Filtration par membrane d'esters de cellulose	75	4,2	290	P3HT:PCBM	2,4	2,4	[58]
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Stratification (sur un film de PEDOT)	83	17	114	P3HT:PCBM	3,8	3,4	[59]
			86	12	201		4,2	4,2	
Cambrios	PEDOT:PSS	Doctor Blade	90	9	387	P3HT:PCBM	2,5	3,2	[60]
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Air spray-coating + pressage	80	30,8	52	polymère:PCBM	2,5		[61]
							2,8	5,8	
Synthèse polyol	Polyméthacrylate	Dépôt de gouttes et transfert	80 (sur PMA)	10 (sur PMA)	160	P3HT:PCBM	3,28 (sur PMA)	3,34	[62]
Cambrios	TiOx ou PEDOT:PSS	Spin-coating	95	29	250	P3HT:PCBM	3,45	3,52	[63]
Synthèse polyol		Dépôt de gouttes (+ chauffage, pressage)	80	9	177	P3HT:PCBM	1,98	2,27	[64]
Cambrios	ZnO (nanoparticules)	Spin-coating	82	15	120	P3HT:PCBM	4,2	-	[65]
			88	15	190		3,8	-	
Cambrios	ZnO (intrinsèque ou dopé)	Doctor Blade	78	7	204	P3HT:PCBM	2,68	2,87	[66]
Synthèse polyol		Pinceau manuel	87,6	38,7	71	P3HT:PCBM	3,23	3,34	[67]
Seashell	V2O5 ou PEDOT:PSS	Dépôt de gouttes	85	8,5	262	P3HT:PCBM	2,3	2,35 (Al au lieu des Ag)	[68]

								NWs)	
Seashell	PEDOT:PSS	Spray-coating (atomiseur effervescent)	85	11	202	P3HT:PCBM			[69]
			78	9	158		0,25		
Blue Nano	TiO2 et ITO (nanoparticules)	Spin-coating / Spray-coating	87	30	87	PBDTT-DPP:PCBM	3,82 (côté Ag NWs)	4,02 (côté ITO)	[70]
Blue Nano		Dip-coating	81	25	68	C60 + ZnPc	2,3	2,5	[71]
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Pinceau manuel	80,5	14	118	P3HT:PCBM	3,2	3,6	[72]
Cambrios		Spray-coating	85	7	318	P3HT:PCBM	2,1	2,6 (100 nm Ag au lieu des Ag NWs)	[73]
Synthèse polyol		Spray-coating	81	13	131	PCDTBT:PCBM	5,9	6	[74]
Nanopyxis	PEDOT:PSS	Spray-coating	68	16	55	P3HT:PCBM	2,65	3,2	[75]
Blue Nano	ZnO (nanoparticules)	Spray-coating	91	14	279	PBDTTPD:PCBM	4,3 (côté Ag NWs)	5 (côté ITO)	[76]
		Spray électro-hydrodynamique	80	20	80	PBDTTT-C:PCBM	3,76	-	[77]
Cambrios		Spin-coating	92	13	341	PTB7-F20:PC 71 BM	5	4,5	[78]
Cambrios		Doctor Blade (inférieure) / Spray-coating (supérieure)	83	7	276	Si-PCPDTBT:P3HT:PCBM	3,3	3,5	[79]
				< 10			2,2	2,2	
Blue Nano	ITO (nanoparticules)	Spin-coating	89	30	105	Tandem	6,1 (côté Ag NWs)	7,3 (côté ITO)	[80]
Synthèse polyol		Pinceau manuel	82	14	129	P3HT:PCBM	2,06	2,82	[81]
Synthèse polyol	PEDOT:PSS	Slot-die coating	90	15	232	P3HT:PCBM	1,84	2,3	[82]
Cambrios		Spray-coating	82	10	181	P3HT:PCBM	1,75 (côté Ag NWs)	2,26 (côté ITO)	[83]

