HAL
open science

Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires

Élodie Destouesse

To cite this version:

Élodie Destouesse. Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires. Electronique. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0085 . tel-01424194

HAL Id: tel-01424194

https://theses.hal.science/tel-01424194v1

Submitted on 2 Jan 2017

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'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : Électronique

Par Élodie DESTOUESSE

Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires

Sous la direction de : Guillaume WANTZ et Sylvain CHAMBON

Soutenue le 24 juin 2016

Membres du jury :

M. POULIN, Philippe	Directeur de recherches au C.N.R.S	Président
Mme LUTSEN, Laurence	Directrice de recherches à l'IMEC	Rapporteur
M. Bouclé, Johann	Maître de conférences à l'université de Limoges	Rapporteur
M. BLANCHARD, Philippe	Directeur de recherches au C.N.R.S	Examinateur
Mme COURTEL Stéphanie	Docteur ingénieur à ARMOR	Invitée

Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires

Résumé : Les cellules solaires organiques ont longtemps été qualifiées de cellules solaires « polymères ». Cette appellation découle du fait que la couche active de telles cellules solaires a majoritairement été réalisée avec un polymère donneur d'électrons. L'utilisation d'un polymère au sein de la couche active a permis d'envisager la production de cellules solaires organiques par voie liquide avec des procédés d'impression à grande vitesse. Il existe cependant un autre type de matériau donneur d'électrons : les petites molécules. Ces dernières déposées par évaporation thermique permettent d'obtenir des cellules à haut rendement. A cause de leur faible propriété filmogène, les petites molécules n'ont cependant pas été envisagées pour un procédé d'impression industrielle. Or, en 2012 plusieurs petites molécules déposables par voie liquide font leur apparition et permettent d'obtenir des rendements suffisamment élevés à l'échelle laboratoire, pour envisager leur à l'échelle industrielle. Ces travaux de thèse ont été conduits en collaboration avec ARMOR, une entreprise visant à commercialiser les cellules solaires organiques, dans le but d'évaluer le potentiel d'industrialisation des petites molécules donneuses d'électrons. Le p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a été choisi pour cette étude. Il a été montré qu'il était possible d'atteindre des rendements de 2% avec ce matériau à l'air, avec des solvants non toxiques en utilisant un procédé d'enduction à racle. L'industrialisation du p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ n'a cependant pas été poursuivie car ce dernier est très instable à l'air. Ces travaux présentent une méthodologie pouvant être utilisée pour évaluer l'industrialisation d'autres matériaux de ce type.

Mots clés : photovoltaïque organique, petites molécules, industrialisation, électronique organique, formulation, polystyrène, Doctor Blade, enduction à racle, Hansen, solubilité

Toward the industrialization of organic printable solar cells based on molecular semiconductors

Abstract : Organic solar cells are often called "polymer" solar cells. This term comes from the fact that the active layer of such solar cells have been widely made with a donor polymer. The use of polymer in the active layer gives interesting filming properties that can be used to produce these solar cells industrially with a high speed printing process. Yet, another type of donor materials exists: the small molecules. Deposited by thermal evaporation, this type of materials can allow to reach high efficiency solar cells. Because of their poor filming properties, small molecules were not a good candidate for an industrialization using high speed printing. However, in 2012 several solution processable small molecules were proven particularly promising by demonstrating high efficiency at a laboratory scale. These encouraging results let imagine that it could be possible to produce organic solar cells with such materials. This PhD work has been done in collaboration with ARMOR, a company highly implied in the commercialization of organic solar cells, in order to evaluate if small molecules materials could be used industrially with a high speed printing process. The p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ has been chosen for this study. It has been shown that it is possible to reach efficiencies as high as 2 % with such a material, using non toxic solvents and by making the solar cell in the air with a Doctor Blade. Nevertheless, the industrialization of the p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ has not been pursued due to the rapid degradation of this molecule in the air. This work presents a method that can be used to evaluate the industrialization of other efficient small molecules.

Keywords : organic photovoltaic, small molecules, industrialization, organic electronic, formulation, polystyrene, Doctor Blade, Hansen parameters, solubility

Unité de recherche

Laboratoire de l'intégration du matériau au système (IMS) – UMR 5218

Remerciements :

Je me souviens d'une journée en Terminale S où l'on nous présentait les différentes filières que l'on pouvait emprunter et où ça pouvait nous mener. Lorsque le professeur a évoqué « thèse, BAC+8 », je me suis dit que ça ne serait vraiment pas pour moi. C'était sans compter sur la rencontre de Guillaume Wantz, Sylvain Chambon et Lionel Hirsch. Tout a commencé, lorsque Guillaume m'a recrutée par erreur en stage. Je dis bien par erreur, oui, car ce dernier m'avait confondu avec une autre élève… Enfin, s'en étant rendu compte le jour de l'entretien et ayant fait bonne impression, il m'a quand même recrutée pour le stage en question. J'étais alors en deuxième année d'école d'ingénieur et un peu perdue. J'ai alors rencontré Sylvain qui à l'époque venait d'être recruté en tant que Post-doc à l'IMS. J'allais devenir sa stagiaire et lui mon « Chef ». Enfin, le vrai grand « Chef » dans cette histoire c'est quand même Lionel ! La première chose que je tiens à dire, c'est que tous les 3 forment une équipe super, au sein de laquelle on apprend des milliers de choses tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Chacun apporte ce petit quelque chose qui fait que déjà, à la sortie de ce stage, je n'étais plus du tout perdue. Bien au contraire, je voulais finir mon école d'ingénieur pour commencer une thèse en électronique organique. Je remercie donc très sincèrement mes deux directeurs de thèse de m'avoir tant appris, d'avoir été si patient et à l'écoute. Je remercie également mon grand « chef » Lionel, qui lui aussi a vraiment été patient, à l'écoute et m'a beaucoup appris pendant toutes ces années à l'IMS. Sans oublier les délicieuses pizzas qu'il sait si bien faire ! De plus, cette thèse n'aurait jamais pu avoir lieu sans l'implication de mon entreprise ARMOR. Souvent, il est difficile de concilier besoin industriel et recherche académique. Dans mon cas, j'ai eu la chance d'être encadrée par deux personnes formidables que sont Stéphanie Courtel et Mélanie Bertrand. Vous avez été impliquées dans mes travaux de thèse du début à la fin malgré une pression industrielle forte. Vous avez su me rassurer quand je perdais espoir et me remotiver quand il le fallait. Un immense merci à vous deux pour votre implication, votre bonne humeur et votre motivation vis-à-vis de mes travaux.

Malgré tout cet encadrement, je ne vous apprendrai rien en vous disant que, parfois, on en peut plus de sa thèse, et que dans ces moments-là, j'ai eu la chance d'avoir ma co-burelière Yolande Murat allias Yoyosh, Yoshi, Yoshiba, Ma yoyo des îles… Vraiment Yoyo, je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Enfin, tu aurais pu essayer de perdre un peu de poids pour être moins lourde sur mon porte bagage de vélo après nos virées à la cale sèche.... Ma Yoyosh quand tu liras ça, tu seras entrain de commencer ta rédaction : ne perds pas espoir. En fait, c'est possible ! Isabelle (Dufour), je parle également au nom de Yoyo, mais nous te remercions toutes les deux pour tous les gâteaux que tu déposais devant notre bureau (puisque la salle de pause se situe en face de notre bureau ☺). Je n'oublierai jamais les tuiles aux amandes ou les tartes tatins. Plus sérieusement, je te remercie pour ton soutien, surtout lors de la rédaction. Tu as su trouver les mots quand il le fallait. Je remercie également Marco (Pereira) pour les kilos qu'il m'a fait prendre pendant la rédaction en m'apportant des croissants tous les matins. Mes jeans s'en souviennent encore. Je remercie Pascal (Tardy) pour les concours de mots-croisés à un contre deux (Yoyo et moi), qu'on n'aura cependant jamais gagné….. Enfin, je remercie tous mes collègues de l'équipe ELORGA et PRIMS, qui ont tous amené d'une manière ou d'une autre, leur pierre à l'édifice mais aussi Achille Arliguié pour son stage brillant. Je remercie également mes collègues d'ARMOR et plus particulièrement Nolwen, Emilie, Sophie et Elodie qui m'ont si bien accueillie lors de mes séjours au sein de l'entreprise. Je remercie également Sabine Goma du Laboratoire Gembatt et Yohann Nicolas du Laboratoire ISM pour les mesures DRX réalisées sur mes couches minces.

Je ne serais jamais arrivée aussi loin sans le soutien de ma famille et plus particulièrement de ma maman. Tu as su être présente quand j'en avais le plus besoin. Merci beaucoup. Je remercie également plus particulièrement ma petite sœur Eline alias mon lapin rose, mon laperounet, mon bambino qui était toujours prête à aller faire du shopping pour me changer les idées. Je remercie Erik pour son soutien pendant cette thèse et durant la fin de mon école d'ingénieur. Enfin, je tiens à remercier Mathias, que j'ai rencontré que vers la fin ma thèse, dans mon club de badminton, mais qui a été d'un soutien incroyable dans les mois les plus difficiles. Mathias, tu as également passé des heures à relire mes chapitres pour éliminer les fautes d'orthographe et je sais que ça n'a pas dû être « fun », alors vraiment un grand merci.Pour finir, je remercie le jury d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse et d'avoir passé du temps à relire et corriger mon manuscrit.

Table des matières

Liste des abbréviations, des sigles et des symboles . . . . . .

Introduction générale 1

1. Les cellules solaires organiques : généralités, principe de fonctionnement et élaboration 5

1.1 Généralités 5

1.1.1 Les problèmes énergétiques dans le monde 5

1.1.2 L'énergie photovoltaïque, une solution pour la transition énergétique . . 7

1.2 Le photovoltaïque organique 9

1.2.1 L'effet photovoltaïque 9

1.2.2 Les semi-conducteurs organiques 11

1.2.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique . . 13

1.2.4 Les différentes architectures d'une cellule photovoltaïque organique . . 15

1.2.4.1 L'architecture directe 16

1.2.4.2 L'architecture inverse 17

1.2.5 Conception d'une couche active 17

1.2.6 Caractérisation d'une cellule solaire 21

1.3 Les petites molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide 23

1.3.1 Origine, histoire et devenir 24

1.3.2 Les petites molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide performantes 28

1.3.2.1 Les molécules contenant un cœur BDT 29

1.3.2.2 Les molécules dérivées d'oligothiophène 30

1.3.2.3 Les molécules dérivées de la squaraine 31

1.3.2.4 Les molécules dérivées de la porphyrine 31

1.3.2.5 Les molécules dérivées du DPP 32

1.3.2.6 Les molécules contenant un coeur DTX 33

1.4 Détermination de solvants utilisables en industrie 36
1.5 Les techniques d'enduction grande surface 40
1.5.1 L'impression par sérigraphie (screen printing) 41
1.5.2 L'impression jet d'encre (inkjet printing) 41
1.5.3 L'enduction par pulvérisation (spray coating) 42
1.5.4 L'impression à travers une fente (slot die printing) 43
1.5.5 Le procédé d'enduction à racle (doctor blading) 45