Cambrios		Doctor Blade	88	9	317	pDPP5T-2:PCBM	2,87	2,84	[84]
Blue Nano	PVP	Spray-coating	82	11,6	156	petites molécules (p-i-n)	4,01	5,72	[85]
Cambrios		Spin-coating	83	6	322	P3HT:PCBM	2,9	-	[86]
							2,3	2 (côté PEDOT)	
Cambrios		Spin-coating	92	13	341	PTB7:PCBM	7,2	7,35	[87]
			-	-			7,57	7,88	
Sigma-Aldrich		Bar-coating	92	5	886	PTB7:PCBM	4,47	4,62	[88]
Nanopyxis		Spin-coating	82	16	113	PBDTTT-C:PCBM	3,07	> 3,07	[89]
Cambrios		Spray-coating		5		P3HT:PCBM	2,5	-	[90]
Blue Nano		Bar-coating	90	22	158	P3HT:PCBM	2,44	-	[91]
Blue Nano		Spray-coating	87,4	10	271	petites molécules (p-i-n)	1,23	-	[92]
Blue Nano		Impression jet d'encre	86	45	53	P3HT:PCBM	2,71	-	[93]
Synthèse polyol		Bar-coating	84	16	129	P3HT:PCBM	4,47	3,63	[94]
						PTB7:PCBM	7,58	7,12	
Kechuang		Dip-coating	90	11,4	306	P3HT:PCBM	2,94	-	[95]
Synthèse polyol		Spray-coating	95	20	363	P3HT:PCBM	1,81	2,32	[96]
Evaporés et structurés		Substrate Conformal Imprint Lithography	80	12	133	P3HT:PCBM	2,82	3,45	[97]
Nanopyxis		Spin coating	90	19	183	PTB7:PCBM	6,13	8,22	[98]
Synthèse polyol		Spray à ultrasons	80	13	123	P3HT:PCBM	2,5	2,9	[99]
Nanopyxis		Roll-to-roll (sérigraphie rotative)	84	15	138	P3HT:PCBM	2,4	1,93 (Flextrode)	[100]
Synthèse		Dip-coating	92	35	127	P3HT:PCBM	3,28	2,95	[101]

polyol		Spray-coating	87	40	65		2,83		
Nanopyxis		Impression par capillarité	96,7	19,5	571	PTB7-Th:PCBM + DPE	8	5,79	[102]
Synthèse polyol		Dépôt de gouttes/Chauffage/Pressage	94,4 / 91 / 92,8	17 / 39 / 43	379 / 100 / 115	P3HT:PCBM	3,2	3,1	[103]
Nanopyxis		Horizontal-dip-coating	82	5,5	329	PCDTBT:PCBM	2 (côté Ag NWs)	2,2 (côté ITO)	[104]
Synthèse polyol		Bar-coating	94	30	200	P3HT:PCBM	2,69	2,93	[105]
Cambrios		Spin-coating	88	13	220	P3HT:PCBM	3,53	3,16	[106]

Tableau 1.b. Données provenant des publications portant sur des dispositifs OPV intégrant une électrode de Ag NWs (cases grisées avec valeurs marquées en italique : substrat en verre, matériaux de couche active marqués en gras : empilement de type direct)

Références :

- [1] S. De, T. Higgins, and P. Lyons, "Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1767–1774, 2009.
- [2] L. Hu, H. Kim, J. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2955–2963, 2010.
- [3] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, "Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique," *Nano Res.*, vol. 3, no. 8, pp. 564–573, Jul. 2010.
- [4] Y. C. Lu and K. S. Chou, "Tailoring of silver wires and their performance as transparent conductive coatings.," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 21, p. 215707, May 2010.
- [5] Y. Wang, T. Feng, K. Wang, M. Qian, Y. Chen, and Z. Sun, "A Facile Method for Preparing Transparent, Conductive, and Paper-Like Silver Nanowire Films," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–5, 2011.
- [6] T. Tokuno, M. Nogi, and K. Suganuma, "Properties of Silver Nanowire Transparent Electrodes Fabricated by Coating Method," *2011 11th IEEE Int. Conf. Nanotechnol.*, pp. 93–96, 2011.
- [7] C.-H. Liu and X. Yu, "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 75, Jan. 2011.
- [8] V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard, and J. N. Coleman, "Spray deposition of highly transparent, low-resistance networks of silver nanowires over large areas.," *Small*, vol. 7, no. 18, pp. 2621–8, Sep. 2011.
- [9] A. R. Madaria, A. Kumar, and C. Zhou, "Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 24, p. 245201, 2011.
- [10] T. Tokuno, M. Nogi, J. Jiu, T. Sugahara, and K. Suganuma, "Transparent electrodes fabricated via the self-assembly of silver nanowires using a bubble template.," *Langmuir*, vol. 28, no. 25, pp. 9298–302, Jun. 2012.
- [11] T. Kim, A. Canlier, G. H. Kim, J. Choi, M. Park, and S. M. Han, "Electrostatic spray deposition of highly transparent silver nanowire electrode on flexible substrate.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 3, pp. 788–94, Feb. 2013.

- [12] J. Jiu, M. Nogi, T. Sugahara, T. Tokuno, T. Araki, N. Komoda, K. Suganuma, H. Uchida, and K. Shinozaki, "Strongly adhesive and flexible transparent silver nanowire conductive films fabricated with a high-intensity pulsed light technique," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 44, p. 23561, 2012.
- [13] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li, and B. J. Wiley, "The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films," *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 1996–2004, Mar. 2012.
- [14] S. B. Sepulveda-Mora and S. G. Cloutier, "Figures of Merit for High-Performance Transparent Electrodes Using Dip-Coated Silver Nanowire Networks," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [15] V. Scardaci, R. Coull, and J. N. Coleman, "Spray deposition of Silver Nanowire transparent conductive networks," *2012 12th IEEE Int. Conf. Nanotechnol.*, pp. 1–3, Aug. 2012.
- [16] T. Akter and W. S. Kim, "Reversibly stretchable transparent conductive coatings of spray-deposited silver nanowires.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 1855–9, Apr. 2012.
- [17] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. Greyson Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee, and M. L. Brongersma, "Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 241–9, Mar. 2012.
- [18] C.-H. Chung, T.-B. Song, B. Bob, R. Zhu, and Y. Yang, "Solution-processed flexible transparent conductors composed of silver nanowire networks embedded in indium tin oxide nanoparticle matrices," *Nano Res.*, vol. 5, no. 11, pp. 805–814, Oct. 2012.
- [19] S. Sorel, P. E. Lyons, S. De, J. C. Dickerson, and J. N. Coleman, "The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 18, p. 185201, May 2012.
- [20] G. Giusti, D. Langley, C. Jiménez, E. Puyoo, A. Muthukumar, E. Appert, V. Consonni, and D. Bellet, "Fabrication of Transparent Conductive Thin Film Electrodes Based on Ag Nanowire on Transparent Substrates Using the Spray Method for Photovoltaic Applications," *MRS Proc.*, vol. 1439, pp. 51–56, May 2012.
- [21] J. a. Spechler and C. B. Arnold, "Direct-write pulsed laser processed silver nanowire networks for transparent conducting electrodes," *Appl. Phys. A*, vol. 108, no. 1, pp. 25–28, May 2012.
- [22] J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel.," *Nanoscale*, vol. 4, no. 20, pp. 6408–14, 2012.
- [23] H.-W. Tien, S.-T. Hsiao, W.-H. Liao, Y.-H. Yu, F.-C. Lin, Y.-S. Wang, S.-M. Li, and C.-C. M. Ma, "Using self-assembly to prepare a graphene-silver nanowire hybrid film that is transparent and electrically conductive," *Carbon N. Y.*, vol. 58, pp. 198–207, Jul. 2013.