2. Techniques expérimentales 47
2.1 Élaboration d'une cellule solaire organique 47
2.1.1 Cellules réalisées à la tournette 47
2.1.1.1 Cellules solaires en architecture directe 48
2.1.1.2 Cellules solaires en architecture inverse 49
2.1.2 Cellules réalisées avec un procédé d'enduction à racle 51
2.2 Caractérisation électrique d'une cellule solaire organique 52
2.3 Caractérisations des différentes couches composant une cellule solaire 52
2.3.1 Caractérisations microscopiques 53
2.3.1.1 Microscopie optique 53
2.3.1.2 Microscopie à force atomique (AFM) 53
2.3.1.3 Profilomètre optique 54
2.3.2 Mesure des épaisseurs des couches 54
2.3.3 Caractérisations cristallographiques 54
2.3.4 Spectroscopie UV-visible 55
2.3.5 Détermination des travaux de sortie des couches interfaciales 56
2.4 Outils pour la formulation d'une solution de couche active 57
2.4.1 Caractérisations rhéologiques 57
2.4.2 Caractérisations tensiométriques 58
2.4.3 Caractérisations des propriétés de mouillabilité 59
2.4.3.1 Détermination des composantes polaire et dispersive d'un substrat 61
2.4.3.2 Détermination des composantes polaire et dispersive d'une solution 61
2.4.3.3 Détermination des enveloppes de mouillabilité d'un substrat . 62

3. Détermination de solvants non toxiques pour la solubilisation des semi-conducteurs organiques 65
3.1 Détermination des HSP pour p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM 66
3.1.1 Utilisation de la méthode des gradients de solvants binaires 66
3.1.1.1 Le cas de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 67
3.1.1.2 Le cas du PC$_{61}$BM 73
3.2 Détermination de solvants non chlorés pour p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM . . . 76
3.2.1 Utilisation de la méthode de la sphère de jonction 77
3.2.2 Calcul par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 82
3.2.3 Calcul par rapport à la sphère de PC$_{61}$BM 83
3.2.4 Bilan des différentes méthodes 84
3.3 Détermination de composés chimiques pouvant remplacer le DIO 87
3.4 Conclusions 91

4. Optimisation de cellules petites surfaces réalisées à la tournette 93
4.1 Réalisation de cellules directes 94
4.1.1 Optimisation de l'épaisseur de la couche active en fonction de la température de recuit 95
4.1.2 Optimisation de la température de recuit de la couche active avec et sans DIO 96
4.2 Réalisation de cellules inverses 100
4.2.1 Formulation d'une solution de ZnO sol-gel 100
4.2.2 Optimisation du ratio donneur : accepteur et de l'épaisseur de la couche active 103
4.2.3 Influence de l'épaisseur de la couche active et du ratio donneur : accepteur 105
4.2.3.1 Analyse des matériaux donneur et accepteur purs 105
4.2.3.2 Comportement des matériaux donneur et accepteur au sein de la couche active 108
4.3 Comparaison entre deux types de couche active : à base de P3HT et à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 113
4.3.1 Comparaison des performances photovoltaïques dans 3 types d'architecture 113
4.3.2 Analyses des différentes surfaces de dépôt 115
4.3.2.1 Identification d'additifs pour la couche active 118

4.3.2.2 Utilisation du polystyrène dans la couche active 120
4.4 Réalisation de cellules à base de solvants verts 125
4.5 Stabilité à l'air 128
4.5.1 Protocole utilisé 128
4.5.2 Cellules inverses avec une couche active contenant 0,4% v/v de DIO . . 129
4.5.3 Cellules inverses avec une couche active sans DIO 130
4.5.4 Influence de la lumière 131
4.5.5 Recuit thermique avec une couche de PEDOT : PSS 132
4.5.6 Recuit thermique avec un filtre UV 133
4.5.7 Recuit thermique avec une lumière bleue 135
4.6 Vieillissement sous atmosphère inerte 136
4.6.1 Vieillissement thermique 136
4.6.2 Vieillissement sous illumination (100 mW/cm^2, AM 1.5 G) 140
4.7 Conclusions 141

5. Les différentes optimisations dans le but de réaliser des cellules par enduction à racle 145
5.1 Formulation d'un ZnO sol-gel pour l'enduction à racle 145
5.2 Réalisation de cellules à l'aide d'un procédé d'enduction à racle 149
5.2.1 Caractérisation des formulations 149
5.2.2 Caractérisation du film de couche active 151
5.2.3 Cellules solaires à base de chlorobenzène 153
5.2.3.1 Cellules solaires réalisées sans ajout de polystyrène 153
5.2.3.2 Cellules solaires réalisées avec 7,5% de Polystyrène 156
5.2.4 Cellules solaires à base de solvants verts 158
5.3 Conclusions 164

Conclusions et perspectives 169

Annexe 173

A. Mélanges de solvants ternaires utilisables en industrie 175
A.1 Mélanges ternaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction 175
A.2 Mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ . . . 178

Table des figures 187

Liste des tableaux 191

Bibliographie 193

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES SYMBOLES

Ac Acétone

Acn Acétonitrile

Acp Acétophénone

ap. J.C. Après Jésus Christ

ASE ARMOR Sustainable Energies

av. J.C. Avant Jésus Christ

B Benzaldéhyde

BAG Boîte à gants

BDT Benzodithiophène

BHJ Hétérojonction en volume

BPA Benzyl Phényl Acétate

CA Couche active

CB Chlorobenzène

CH Cyclohexanone

$CHCl_3$ Chloroforme

COP21 21ème conférence des parties

CTE Couche transporteuse d'électrons

CTT Couche transporteuse de trous

DIO Diiodooctane

DMSO Diméthylsulfoxyde

DPP Dikétopyrrolopyrrole

DRX Diffraction des rayons X

DTG Dithiénogermole

DTHF 2,5-Diméthyltétrahydrofurane

DTS Dithiénosilole

E Eau

Eg Energie de la bande interdite

EMB Ethyl-2-méthyl butyrate

Eth Ethanol

eV Electron volt

FF Facteur de forme d'une cellule solaire

HA Hexyl acétate

Hex Hexane

HMI Hydrargyrum medium-arc iodide

HMPS Polystsyrène à haute masse molaire

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

HOPG Graphite pyrolytique hautement ordonné

HSP Hansen Solubility Parameters

ICBA Indène-C60 bisadduit

IPA Isopropanol

ITO Indium Tin Oxide

J_{sc} Densité de courant de court circuit

L Limonène

LED Diode électroluminescente

LMPS Polystsyrène à faible masse molaire

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

M Mésitylène

MEA Monoéthanolamine

MEK Méthyl éthyl céthone

MeTHF 2-Méthyl tétrahydrofurane

MH1 2-Méthyl-3-hexanone

MH2 5-Méthyl-3-hexanone

MIBK Méthyl isobutyl cétone

MIK Méthyl isoamil cétone

MNA 1-Méthyl naphtalène

MP Méthyl-4-penténoate

MTHF 3-Méthyltétrahydrofurane

MX m-Xylène

NPs Nanoparticules

NREL National Renewable Energy Laboratory

ODCB O-dichlorobenzène

OX o-Xylène

P 2-Pinène

p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 7'-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo [3,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl) bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)

P3HT Poly(3-hexylthiophène)

PBDTTT-EFT Poly[4,8-bis(5-(2-éthylhéxyl)thiophèn-2-yl)-benzo[1,2-b ;4,5-b'] dithiophène-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexyl)-3-fluorothièno[3,4-b]thiophène-)-2-carboxylate-2-6-diyl)]

PC$_{61}$BM [6,6]-Phényle C61 acide butyrique de méthyle ester

PC$_{71}$BM [6,6]-Phényle C71 acide butyrique de méthyl ester

PCDTBT Poly[N-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thiényl-2',1',3'-benzothiadiazole)

PCE Efficacité d'une cellule solaire

PEIE Polyéthylènimine éthoxylée

PEN Polyéthylènéternaphthalate

PFDTBTP Poly[9,9-dioctylfluorényle-2,7-dyil-co-(10,12-bis(thiophèn-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diazacyclopenta[b]triphénylène]

PFN (9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)- alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)

PGMEA Propylène glycol monoéthyl éther acétate

PGMMEA Propylène glycol monométhyl éther acétate

PPP Points Par Pouce

PS Polystyrène

PVP Poly(4-vinylpyridine)

PX p-Xylene

R_{sh} Résistance parallèle d'une cellule solaire

R_s Résistance série d'une cellule solaire

RC Cellulose régénérée

RED Relative Energy Difference

Réf. Référence

T Triéthoxymétane

TCT 1,Trans-2,cis-3-triméthilcyclohexane

THF Tétrahydrofurane

TIPS Triisopropylsilyléthynyle acétylène

TPA Triphénylamine

V_{oc} Facteur de forme d'une cellule solaire

ZnAc Acétate de Zinc

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis toujours, l'homme met tout en œuvre pour rendre sa vie plus facile. Il commença par assurer sa survie en découvrant comment faire du feu puis, année après année, siècle après siècle, il apprit à utiliser les différentes ressources terrestres pour, non plus survivre, mais vivre. Aujourd'hui, bien du chemin a été parcouru, et s'il y a un millier d'années notre principale occupation journalière était de trouver à manger et un refuge, l'homme moderne est en quête de sources énergétiques, devenues indispensables à sa vie.

Ainsi notre vie actuelle est rythmée par l'utilisation massive d'outils technologiques nécessitant une quantité d'énergie gigantesque. Cependant, un tel rythme de vie est en train de conduire à l'épuisement des ressources fossiles telles que le charbon, le pétrole, le gaz ou encore l'uranium. De plus, les dégâts engendrés par l'utilisation de ces ressources sont désormais largement visibles. En 50 ans le niveau des océans s'est élevé de 10 centimètres[1] menaçant de disparition plusieurs archipels du pacifique. Une augmentation de 1°C de la température moyenne terrestre a été observée mettant en péril de nombreuses espèces animales et générant des troubles climatiques dramatiques[1]. En réponse à ces problèmes majeurs, l'homme a décidé d'agir d'une part en limitant sa consommation énergétique et d'autre part, en produisant de l'énergie de manière renouvelable.

Une énergie renouvelable ! Oui mais laquelle ? De nos jours, on entend parler d'énergies renouvelables dans tous les journaux. Et même si nous sommes désormais capables d'exploiter la force du vent et de l'eau de manière efficace, de nombreux progrès restent à faire dans l'exploitation de l'énergie colossale émise par le soleil. Celle-ci est plus de 11 000 fois supérieure à la demande énergétique de toute la population mondiale. Il existe de nombreuses façons de collecter cette énergie. On peut l'utiliser directement en tant que source de chaleur pour chauffer de l'eau par exemple ou bien transformer cette énergie solaire en électricité. A ce jour, il existe deux grandes catégories de panneaux photovoltaïques :

-Les panneaux solaires composés de matériaux inorganiques tels que le silicium

-Les panneaux solaires composés de matériaux organiques pouvant être flexibles et imprimables

En France plusieurs initiatives sont en cours visant à produire à l'échelle industrielle des modules solaires photovoltaïques à base de matériaux organiques. Cette technologie offre l'avantage de produire des panneaux solaires par impression. Ainsi des entreprises spécialisées dans ce domaine s'intéressent de plus en plus à la production industrielle de ce type de panneaux solaires. C'est le cas du groupe ARMOR, leader mondial dans la fabrication de consommables d'impression pour l'industrie (rubans de transfert thermique) et le grand public (cartouches jet d'encre et toners). Depuis 2010, cette entreprise a décidé de diversifier ses activités en lançant la filiale ASE (ARMOR Sustainable Energies) avec deux projets de développements industriels dont le Beautiful Light Project© visant à produire des cellules solaires organiques à l'échelle industrielle. De ce fait, dans le but d'une commercialisation en 2016 de premiers panneaux solaires organiques français, ARMOR a investi 30 M€. C'est dans cette dynamique que s'inscrivent mes travaux de thèse s'intitulant "Vers l'industrialisation de cellules solaires photovoltaïques organiques imprimables à base de semi-conducteurs moléculaires". Le But de cette thèse est d'évaluer s'il est possible ou non de réaliser des panneaux solaires industriels à base de petites molécules utilisant le procédé d'enduction mis au point par ARMOR.