- [24] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday, and L. Hu, "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films," *Nano Res.*, vol. 6, no. 7, pp. 461–468, May 2013.
- [25] S. Zhu, Y. Gao, B. Hu, J. Li, J. Su, Z. Fan, and J. Zhou, "Transferable self-welding silver nanowire network as high performance transparent flexible electrode," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 33, p. 335202, Aug. 2013.
- [26] A. B. V. Kiran Kumar, C. wan Bae, L. Piao, and S.-H. Kim, "Silver nanowire based flexible electrodes with improved properties: High conductivity, transparency, adhesion and low haze," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 8, pp. 2944–2949, Aug. 2013.
- [27] S. Mehra, M. G. Christoforo, P. Peumans, and A. Salleo, "Solution processed zinc oxide nanopyramid/silver nanowire transparent network films with highly tunable light scattering properties.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, pp. 4400–3, May 2013.
- [28] J. Lee, I. Lee, T.-S. Kim, and J.-Y. Lee, "Efficient welding of silver nanowire networks without post-processing," *Small*, vol. 9, no. 17, pp. 2887–94, Sep. 2013.
- [29] D. S. Ghosh, T. L. Chen, V. Mkhitarian, N. Formica, and V. Pruneri, "Solution processed metallic nanowire based transparent electrode capped with a multifunctional layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 22, pp. 1–5, 2013.
- [30] Y. Jin, D. Deng, Y. Cheng, L. Kong, and F. Xiao, "Annealing-free and strongly adhesive silver nanowire networks with long-term reliability by introduction of a nonconductive and biocompatible polymer binder.," *Nanoscale*, vol. 6, no. 9, pp. 4812–8, May 2014.
- [31] a. B. V. K. Kumar, J. Jiang, C. W. Bae, D. M. Seo, L. Piao, and S.-H. Kim, "Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 52–57, Sep. 2014.
- [32] X. He, R. He, A. Liu, X. Chen, Z. Zhao, S. Feng, N. Chen, and M. Zhang, "A highly conductive, flexible, transparent composite electrode based on the lamination of silver nanowires and polyvinyl alcohol," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 9737–9745, Aug. 2014.
- [33] J. Liu, J. Wang, and Z. Wang, "Manipulating Nanowire Assembly for Flexible Transparent Electrodes," *Angew. Chemie*, vol. 126, pp. 13695–13700, 2014.
- [34] H. Hosseinzadeh Khaligh and I. A. Goldthorpe, "Hot-rolling nanowire transparent electrodes for surface roughness minimization," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 310, 2014.
- [35] D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, and D. Bellet, "Metallic nanowire networks: effects of thermal annealing on electrical resistance," *Nanoscale*, vol. 6, no. 22, pp. 13535–13543, 2014.

- [36] Y. Jiang, J. Xi, Z. Wu, H. Dong, Z. Zhao, B. Jiao, and X. Hou, "Highly Transparent, Conductive, Flexible Resin Films Embedded with Silver Nanowires," *Langmuir*, vol. 31, pp. 4950–4957, 2015.
- [37] J. D. Park, S. Lim, and H. Kim, "Patterned silver nanowires using the gravure printing process for flexible applications," *Thin Solid Films*, vol. 586, pp. 70–75, 2015.
- [38] S. H. Lee, S. Lim, and H. Kim, "Smooth-surface silver nanowire electrode with high conductivity and transparency on functional layer coated flexible film," *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 403–407, 2015.
- [39] B. Li, S. Ye, I. E. Stewart, S. Alvarez, and B. J. Wiley, "Synthesis and Purification of Silver Nanowires To Make Conducting Films with a Transmittance of 99%," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 6722–6726, 2015.
- [40] J. S. Oh, J. S. Oh, J. H. Shin, G. Y. Yeom, and K. N. Kim, "Nano-Welding of Ag Nanowires Using Rapid Thermal Annealing for Transparent Conductive Films," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. xx, pp. 8647–8651, 2015.
- [41] T.-B. Song, Y. S. Rim, F. Liu, B. Bob, S. Ye, Y.-T. Hsieh, and Y. Yang, "Highly Robust Silver Nanowire Network for Transparent Electrode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 24601–24607, Oct. 2015.
- [42] H. Jang, D. Kim, H. Tak, J. Nam, and T. Kim, "Ultra-mechanically stable and transparent conductive electrodes using transferred grid of Ag nanowires on flexible substrate," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 1, pp. 24–30, 2016.
- [43] M. Lagrange, D. P. Langley, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, and D. Bellet, "Optimization of silver nanowire-based transparent electrodes: effects of density, size and thermal annealing," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 17410–17423, 2015.
- [44] B. Seong, I. Chae, H. Lee, V. D. Nguyen, and D. Byun, "Spontaneous self-welding of silver nanowire networks.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 12, pp. 7629–33, 2015.
- [45] N. Weiß, L. Müller-Meskamp, F. Selzer, L. Bormann, A. Eychmüller, K. Leo, and N. Gaponik, "Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 25, pp. 19659–19665, 2015.
- [46] T. Ahn, H. Kim, J. Lee, and D. Choi, "A facile patterning of silver nanowires using a magnetic printing method," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 34, p. 345301, 2015.
- [47] Q. Nian, M. Saei, Y. Xu, G. Sabyasachi, B. Deng, and Y. P. Chen, "Crystalline Nanojoining Silver Nanowire Percolated Networks on Flexible Substrate," *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 10018–10031, 2015.

- [48] D. J. Finn, M. Lotya, and J. N. Coleman, "Inkjet Printing of Silver Nanowire Networks.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 9254–9261, 2015.
- [49] D. Lopez-Diaz, C. Merino, and M. Velázquez, "Modulating the Optoelectronic Properties of Silver Nanowires Films: Effect of Capping Agent and Deposition Technique," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 11, pp. 7622–7633, 2015.
- [50] J. B. Pyo, S. Kim, H. Park, A. Kim, C. M. Koo, J. Lee, G. Son, S. Lee, and J. Hyuk, "Floating compression of Ag nanowire networks for effective strain release of stretchable transparent electrodes," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 16434–16441, 2015.
- [51] Y. Ko, S. K. Song, N. H. Kim, and S. T. Chang, "Highly Transparent and Stretchable Conductors Based on a Directional Arrangement of Silver Nanowires by a Microliter-Scale Solution Process," *Langmuir*, vol. 32, no. 1, pp. 366–373, 2016.
- [52] Y. C. G. Kwan, Q. L. Le, and C. H. A. Huan, "Time to failure modeling of silver nanowire transparent conducting electrodes and effects of a reduced graphene oxide over layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 102–108, 2016.
- [53] W. J. Scheideler, J. Smith, I. Deckman, S. Chung, A. C. Arias, and V. Subramanian, "A Robust, Gravure-Printed, Silver Nanowire / Metal Oxide Hybrid Electrode for High-Throughput Patterned Transparent Conductors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 3248–3255, 2016.
- [54] J.-Y. Lee, D. Shin, and J. Park, "Fabrication of Silver Nanowire-Based Stretchable Electrodes Using Spray Coating," *Thin Solid Films*, vol. 608, pp. 34–43, 2016.
- [55] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, "Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes.," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 689–92, Feb. 2008.
- [56] W. Gaynor, J.-Y. Lee, and P. Peumans, "Fully solution-processed inverted polymer solar cells with laminated nanowire electrodes.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 30–4, Jan. 2010.
- [57] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, "Semitransparent organic photovoltaic cells with laminated top electrode.," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1276–9, Apr. 2010.
- [58] F. S. F. Morgenstern, D. Kabra, S. Massip, T. J. K. Brenner, P. E. Lyons, J. N. Coleman, and R. H. Friend, "Ag-nanowire films coated with ZnO nanoparticles as a transparent electrode for solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 18, p. 183307, 2011.
- [59] W. Gaynor, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, and P. Peumans, "Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 26, pp. 2905–10, Jul. 2011.