Ainsi, un premier chapitre sera consacré aux problèmes énergétiques dans le monde et à la considération de l'énergie photovoltaïque en tant que solution pour la transition énergétique. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque ainsi qu'une étude bibliographique détaillée sur les petites molécules donneuses d'électrons seront également présentés. Ce chapitre se terminera par un exposé des différentes techniques d'impression utilisables pour la production de panneaux solaires.

Le chapitre 2 aura pour rôle d'expliquer les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

Le chapitre 3 sera consacré à la détermination de solvants utilisables en industrie à l'aide de la théorie de Hansen.

Enfin dans les chapitres 4 et 5 seront respectivement présentés les travaux réalisés par dépôt à la tournette sur des substrats 15x15 mm^2 puis ceux effectués avec un procédé d'enduction à racle sur des substrats 25x50 mm^2.

1. LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES : GÉNÉRALITÉS, PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET ÉLABORATION

Ce chapitre a pour but de définir le contexte de cette thèse mais également d'exposer les grands principes du photovoltaïque organique nécessaires à la réalisation de ces travaux de thèse.

1.1 Généralités

Dans cette partie seront développés les problèmes énergétiques rencontrés dans le monde ainsi que les solutions envisagées et les différentes actions entreprises pour y remédier.

1.1.1 Les problèmes énergétiques dans le monde

Il y a 7 millions d'années, le premier homme foulait le sol de notre planète[2]. A l'époque, les populations vivaient grâce à la pêche, la chasse et la cueillette. Il faudra attendre plusieurs millénaires avant que l'homme commence ses premières récoltes agricoles. Cette avancée primordiale datée aux alentours de 10 000 av. J.C a permis à l'espèce humaine de se développer et de se multiplier. Ainsi il a fallu quelques milliers d'années à la population mondiale pour atteindre le milliard d'habitants. A partir de 1800 ap. J.C. (Fig. 1.1.a), l'augmentation de la population se fait exponentiellement et elle se retrouve doublée en moins d'un siècle.

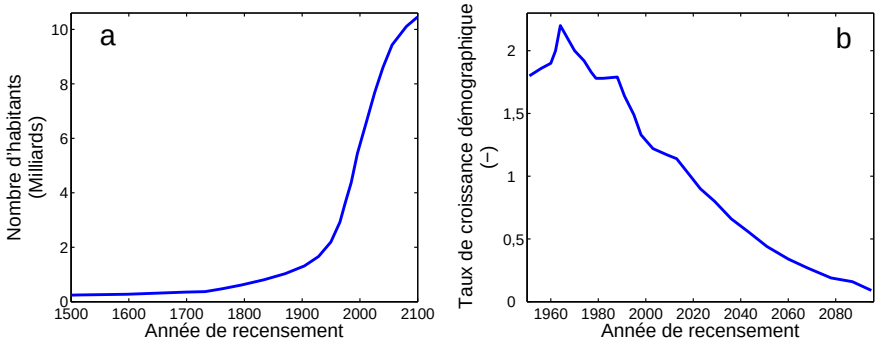


Fig. 1.1: Représentation de l'évolution démographique mondiale au cours de l'histoire[3]. a. Nombre d'habitants dans le monde par année. b. Taux de croissance démographique annuelle

Ce subit accroissement est lié à la révolution industrielle [4]. En effet, c'est lors de cette période clé de l'histoire que l'homme comprend qu'il peut utiliser les ressources de la Terre pour créer de l'énergie. Ainsi le charbon fut l'une des premières ressources exploitées par ce dernier et permit à James Watt de créer les machines à vapeur sous pression[5]. Cette invention fera définitivement basculer un monde dominé par l'agriculture et l'artisanat vers une société commerciale et industrielle. Les inventions ne firent alors que commencer et après l'exploitation du charbon, suivit celle du gaz puis du pétrole et finalement de l'uranium.

Grâce à toutes ces ressources, il aura seulement fallu deux siècles pour permettre l'accès quasi illimité à l'énergie. Les progrès ne vont pas se faire que dans le domaine industriel. En effet, la médecine va largement se développer et ainsi permettre aux populations de vivre plus longtemps, jusqu'à 79 ans en moyenne[6]. Ainsi, même si le taux de croissance de la population mondiale tend à diminuer (Fig. 1.1.b), la Terre compte désormais plus de 7 milliards d'êtres humains. Cette augmentation de population s'est accompagnée d'une consommation massive d'énergie. L'utilisation de ressources dites fossiles et non renouvelables telles que le charbon, le gaz, le pétrole ou l'uranium ont causé deux phénomènes[7] : l'amenuisement important de ces ressources et le relargage d'une quantité démesurée de CO_2 et autres gaz à effet de serre. Aujourd'hui, nous connaissons parfaitement les conséquences dramatiques liées à tous ces gaz dans l'atmosphère. Afin de remédier à tous ces problèmes, de nombreuses initiatives ont été mises en place dont la dernière en date ayant eu lieu à Paris du 30 novembre au 11 décembre 2015 : la COP21. Cet acronyme signifie 21ème conférence des parties où en l'occurrence, il s'agit des 195 pays parties signataires de la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. Elle a été rédigée en 1992, et son objectif est de "stabiliser [...] les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique dangereuse du système climatique".

Ainsi, alors que le 20ème siècle fut caractérisé par les trente glorieuses avec l'accès à la consommation de masse et la vie dans l'opulence, le 21ème siècle sera peut-être quant à lui rythmé par le leitmotiv que l'on connaît tous :"Consommer moins mais consommer mieux". Il est possible d'enrayer les effets désastreux liés aux changements climatiques. Par conséquent, les scientifiques estiment être nécessaire de réduire d'au moins 80% les émissions de gaz à effets de serre d'ici 2050. Ceci permettrait de ne pas atteindre les 2°C critiques d'augmentation moyenne de température. Le défi est de taille, surtout lorsqu'on sait déjà qu'en 2100 la population atteindra un seuil record estimé à 11 milliards d'habitants (Fig. 1.1.a). Tout un mode de vie, une façon de penser doivent être bouleversés. A commencer par les ressources utilisées

pour générer l'énergie nécessaire au fonctionnement de la société. On assiste désormais à l'utilisation progressive de ressources énergétiques dites renouvelables au détriment de celles dites fossiles. En effet, de plus en plus de parcs éoliens et solaires voient le jour. L'Europe tente de montrer l'exemple en accompagnant les entreprises dans leur démarche écologique et envisage désormais l'énergie photovoltaïque comme une des solutions pour la transition énergétique.

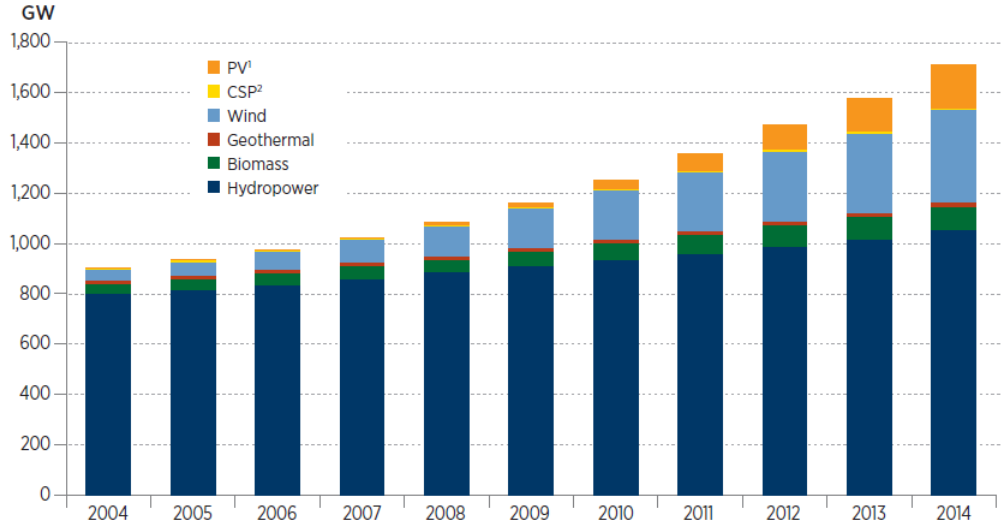
1.1.2 L'énergie photovoltaïque, une solution pour la transition énergétique

D'après le récent rapport du National Renewable Energy Laboratory (NREL)[8] publié en Novembre 2015, 24% de l'énergie produite dans le monde provient de sources renouvelables. L'Europe, les États-unis et la Chine sont les 3 principaux producteurs d'énergie renouvelable. En effet, les États-unis en produisent 20,5% utilisant essentiellement la géothermie[9]. La Chine quant à elle produit 16,7% d'énergie renouvelable basée en majorité sur l'éolien et l'hydraulique. Enfin, l'Europe reste le plus gros producteur d'énergie renouvelable (39,3%) avec notamment l'Allemagne qui en produit à elle seule 10%. Cette dernière a choisi de produire une grande partie de son énergie grâce au soleil et génère désormais plus d'énergie solaire que nucléaire. Même si l'union Européenne est à ce jour le plus gros producteur d'énergie renouvelable, cette source d'énergie représente seulement 15% de sa production totale. Elle s'est ainsi fixée l'objectif de produire 20% de son énergie totale via des sources d'énergie renouvelables[10] d'ici 2020. Alors que la production d'énergies hydraulique, géothermique et biomasse augmente en moyenne de 5% par an, la production liée à l'énergie éolienne et solaire a augmenté respectivement de 16 et 28% entre 2013 et 2014 (Fig. 1.2). On assiste donc à une augmentation importante des installations visant à utiliser l'énergie solaire.

Concernant la France, la capacité électrique solaire installée en 2014 a été 50% plus importante que celle de 2013 avec respectivement 900 MW contre 600 MW. Ce qui fait de la France le 6ème marché mondial et le 3ème marché européen [11]. Il existe de nombreuses manières de produire de l'énergie photovoltaïque (Fig. 1.3) avec principalement deux filières, l'inorganique et l'organique.

Aujourd'hui 100% des installations photovoltaïques sont d'origine inorganique. Dans 90% des cas on retrouve des panneaux constitués de fines plaques de silicium cristallisé qui selon la méthode de cristallisation sont multi ou mono cristallins et permettent d'atteindre des rendements respectifs de l'ordre de 15% et 23%. Le reste des installations sont des couches minces inorganiques permettant elles aussi d'obtenir des rendements de l'ordre de 15%.

Il est cependant intéressant de voir que dans le dernier rapport rédigé par le ministère de



Source: Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21)
Reported values may vary from those included in previous versions of the Data Book due to retroactive changes by REN21.
[1] Grid-connected only.
[2] CSP includes concentrating photovoltaics (CPV).

Fig. 1.2: Électricité mondiale produite à partir d'énergie renouvelable, graphique tiré du rapport NREL 2016[8]

.

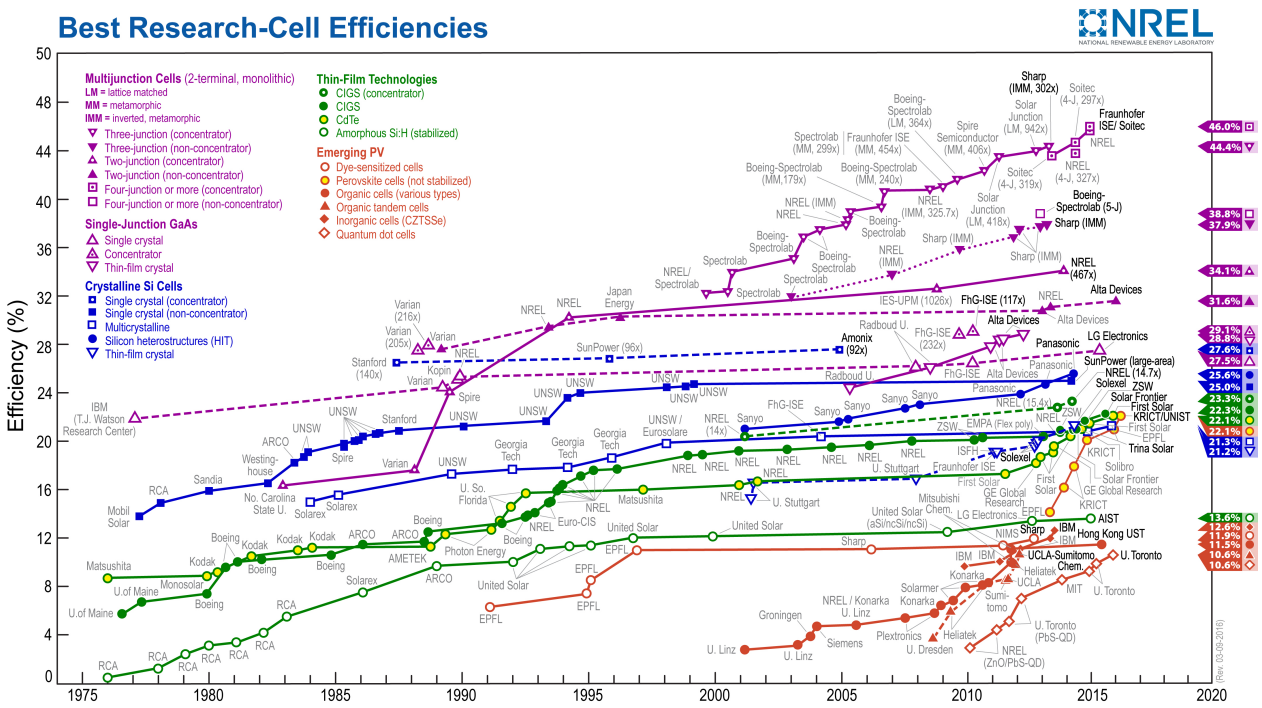


Fig. 1.3: Efficacités photovoltaïques obtenues au cours des années, graphique tiré du rapport NREL 2016[8].

l'écologie et du développement durable français, deux autres types de panneaux solaires sont cités et donc potentiellement utilisables dans un proche avenir. On retrouve les cellules à concentration de lumière considérées au stade de démonstrateur ainsi que les cellules organiques (au stade expérimental) qui font l'objet de cette thèse et dont le fonctionnement sera détaillé dans la section suivante.

1.2 Le photovoltaïque organique

Dans cette partie, seront développés tous les outils nécessaires à la compréhension et la caractérisation d'une cellule solaire.

1.2.1 L'effet photovoltaïque

Tout commence en 1839 avec Antoine César Becquerel et son fils Alexandre Edmond Becquerel. Ils observent à l'époque que la lumière pouvait influer sur le comportement électrique d'électrodes plongées dans un liquide. C'est Heinrich Rudolf Hertz, 48 ans plus tard, qui décrira ce phénomène dans le célèbre journal Annalen der Physik. Il montre que lorsqu'une plaque de métal est soumise à un rayonnement lumineux, celle-ci émet des électrons[12]. C'est l'effet photoélectrique. Albert Einstein[13, 14, 15, 16] en s'appuyant sur les travaux de Max Planck[17] sur le quanta d'énergie exposera une théorie expliquant ce phénomène qui lui permettra d'obtenir en 1921 le prix Nobel de physique.

L'effet photovoltaïque s'appuie sur le même principe que l'effet photoélectrique décrit il y a un siècle, la seule différence étant le matériau mis en jeu. Lorsque la lumière interagit avec un métal on parle d'effet photoélectrique, alors que lorsqu'elle interagit avec un semi-conducteur, on parle d'effet photovoltaïque.

En physique quantique, un matériau est défini par ses niveaux énergétiques. Ces derniers, quantifiés en électron volt (eV), permettent de définir les positions de la bande de valence et de conduction. La position de ces deux bandes différencie un métal, d'un semi-conducteur (Fig. 1.4). Ainsi, lorsque la bande de conduction et de valence se chevauchent, c'est le cas des métaux, les électrons situés dans la bande de valence peuvent circuler librement vers la bande de conduction conférant ainsi aux métaux leur pouvoir conducteur. Au contraire, dans le cas des matériaux semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction sont séparées d'une bande dite interdite. Cette bande doit son nom au fait qu'aucune charge ne pourra se situer dans cet espace. Si l'énergie de cette bande notée Eg est comprise entre 0 et 5 eV alors le matériau est

dit semi-conducteur.

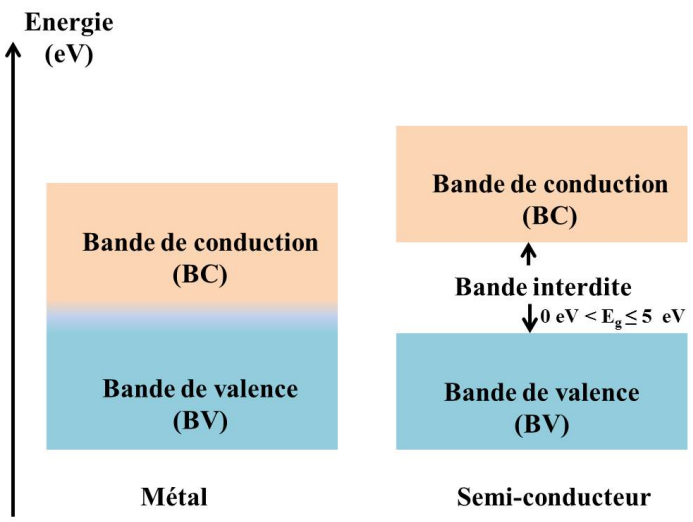


Fig. 1.4: Schéma des bandes de valence et de conduction pour un métal et d'un semi-conducteur
.

Ainsi en fonction du type de matériau un rayonnement lumineux peut être utilisé pour des applications bien différentes. Dans le cas d'un métal, un rayonnement suffisamment énergétique permettra d'arracher des électrons qui pourront être accélérés à l'aide d'un champ magnétique. On crée ainsi un faisceau d'électrons (Fig. 1.5). Ce type de faisceaux d'électrons est très utilisé en imagerie.

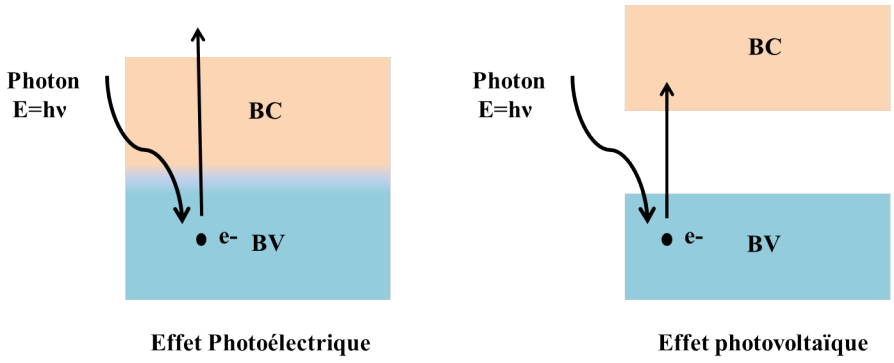


Fig. 1.5: Principe de l'effet photoélectrique et photovoltaïque.

Si le matériau exposé au rayon lumineux est un semi-conducteur, un électron de la bande de valence pourra être excité et passer dans la bande de conduction. Ainsi sont créées une charge positive dans la bande de valence (appelée trou) et une charge négative dans la bande de conduction. La récupération de ces charges à l'aide d'électrodes adéquates permet ainsi de générer un courant. C'est le principe de fonctionnement d'un panneau photovoltaïque.

1.2.2 Les semi-conducteurs organiques

Ce qui différencie le type de panneaux solaires est le semi-conducteur utilisé. Ainsi, en toute logique, on parle de cellules photovoltaïques organiques lorsque le semi-conducteur utilisé est à base de matériaux organiques.

Un semi-conducteur organique est un matériau possédant à la fois un squelette carboné et une alternance de simple et double liaisons respectivement notées σ et π formant le système π-conjugué. Afin d'obtenir un tel système, il suffit de lier entre elles deux molécules d'éthylène, pour former par exemple le pentadiène (Fig. 1.6).

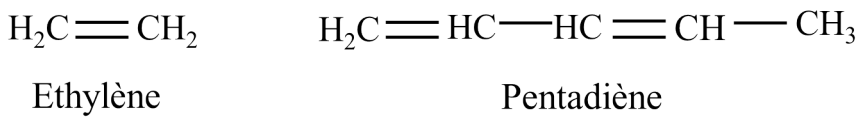


Fig. 1.6: Représentation des molécules d'éthylène et de pentadiène.

En chimie quantique, chaque atome de carbone possède 4 orbitales de valence : 2s $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ (Fig. 1.7.a et Fig. 1.7.c). Dans le cas de l'éthylène, l'atome de carbone possède 3 voisins, ce qui conduit à l'hybridation d'une orbitale s et de deux orbitales p en 3 nouvelles orbitales de type sp^2. Ainsi la nouvelle configuration électronique des électrons de valence est la suivante : $2sp^2$ $2sp^2$ $2sp^2$ $2p_z$ (Fig. 1.7.b et Fig. 1.7.c). On remarque que l'orbitale $2p_z$ reste inchangée. Cette orbitale $2p_z$ est à l'origine d'une liaison π. En effet, les orbitales hybridées d'un atome

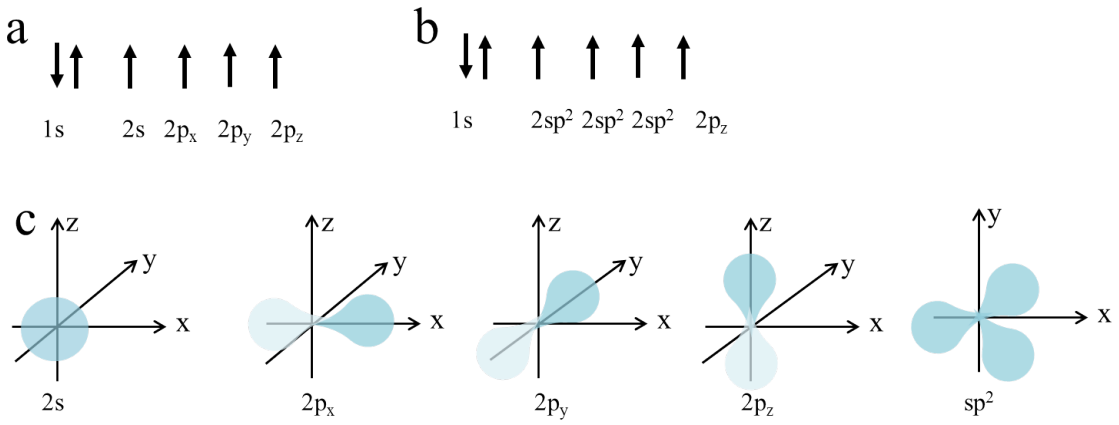


Fig. 1.7: a. Configuration électronique d'un atome de carbone sans hybridation. b. Configuration électronique d'un atome de carbone en hybridation sp^2. c. Représentation des différentes orbitales d'un atome de carbone.

de carbone vont par recouvrement avec celles de l'autre atome de carbone et de l'atome d'hydrogène, former des liaisons σ et définir le plan de la molécule. Les 2 orbitales p_z restantes

de chaque atome de carbone vont quant à elles se recouvrir perpendiculairement à ce plan et ainsi créer une liaison π. En fonction du signe du recouvrement orbitalaire, on peut avoir un recouvrement liant (π) ou antiliant (π^*) (Fig. 1.8). Énergétiquement parlant, un recouvrement liant est plus favorable. Ainsi, dans son état fondamental, les électrons partagés par les atomes de carbone se situeront sur le niveau π aussi appelé (Highest Occupied Molecular Orbitale) . A contrario, le niveau π^* sera inoccupé et définira la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, la HOMO est assimilée à la bande de valence et la LUMO à la bande de conduction, Eg est la différence d'énergie entre ces deux bandes.