- [60] J. Krantz, M. Richter, S. Spallek, E. Spiecker, and C. J. Brabec, "Solution-Processed Metallic Nanowire Electrodes as Indium Tin Oxide Replacement for Thin-Film Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 4784–4787, Dec. 2011.
- [61] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4075–84, Oct. 2011.
- [62] Z. Yu, L. Li, Q. Zhang, W. Hu, and Q. Pei, "Silver nanowire-polymer composite electrodes for efficient polymer solar cells.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 38, pp. 4453–7, Oct. 2011.
- [63] D.-S. Leem, A. Edwards, M. Faist, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. C. de Mello, "Efficient organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes.," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 38, pp. 4371–5, Oct. 2011.
- [64] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, and Y. Aso, "Fabrication of Silver Nanowire Transparent Electrodes at Room Temperature," *Nano Res.*, vol. 4, no. 12, 2011.
- [65] J. Ajuria, I. Ugarte, W. Cambarau, I. Etxebarria, R. Tena-Zaera, and R. Pacios, "Insights on the working principles of flexible and efficient ITO-free organic solar cells based on solution processed Ag nanowire electrodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, pp. 148–152, Jul. 2012.
- [66] T. Stubhan, J. Krantz, N. Li, F. Guo, I. Litzov, M. Steidl, M. Richter, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "High fill factor polymer solar cells comprising a transparent, low temperature solution processed doped metal oxide/metal nanowire composite electrode," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 248–251, Dec. 2012.
- [67] J.-W. Lim, D.-Y. Cho, S.-I. Na, and H.-K. Kim, "Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 348–354, Dec. 2012.
- [68] M. Reinhard, R. Eckstein, A. Slobodskyy, U. Lemmer, and A. Colmann, "Solution-processed polymer–silver nanowire top electrodes for inverted semi-transparent solar cells," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 273–277, Jan. 2013.
- [69] D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung, and S. S. Kim, "Annealing-free, flexible silver nanowire-polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 3, pp. 977–83, Feb. 2013.
- [70] C. Chen, L. Dou, R. Zhu, C. Chung, T. Song, Y. B. Zheng, and C. E. T. Al, "Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7185–7190, 2012.
- [71] C. Sachse, L. Müller-Meskamp, L. Bormann, Y. H. Kim, F. Lehnert, A. Philipp, B. Beyer, and K. Leo, "Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells," *Org. Electron.*, vol. 14, no. 1, pp. 143–148, Jan. 2013.

- [72] J. Lee, H. Shin, Y. Noh, S. Na, and H. Kim, "Brush painting of transparent PEDOT / Ag nanowire / PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 114, pp. 15–23, 2013.
- [73] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker, and C. J. Brabec, "Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT:PCBM-Based Organic Solar Cell Devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1711–1717, Apr. 2013.
- [74] J. Jin, J. Lee, S. Jeong, S. Yang, J.-H. Ko, H.-G. Im, S.-W. Baek, J.-Y. Lee, and B.-S. Bae, "High-performance hybrid plastic films: a robust electrode platform for thin-film optoelectronics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, p. 1811, 2013.
- [75] Y.-J. Noh, S.-S. Kim, T.-W. Kim, and S.-I. Na, "Cost-effective ITO-free organic solar cells with silver nanowire–PEDOT:PSS composite electrodes via a one-step spray deposition method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 226–230, Jan. 2014.
- [76] Z. M. Beiley, M. G. Christoforo, P. Gratia, A. R. Bowring, P. Eberspacher, G. Y. Margulis, C. Cabanetos, P. M. Beaujuge, A. Salleo, and M. D. McGehee, "Semi-transparent polymer solar cells with excellent sub-bandgap transmission for third generation photovoltaics_Supporting info," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 48, pp. 7020–6, Dec. 2013.
- [77] S.-E. Park, S. Kim, D.-Y. Lee, E. Kim, and J. Hwang, "Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible organic solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 45, p. 14286, 2013.
- [78] M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D.-H. Kim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J. H. Park, and J.-W. Kang, "Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 34, pp. 4177–4184, Sep. 2013.
- [79] F. Guo, X. Zhu, K. Forberich, J. Krantz, T. Stubhan, M. Salinas, M. Halik, S. Spallek, B. Butz, E. Spiecker, T. Ameri, N. Li, P. Kubis, D. M. Guldi, G. J. Matt, and C. J. Brabec, "ITO-Free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors_Supporting Info," *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 1062–1067, Aug. 2013.
- [80] C.-C. Chen, L. Dou, J. Gao, W.-H. Chang, G. Li, and Y. Yang, "High-performance semi-transparent polymer solar cells possessing tandem structures," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 2714–2720, 2013.
- [81] S. Kang, Y. Noh, S. Na, and H. Kim, "Brush-painted flexible organic solar cells using highly transparent and flexible Ag nanowire network electrodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 152–157, 2014.
- [82] Y.-S. Kim, M.-H. Chang, E.-J. Lee, D.-W. Ihm, and J.-Y. Kim, "Improved electrical conductivity of PEDOT-based electrode films hybridized with silver nanowires," *Synth. Met.*, vol. 195, pp. 69–74, Sep. 2014.