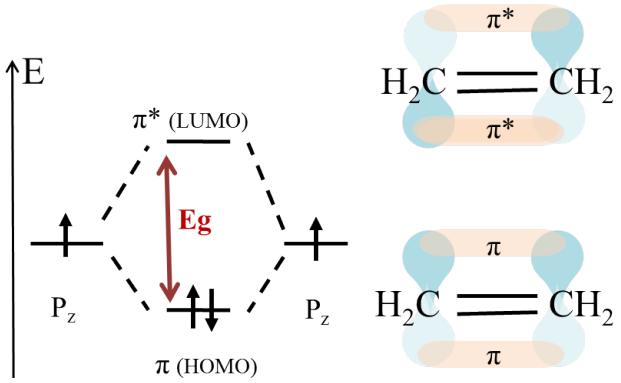


Fig. 1.8: Recouvrement des orbitales p_z au sein d'une molécule d'éthylène et schéma des niveaux énergétiques.

Si l'on considère le pentadiène (Fig. 1.9), on remarque qu'il existe deux positions possibles pour les doubles liaisons. Ainsi le recouvrement des orbitales p_z peut se faire le long de tout le squelette carboné et permet la délocalisation des électrons.

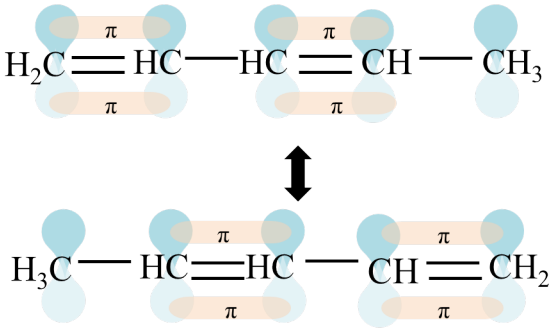


Fig. 1.9: Recouvrement des orbitales p_z au sein d'une molécule de pentadiène.

Un autre type de molécules permettant une très bonne délocalisation des électrons, est le cycle aromatique. Ces cycles peuvent être composés essentiellement de carbone mais aussi

comporter des hétéroatomes (du type S, N, Si,...). Enfin, il est également possible de créer des polymères π-conjugués comme par exemple le polyacétylène. Alan Heeger, Alan Mac Diarmid et Hideki Shirakawa ont montré qu'en dopant ce type de matériaux, il est alors possible d'obtenir des matériaux conducteurs. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel en 2000 [18].

Aujourd'hui, la synthèse de telles matériaux est bien maîtrisée et ont permis de grandes avancées dans le domaine de l'électronique organique.

1.2.3 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

D'après le principe de l'effet photovoltaïque expliqué en section 1.2.1, lorsqu'un semi-conducteur est soumis à un rayonnement lumineux ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (Eg), un électron est envoyé dans la bande de conduction laissant derrière lui un trou. Une charge négative et une charge positive sont ainsi respectivement créées dans les bandes de conduction et de valence. Elles forment une paire électron-trou appelée exciton[19] et sont liées par attraction électrostatique. Si le semi-conducteur est inorganique alors l'exciton créé est dit de Wannier[20] et son énergie de liaison est de l'ordre d'une dizaine de meV[21]. Ainsi à température ambiante ces deux charges pourront être dissociées par simple énergie thermique. Si le semi-conducteur est maintenant organique, alors l'exciton est dit de Frenkel[22] et l'énergie formant ce dernier est bien plus élevée (comprise entre 0,25 eV et 1 eV[21, 23]). L'énergie thermique ne suffit alors plus pour dissocier les charges. La dissociation de l'exciton va se faire à l'aide d'un deuxième semi-conducteur organique ayant des niveaux énergétiques adéquats[24]. Le semi-conducteur qui donne l'électron est communément appelé "donneur" d'électrons alors que celui le reçoit est appelé "accepteur" d'électrons.

Afin d'expliquer ce mécanisme de dissociation de l'exciton, il est intéressant de considérer le couple donneur : accepteur faisant à ce jour l'objet de milliers de publications scientifiques : Poly(3-hexylthiophène) : [6,6]-Phényle C61 acide butyrique de méthyle ester, plus connu sous le nom de P3HT : $PC_{61}BM$[25, 26, 27, 28]. En figure 1.10, sont représentés leurs niveaux énergétiques. Le P3HT étant un polymère photo-excitable, est capable en absorbant un photon de passer de l'état fondamental à l'état excité. Ainsi, un exciton va être créé (Fig. 1.11). Cet exciton fortement lié ne peut pas être dissocié par simple énergie thermique à température ambiante. Il est cependant possible de dissocier cet exciton à l'aide du $PC_{61}BM$ possédant une LUMO plus basse que celle du P3HT. Pour cela l'exciton créé au sein du P3HT diffuse jusqu'à l'interface P3HT : $PC_{61}BM$. Il est important de noter que la diffusion est un phénomène limitant dans le

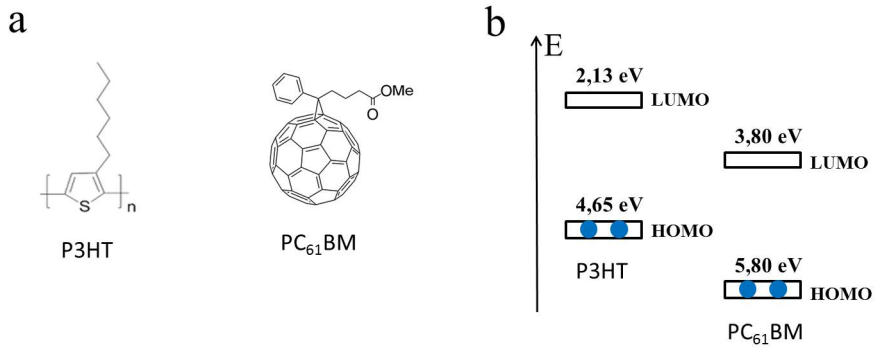


Fig. 1.10: a. Représentation des molécules P3HT et de $PC_{61}BM$. b. Niveaux énergétiques du P3HT[29] et du $PC_{61}BM$[30].

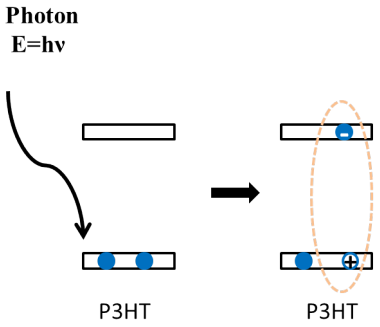


Fig. 1.11: Création d'un exciton au sein du P3HT.

photovoltaïque organique car la longueur de diffusion d'un exciton est faible, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres[31, 32]. Ceci signifie que s'il ne rencontre pas de domaine de $PC_{61}BM$ dans cet intervalle alors il se recombinera : le photon absorbé n'aura pas conduit à la création de charges. Au contraire, si ce dernier rencontre un domaine de $PC_{61}BM$ alors la dissociation aura lieu. L'électron initialement sur la LUMO du P3HT relaxe alors un peu de son énergie en passant sur la LUMO du $PC_{61}BM$ (énergétiquement plus favorable). Ainsi, deux charges distinctes sont finalement créées (Fig. 1.12).

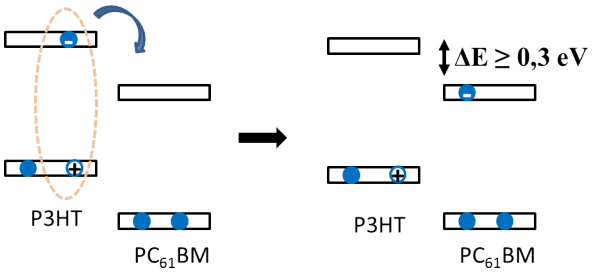


Fig. 1.12: Dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/$PC_{61}BM$.

Il est important de noter que ceci est possible si la différence d'énergie entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur est d'au moins 0,3 eV, c'est à dire au moins supérieure à l'énergie liant l'exciton ($E^D_{HOMO} - E^A_{LUMO} \geq 0,3\ eV$). Les charges ainsi créées sont alors collectées à l'aide d'électrodes adaptées. Afin de laisser passer la lumière dans le dispositif photovoltaïque, une des électrodes doit obligatoirement être transparente. Dans le domaine du photovoltaïque organique on utilise majoritairement une électrode à base d'indium et d'oxyde d'étain abrégé par les anglophones en ITO (Indium Tin Oxide)[33] (Fig. 1.13.a). Quant à la deuxième électrode, elle est souvent métallique ce qui a pour avantage de réfléchir le rayonnement reçu par le dispositif. Les électrodes choisies possédant des travaux de sortie différents, un champ électrique interne est créé permettant le déplacement des charges vers les électrodes.

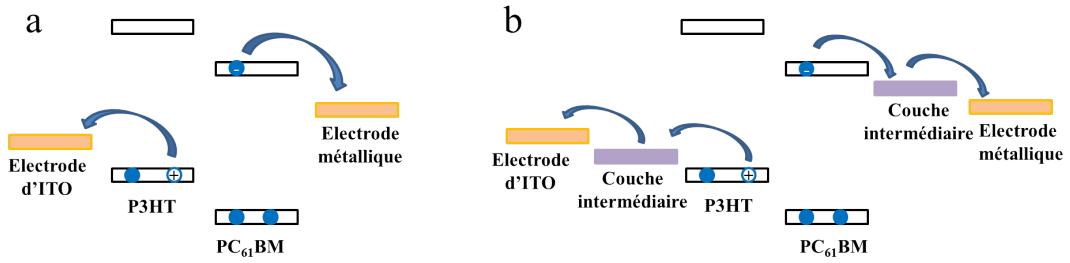


Fig. 1.13: a. Schématisation d'un dispositif peu performant. b. Schématisation d'un dispositif photovoltaïque permettant une bonne extraction des charges.

Il est important de noter que si l'on tente de récupérer directement les charges créées avec des électrodes alors les cellules photovoltaïques obtenues sont peu performantes. Il est préférable d'utiliser des couches intermédiaires afin de favoriser l'extraction des charges (Fig. 1.13.b). Ceci sera détaillé dans la partie suivante.

1.2.4 Les différentes architectures d'une cellule photovoltaïque organique

En pratique la réalisation d'un dispositif photovoltaïque se fait en superposant les différents matériaux décrits précédemment sur un substrat de verre préalablement recouvert d'ITO. Ainsi on dépose au dessus de l'électrode d'ITO, une première couche intermédiaire, puis les matériaux donneur et accepteur formant la couche active (CA) . Par dessus la CA, est déposée une autre couche intermédiaire puis l'électrode métallique (Fig. 1.14).

Il existe deux grands types de couches intermédiaires, les couches transporteuses d'électrons (CTE) et les couches transporteuses de trous (CTT) (Tab. 1.1) En fonction du type de couches intermédiaires utilisé et de leur positionnement au sein du dispositif photovoltaïque, il est possible d'obtenir deux types d'architectures, celle dite directe et celle dite inverse.

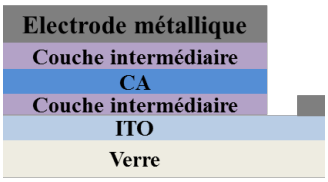


Fig. 1.14: Schéma générale d'une cellule photovoltaïque organique

CTT	CTE
MoO_3[34]	TiO_x [35]
V_2O_x[36]	ZnO [37]
WO_3 [38]	PEIE[39]
PEDOT : PSS[40]	PFN[41]

Tab. 1.1: Tableau non-exhaustif répertoriant les CTT et les CTE les plus utilisés

1.2.4.1 L'architecture directe

Historiquement, l'architecture directe (Fig. 1.15) est la première à avoir été utilisée. En effet, si l'on considère que le début du photovoltaïque organique correspond à la cellule de Tang et al.[42], soit 1986, alors l'appellation d'architecture inverse apparut seulement 18 ans plus tard[43]. On parle d'architecture directe lorsque la CTT se situe sur l'électrode d'ITO et lorsque la CTE est déposée au dessus de la CA. Cette configuration permet de récupérer les électrons (e-) au niveau de l'électrode métallique et les trous (h+) au niveau de l'électrode transparente.

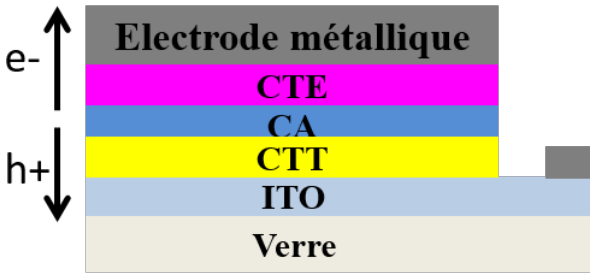


Fig. 1.15: Schéma d'une cellule photovoltaïque en architecture directe

Bien qu'utilisée depuis le début, cette architecture présente souvent le désavantage d'être instable à l'air[44]. Cette instabilité s'explique en partie par l'utilisation d'électrodes métalliques à faibles travaux de sortie telles que l'aluminium ou le calcium qui sont facilement oxydables.

1.2.4.2 L'architecture inverse

L'architecture inverse tire son nom du fait qu'on inverse les couches intermédiaires afin de récolter les électrons (e-) via l'électrode transparente d'ITO et les trous via l'électrode métallique (h+).

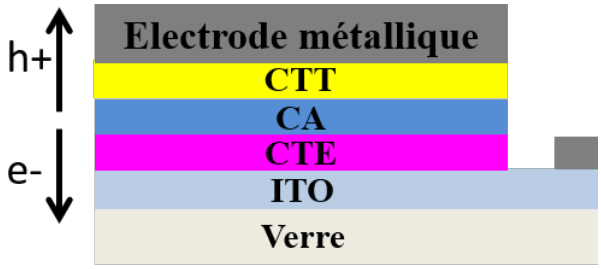


Fig. 1.16: Schéma d'une cellule photovoltaïque en architecture inverse

Cette architecture de plus en plus utilisée, est plus stable à l'air ce qui offre ainsi la perspective d'une possible industrialisation des panneaux solaires organiques. En effet, l'électrode supérieure en argent et son oxyde restent conducteurs.

1.2.5 Conception d'une couche active

Nous avons vu précédemment qu'une cellule photovoltaïque organique peut fonctionner efficacement seulement si la CA est composée d'un donneur d'électrons et d'un accepteur d'électrons. Nous allons maintenant voir les différentes manières de les mettre en contact et donc les différentes façons de réaliser une CA.

Tang et al. publient en 1986[42] un dispositif photovoltaïque dont la CA consiste en la simple superposition d'une couche de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'une couche d'un dérivé de pérylène carboxylé (PV) (Fig. 1.17).

Dans ce composant, la CuPc est déposée par évaporation sous vide directement sur l'électrode d'ITO sans couche intermédiaire. Une deuxième évaporation est ensuite réalisée afin de déposer une couche de PV au dessus de celle de CuPc. La CuPc étant le matériau donneur, il va être possible de récupérer les trous (h+) via l'électrode d'ITO et les électrons via l'électrode d'argent (Fig. 1.18.a). Cette première conception de CA, bien que permettant à l'époque d'obtenir des performances de 0.95%, possède un désavantage. Afin de comprendre le point faible de cette structure, il faut imaginer la formation et la dissociation d'un exciton au sein de cette couche. En effet, un exciton est créé au sein de la CuPc et ne pourra être dissocié que s'il rencontre le PV dans un rayon approximatif de 10 nm (Fig. 1.18.b). Cela signifie que seuls les

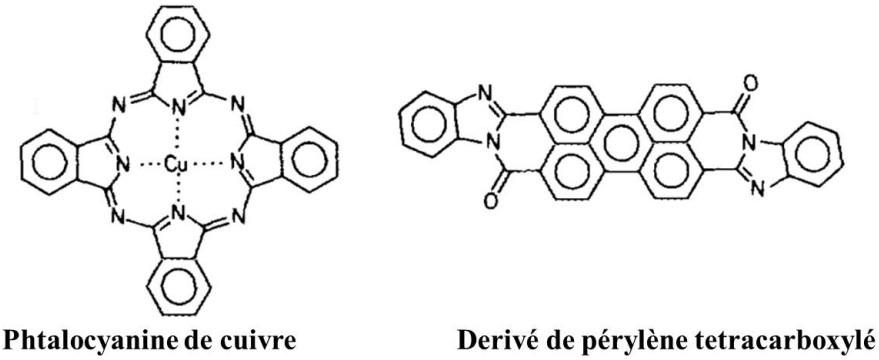


Fig. 1.17: Formules chimiques de la CuPc et du PV

excitons proches de l'interface CuPc/PV pourront être dissociés (région active). Les autres se recombineront et ne produiront pas de courant (zone inactive). Ainsi, l'efficacité est faible car seule une faible quantité de photons absorbés peut conduire à un courant photogénéré.

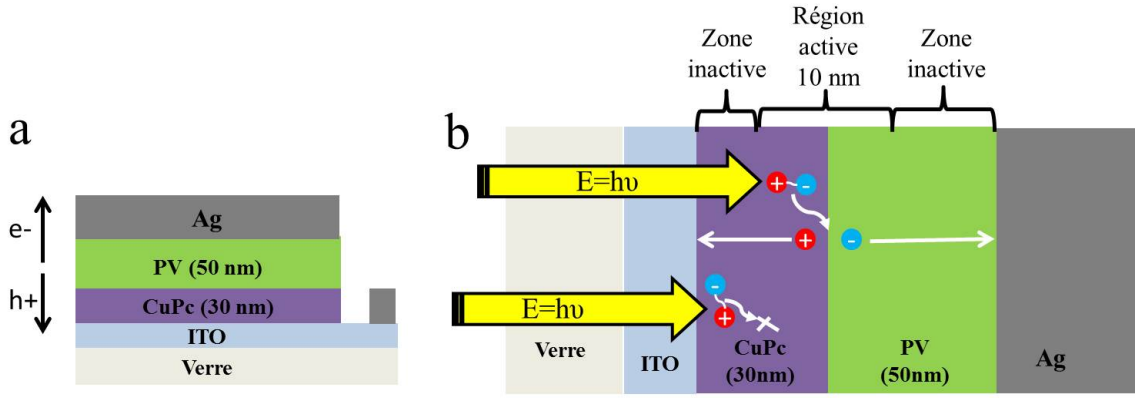


Fig. 1.18: a. Représentation de la cellule bicouche publiée par Tang[42] en 1986. b. Représentation des zones actives et inactives au sein du dispositif.

En 1992, le groupe d'Hiramoto[45, 46] reprend le concept de Tang, en utilisant une phtalocyanine (H_2Pc) et un dérivé de pérylène (Me-PTc) (Fig. 1.19). Il publie un papier où il compare une CA en bi-couche à un nouveau type de CA représentée en Fig. 1.20.a.

Dans ce cas, la couche active est en fait constituée de trois couches de 40 nm chacune. Au dessus de l'ITO est d'abord évaporée une couche de Me-PTc. A l'aide d'une co-évaporation, une couche de ME-PTc mélangée à du H_2Pc est ensuite déposée au dessus de la première couche. Finalement une couche de H_2Pc recouvre le tout. La couche centrale réalisée par co-évaporation constitue une avancée majeure en photovoltaïque organique. En effet, un réseau interpénétré de chacun des composants est créé. Ce concept de CA est appelé hétérojonction en volume (désignée par BHJ à cause de sa dénomination anglophone (Bulk HeteroJunction)).

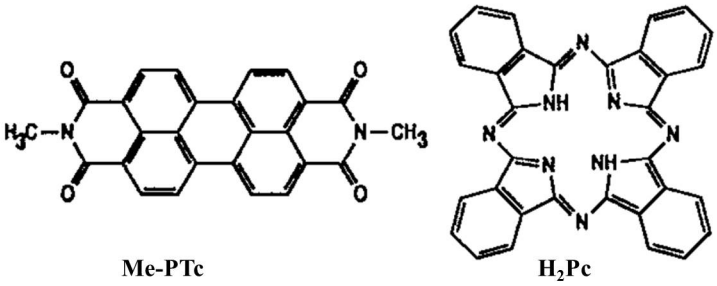


Fig. 1.19: Formules chimiques de la H_2Pc et du Me-PTc

Dans cette configuration les excitons créés ont une probabilité plus élevée de rencontrer une interface donneur/accepteur dans un rayon de 10 nm (Fig. 1.20.b). Ainsi une grande proportion des excitons générés pourront être dissociés. Le photocourant alors mesuré aux bornes d'un tel dispositif est deux fois supérieur à celui mesuré dans une cellule bicouche.

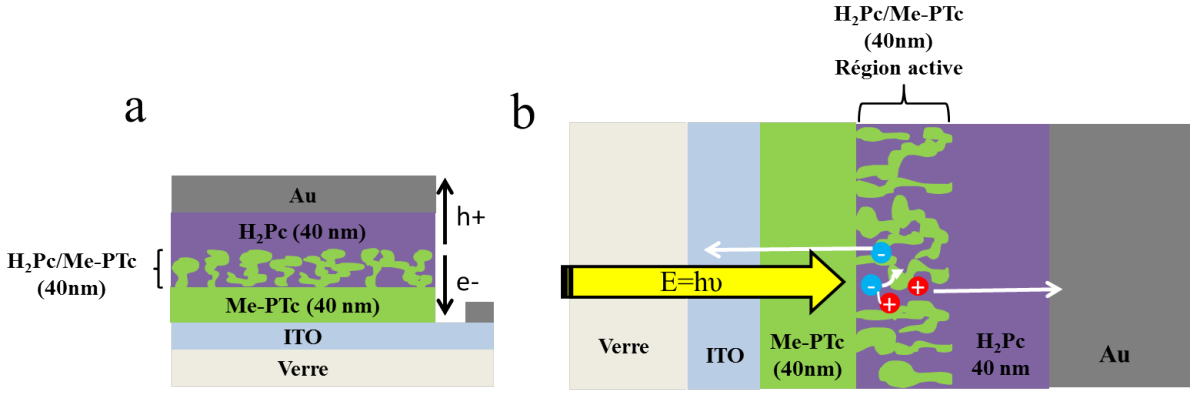


Fig. 1.20: a. Représentation de la cellule photovoltaïque réalisée par Hiramoto et al. en 1991[45]. b. Cheminement d'un exciton au sein de la CA.