- [83] Y.-J. Kang, D.-G. Kim, J.-K. Kim, W.-Y. Jin, and J.-W. Kang, "Progress towards fully spray-coated semitransparent inverted organic solar cells with a silver nanowire electrode," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 10, pp. 2173–2177, Oct. 2014.
- [84] F. Guo, P. Kubis, T. Stubhan, N. Li, D. Baran, T. Przybilla, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec, "Fully Solution-Processing Route toward Highly Transparent Polymer Solar Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 18251–7, Oct. 2014.
- [85] F. Selzer, N. Weiß, L. Bormann, C. Sachse, N. Gaponik, L. Müller-Meskamp, A. Eychmüller, and K. Leo, "Highly conductive silver nanowire networks by organic matrix assisted low-temperature fusing," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 12, pp. 3818–3824, Sep. 2014.
- [86] J. H. Yim, S. Joe, C. Pang, K. M. Lee, H. Jeong, J.-Y. Park, Y. H. Ahn, J. C. de Mello, and S. Lee, "Fully solution-processed semitransparent organic solar cells with a silver nanowire cathode and a conducting polymer anode," *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2857–63, Mar. 2014.
- [87] M. Song, J. H. Park, C. S. Kim, D.-H. Kim, Y.-C. Kang, S.-H. Jin, W.-Y. Jin, and J.-W. Kang, "Highly flexible and transparent conducting silver nanowire/ZnO composite film for organic solar cells," *Nano Res.*, vol. 7, no. 9, pp. 1370–1379, Jul. 2014.
- [88] S. J. Lee, Y.-H. Kim, J. K. Kim, H. Baik, J. H. Park, J. Lee, J. Nam, J. H. Park, T.-W. Lee, G.-R. Yi, and J. H. Cho, "A roll-to-roll Welding Process for Planarized Silver Nanowire Electrodes," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 11828–11834, 2014.
- [89] S. Nam, M. Song, D.-H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J.-D. Kwon, S.-G. Park, K.-S. Nam, Y. Jeong, S.-H. Kwon, Y. C. Park, S.-H. Jin, J.-W. Kang, S. Jo, and C. S. Kim, "Ultrasoother, extremely deformable and shape recoverable Ag nanowire embedded transparent electrode," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4788, 2014.
- [90] J. Krantz, K. Forberich, P. Kubis, F. Machui, J. Min, T. Stubhan, and C. J. Brabec, "Printing high performance reflective electrodes for organic solar cells," *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 334–339, 2015.
- [91] Y. Jin, L. Li, Y. Cheng, L. Kong, Q. Pei, and F. Xiao, "Cohesively Enhanced Conductivity and Adhesion of Flexible Silver Nanowire Networks by Biocompatible Polymer Sol-Gel Transition," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 1581–1587, 2015.
- [92] F. Selzer, N. Weiß, D. Kneppel, L. Bormann, C. Sachse, N. Gaponik, A. Eychmüller, and L. Müller-meskamp, "A spray-coating process for highly conductive silver nanowire networks as the transparent top-electrode for small molecule organic photovoltaics," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 2777–2783, 2015.
- [93] H. Lu, J. Lin, N. Wu, S. Nie, Q. Luo, C.-Q. Ma, and Z. Cui, "Inkjet printed silver nanowire network as top electrode for semi-transparent organic photovoltaic devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 093302, 2015.
- [94] B.-Y. Wang, T.-H. Yoo, J. W. Lim, B.-I. Sang, D.-S. Lim, W. K. Choi, D. K. Hwang, and Y.-J. Oh, "Enhanced Light Scattering and Trapping Effect of Ag Nanowire Mesh Electrode for High Efficient Flexible Organic Solar Cell_Supporting Info," *Small*, vol. 11, no. 16, pp. 1905–1911, 2015.