Ce concept bien plus efficace a été largement étudié et amélioré au fil des années. De nos jours, il est possible de faire une BHJ à partir du donneur et de l'accepteur initialement dissous dans un même solvant. La solution obtenue est ensuite déposée sur le substrat pour former une CA d'une centaine de nanomètres. Afin d'extraire le maximum de charges, il est possible d'optimiser la taille des domaines de chacun des composants (l'idéal étant d'obtenir des domaines de l'ordre de la dizaine de nanomètres tout en conservant des chemins de percolation pour les charges).

Les cellules solaires organiques efficaces ont principalement été réalisées avec comme accepteurs des dérivés du fullerène tels que le $PC_{61}BM$ mentionné en section 1.2.2. La molécule de fullerène C_{60} a été pour la première fois mise en évidence en structure bi-couche par Sariciftci

et al.[47] en 1993. Cette molécule présente l'avantage d'avoir une LUMO assez basse en énergie, ainsi qu'une bonne conductance des électrons (10^{-4}S.cm^{-1}). Elle est en revanche peu soluble. En 1995, Hummelen et al.[48] présentent alors des dérivés du fullerène solubles dans certains solvants organiques. Ceci permit à Yu et al.[49] de faire la première BHJ polymère : fullerène déposée par voie liquide. Le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl-héxyloxy)-1,4-phénylène vinylène) (MEH-PPV) et le $PC_{61}BM$ (Fig. 1.21) dissous dans du xylène ont directement été déposés sur un substrat verre/ITO. Éclairé avec une lampe monochromatique de 20 mW/cm^2, ce dispositif a permis d'obtenir une efficacité de 2.9%.

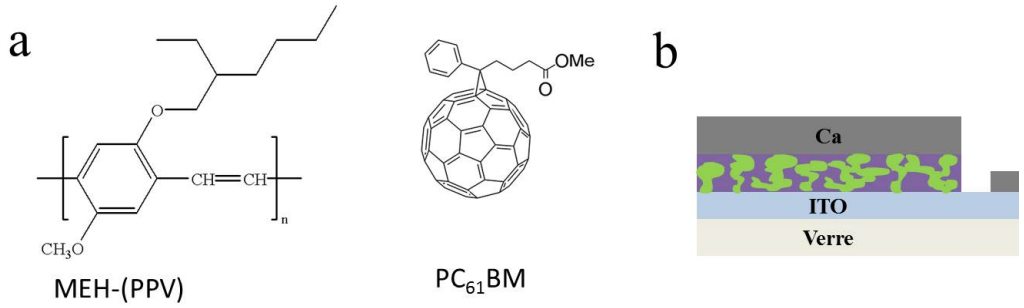


Fig. 1.21: a. Formules chimiques des composants utilisés pour réaliser la BHJ de Yu et al. en 1995[49] b. Représentation de la cellule photovoltaïque.

De nos jours le principal matériau accepteur utilisé reste le fullerène et ses dérivés[50], malgré l'émergence de nouveaux accepteurs prometteurs[51].Concernant les matériaux donneurs,de nombreux composants chimiques peuvent être utilisés. Les polymères offrant des propriétés filmogènes très intéressantes, la communauté scientifique a concentré ses efforts sur la synthèse de nombreux polymères donneurs. Un des plus connus et largement étudié est le P3HT, déjà présenté en section 1.2.3. En BHJ avec du $PC_{61}BM$, ce polymère permet d'obtenir une efficacité moyenne de 3,5%[52]. Cependant, il a une absorption lumineuse limitée. C'est pourquoi les polymères donneurs à faible bande interdite ont été développés[53, 54]. Ces polymères sont capables d'absorber la lumière ayant une longueur d'onde supérieure à 600 nm et peuvent permettre d'atteindre des performances supérieures à 10% [55, 56]. Bien que les polymères aient de bonnes propriétés filmogènes, il est difficile au niveau de la synthèse chimique d'assurer une reproductibilité d'un lot à un autre. Ainsi la polydispersité, la masse molaire ou le taux d'impuretés sont différents lors de chaque nouvelle synthèse chimique. D'un point de vue industriel, ceci est problématique car chaque lot de polymère demande un réajustement des formulations. C'est pourquoi certains groupes de recherche ont focalisé leurs efforts sur la synthèse de petites molécules donneuses d'électrons. Ces matériaux contrairement aux polymères peuvent être pro-

duits en assurant une bonne reproductibilité. Cette classe de molécules sera détaillée en section 1.3.

1.2.6 Caractérisation d'une cellule solaire

Afin de caractériser une cellule solaire et d'en calculer son efficacité, le premier élément à définir est la source lumineuse employée. En effet, au commencement du photovoltaïque organique, chaque groupe utilisait des sources lumineuses très diverses[49]. Avec l'émergence de nombreux dispositifs photovoltaïques, il a été nécessaire de définir une norme afin de pouvoir comparer les performances de chacun. L'idée étant de s'approcher au mieux de la lumière émise par le soleil[57], la communauté a établi que le plus pertinent était d'utiliser le spectre d'émission solaire AM 1.5 G[58] déjà utilisé dans le photovoltaïque inorganique (Fig. 1.22.a). Ce spectre est représentatif d'un rayonnement solaire reçu par temps clair et lorsque le soleil se trouve à un angle de 48,2° par rapport au zénith (Fig. 1.22.b). Il prend en compte la lumière émise par le soleil après avoir traversé 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère ainsi que les réflexions de ce rayonnement sur le sol.

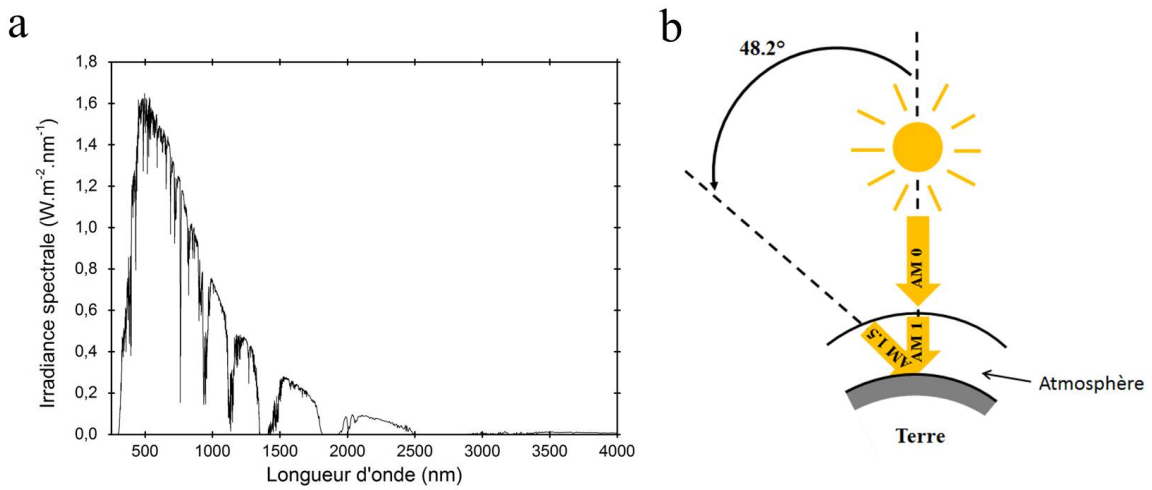


Fig. 1.22: a. Graphique représentant le spectre AM 1.5 G. b. Schéma des conditions pour obtenir un spectre AM 1.5 G.

Il existe plusieurs types de lampes capables de produire un tel rayonnement comme par exemple celles à base d'halogénures métalliques, dont certaines sont connues sous le nom de HMI (Hydrargyrum medium-arc iodide) ou encore celles au Xénon.

La caractérisation d'un composant photovoltaïque s'obtient en mesurant le courant aux bornes d'une cellule soumise à une différence de potentiel (Fig. 1.23.a). Deux mesures sont

nécessaires, une première dans le noir et une seconde sous un éclairement de 100 mW/cm^2 à l'aide d'une des lampes énoncées précédemment. Dans le noir, une cellule solaire se comporte comme une simple diode, et sous illumination, elle génère du courant. Elle est modélisée par un générateur de courant en parallèle avec une diode et possédant à la fois une résistance série R_s et une résistance parallèle R_{sh}[59] (Fig. 1.23.b). Il est possible de déterminer la valeur de ces résistances grâce aux courbes caractéristiques. Il est également important d'en extraire 4 autres paramètres : J_{sc}, V_{oc}, FF, PCE.

La J_{sc} est la densité de courant mesurée lorsque la cellule est en court-circuit, c'est à dire quand la tension à ses bornes est nulle. Ce paramètre, représentatif de la génération et la collection des porteurs de charges, dépend fortement de l'intensité lumineuse, de la morphologie et de l'épaisseur de la CA et du coefficient d'absorption des matériaux.

La V_{oc} est la tension mesurée lorsque la cellule est en circuit ouvert, c'est à dire quand le courant à ses bornes est nul. En ce point tous les excitons photogénérés se recombinent. Cette grandeur est directement liée à la différence énergétique entre la HOMO du donneur (E^D_{HOMO}) et la LUMO de l'accepteur (E^A_{LUMO}). Empiriquement il a été défini par[60] :

$$V_{oc} = \frac{1}{e}|E^D_{HOMO} - E^A_{LUMO}| - 0,3 \tag{1.1}$$

e étant la charge électrique d'un proton et valant $1,60.10^{-19}$ C.

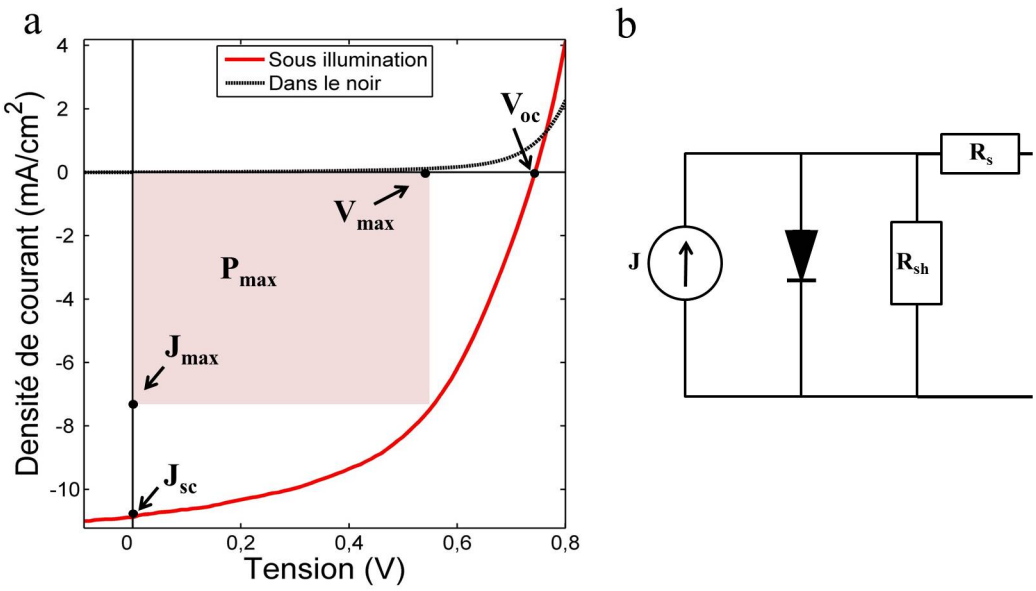


Fig. 1.23: a. Courbes caractéristiques d'une cellule solaire b. Circuit équivalent d'une cellule solaire.