- [95] S. Duan, Q. Niu, J. Wei, J. He, Y. Yin, and Y. Zhang, "Water-bath assisted convective assembly of aligned silver nanowire films for transparent electrodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 8106–8112, 2015.
- [96] L. José Andrés, M. Fe Menéndez, D. Gómez, A. Luisa Martínez, N. Bristow, J. Paul Kettle, A. Menéndez, and B. Ruiz, "Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes: proof of concept in organic solar cells," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 26, p. 265201, 2015.
- [97] J. van de Groep, D. Gupta, M. a. Verschuuren, M. M. Wienk, R. a. J. Janssen, and A. Polman, "Large-area soft-imprinted nanowire networks as light trapping transparent conductors," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 11414, 2015.
- [98] J. H. Seo, H.-D. Um, A. Shukla, I. Hwang, J. Park, Y.-C. Kang, C. S. Kim, M. Song, and K. Seo, "Low-temperature solution-processed flexible organic solar cells with PFN/AgNWs cathode," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 122–129, 2015.
- [99] T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia, and J. M. Buriak, "Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12663–71, 2013.
- [100] D. Angmo, T. R. Andersen, J. J. Bentzen, M. Helgesen, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, J. E. Carlé, E. Bundgaard, and F. C. Krebs, "Roll-to-Roll Printed Silver Nanowire Semitransparent Electrodes for Fully Ambient Solution-Processed Tandem Polymer Solar Cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 28, pp. 4539–4547, 2015.
- [101] D. Pu, W. Zhou, Y. Li, J. Chen, J. Chen, H. Zhang, B. Mi, L. Wang, and Y. Ma, "Order-enhanced silver nanowire networks fabricated by two-step dip-coating as polymer solar cell electrodes," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 122, pp. 100725–100729, 2015.
- [102] S. Kang, T. Kim, S. Cho, Y. Lee, A. Choe, B. Walker, S.-J. Ko, J. Y. Kim, and H. Ko, "Capillary Printing of Highly Aligned Silver Nanowire Transparent Electrodes for High-Performance Optoelectronic Devices," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 7933–7942, 2015.
- [103] M. Nogi, M. Karakawa, N. Komoda, H. Yagyu, and T. T. Nge, "Transparent Conductive Nanofiber Paper for Foldable Solar Cells," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015.
- [104] B. Park, I.-G. Bae, and Y. H. Huh, "Aligned silver nanowire-based transparent electrodes for engineering polarisation-selective optoelectronics," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. January, p. 19485, 2016.
- [105] J.-Y. Kim, E.-J. Lee, Y.-H. Kim, D. K. Hwang, and W.-K. Choi, "Synthesis and optoelectronic characteristics of 20-nm-diameter silver nanowires for highly transparent electrode films," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 14, pp. 11702–11710, 2016.
- [106] M. Chalh, S. Vedraïne, B. Lucas, and B. Ratier, "Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells

electrode," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, pp. 34–41, 2016.