Le FF est le facteur de forme d'une cellule. Une cellule idéale aura un FF s'approchant de 1, alors qu'une très mauvaise cellule aura un FF de l'ordre de 0,25. Il se détermine de la manière suivante :

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \tag{1.2}$$

Ce facteur est largement influencé par les résistances séries et parallèles, respectivement R_s et R_{sh} (Fig. 1.23.b). Il est possible de les déterminer grâce aux courbes caractéristiques de la cellule obtenues lors de la mesure, elles sont définies de la manière suivante :

$$R_s = (\frac{dV}{dJ})_{J\to 0} \quad et \quad R_{sh} = (\frac{dV}{dJ})_{V\to 0} \tag{1.3}$$

La R_s est représentative des différentes résistances au sein de la cellule photovoltaïque. Elle est liée à la résistance des matériaux utilisés mais aussi à la qualité des contacts entre chaque couche. Une forte R_s entrainera une baisse du FF et peut également impacter la V_{oc} et le J_{sc}.

La R_{sh} représente quant à elle, les pertes de courant au sein du dispositif. Ces pertes peuvent être dues à des défauts dans les couches ou à des recombinaisons. Plus cette résistance est élevée, plus la cellule s'approche de l'idéalité et donc plus le FF sera grand. Elle se calcule généralement à $V \to 0$ mais il est aussi possible de l'estimer à $V < 0$. Dans ce manuscrit, elle est calculée à $V = -0,9V$.

Le dernier paramètre incontournable d'une cellule photovoltaïque est le PCE (Power Conversion efficiency). Il définit l'efficacité d'une cellule et se calcule ainsi :

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \qquad or,\ P_{max} = J_{max}V_{max} = J_{sc}V_{oc}FF \qquad donc,\ PCE = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \tag{1.4}$$

P_{in} étant la puissance incidente et valant 100 mW/cm^2.

1.3 Les petites molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide

Maintenant que tous les outils nécessaires à la compréhension et la caractérisation d'une cellule solaire ont été exposés, nous allons voir la catégorie de matériaux donneurs qui a été utilisée pour cette thèse : les petites molécules. Afin de répondre aux attentes du projet, et donc d'évaluer la possible utilisation de petites molécules dans le procédé d'enduction mis au point par ARMOR, j'ai dans un premier temps effectué une recherche bibliographique. Cette première

étude a permis de choisir une molécule déposable par voie liquide, commercialement disponible et présentant des rendements satisfaisants.

1.3.1 Origine, histoire et devenir

A ce jour, la plupart des CA des cellules photovoltaïques organiques sont faites à base de polymères semi-conducteurs donneurs d'électrons mélangés à un matériau accepteur d'électrons dérivé du fullerène. L'utilisation de polymères solubles dans des solvants organiques est très répandue et permet depuis peu d'atteindre des rendements de conversion dépassant les 10%[56]. Cependant, les polymères peuvent présenter des limitations. En effet, la production à grande échelle de polymères de manière répétable est un défi. Les lots de polymère d'une production à l'autre peuvent varier en termes de polydispersité, masse molaire et niveau d'impuretés. A contrario des polymères, la production de matériaux à faible masse molaire, plus connus sous le nom de petites molécules, est possible à grande échelle avec un très bon taux de répétabilité[61]. Les petites molécules ont pourtant été souvent délaissées au profit des polymères. Au point que la communauté finit même par parler de cellules polymères en référence aux cellules organiques.

Il est intéressant de noter qu'originellement le domaine du photovoltaïque organique a connu ses premières heures de gloire grâce aux petites molécules (Fig. 1.24). Cela commence en 1978 avec Morel et al. qui mettent au point une cellule photovoltaïque faite avec une mérocyanine[62]. Bien que n'ayant pas d'accepteur, le dispositif permet tout de même d'obtenir des efficacités de 0,7%. Huit ans plus tard, Tang et al.[42] réalisent la fameuse cellule bicouche (section 1.2.5), grâce là aussi à une petite molécule donneuse : la phtalocyanine de cuivre. Quelques années plus tard, Hiramoto et al. publient la première cellule en BHJ [45]. Le matériau donneur est aussi une petite molécule : une phtalocyanine non métalisée (section 1.2.5).

La question que l'on se pose alors est : pourquoi les petites molécules donneuses ont-elles été mises de côté ? Il faut savoir que, deux ans après la BHJ de Hiramoto et al., les polymères donneurs ont commencé à faire leur apparition avec le MEH-PPV[47]. Alors que jusqu'à présent les couches minces de matériaux donneurs étaient principalement réalisées par évaporation, les polymères offrent eux la possibilité de produire des films minces homogènes par voie liquide. Ainsi, très rapidement la communauté imagine l'industrialisation des panneaux solaires organiques grâce à ces matériaux et concentre ses efforts sur la synthèse de polymères donneurs efficaces.

Cependant, quelques groupes ont continué à croire au potentiel des petites molécules don-

neuses d'électrons qui, relativement aux polymères, sont plus faciles à synthétiser. Ainsi, en 2001 Schmidt-Mende *et al.* publient une nouvelle petite molécule donneuse : l'hexabenzocorène hexaphényl substitué[63]. Cette molécule étant un cristal liquide discotique, elle présente l'avantage de s'auto-arranger en colonnes. Elle permet ainsi d'obtenir une mobilité de 0,22 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Le donneur et l'accepteur sont dissous dans du chloroforme ($CHCl_3$) et déposés directement sur un substrat d'ITO. La structure directe utilisée (ITO/CA/Al) permit d'obtenir une efficacité de 2% dans des conditions très particulières (sous une lumière monochromatique de 490 nm avec une intensité de 0,47 mW/cm^2). Ce composé se dégrade malheureusement très rapidement lorsqu'il est soumis à une forte intensité lumineuse.

En 2002, Anthony *et al.*[64] modifient le pentacène en y ajoutant le triisopropylsilyléthynyle (TIPS) acétylène, ils créent les premiers TIPS-pentacènes. Cette molécule contrairement au pentacène à l'avantage d'être soluble dans la plupart des solvants organiques et de favoriser l'empilement des liaisons π-π. Même si la viscosité de ce composé ne permet alors pas d'obtenir des films satisfaisants, il sera tout de même possible à Lloyd *et al.* d'obtenir en 2006, par évaporation en structure bicouche, une efficacité de 0,5%[65].

La même année, Sun *et al.*[66] obtiennent 0,8% avec une structure directe (ITO/PEDOT : PSS/CA/Al). La CA utilisée est une BHJ alors formée d'un oligothiophène en forme de "X" et d'un $PC_{61}BM$ dissous initialement dans de l'o-dichlorobenzène (ODCB).

Deux autres petites molécules voient également le jour, la triphénylamine-oligothiophène[67] et triphénylamine-thiénylènevinylène[68]. En bicouche avec du C_{60} ces deux composés permettent d'obtenir des efficacités respectives de 0,32% et 0,8%.

En 2007, l'anthradithiophène[69] fait son entrée. Cette molécule qui est en fait un TIPS-pentacène dont les deux cycles de bout de chaîne ont été remplacés par des thiophènes, permet d'obtenir le record de l'époque. En effet, en structure directe (ITO/PEDOT : PSS/CA/CsF/Al) avec une CA en BHJ par voie liquide, elle a permis d'obtenir 1% d'efficacité. Ce composé est également très cristallin et présente une mobilité de trous élevée (0,11 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).

En 2008, les mérocyanines sont remises au goût du jour avec Kronenberg *et al.*[70], ils réalisent eux aussi une BHJ par voie liquide et parviennent à un rendement de 1,7%. Dans le même temps, est publiée une squaraine[71] qui mélangée à du $PC_{61}BM$ en BHJ permet d'obtenir une efficacité de 1,24%.

2009 marque le grand retour des petites molécules donneuses d'électrons (Fig. 1.25.a). En effet, Walker *et al.*[72] utilisent un colorant rouge, le dikétopyrrolopyrrole (DPP), très utilisé dans les peintures. Ils le modifient et obtiennent 4,4% en BHJ par voie liquide avec du

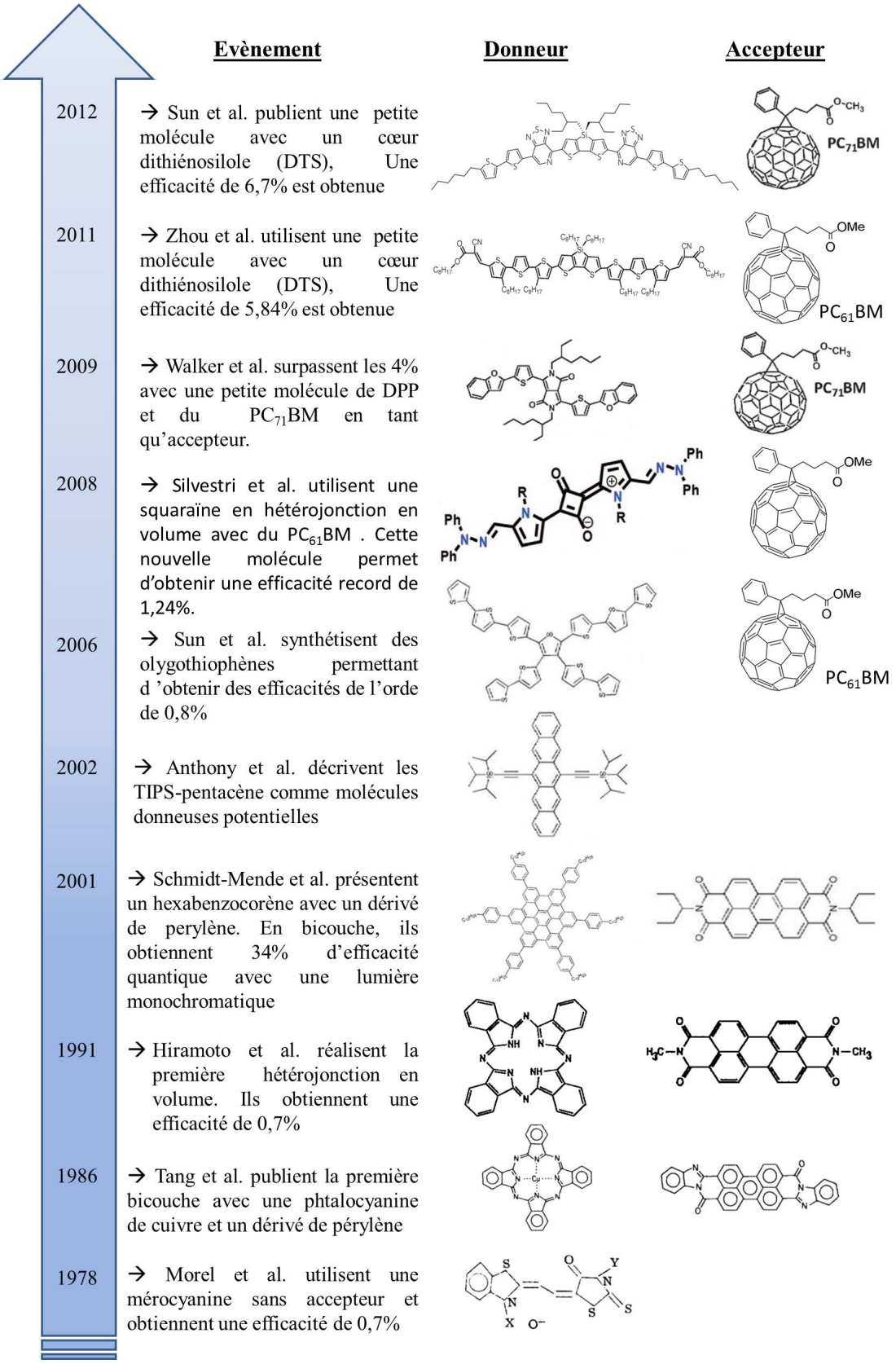


Fig. 1.24: Les évènements marquants de l'histoire des petites molécules donneuses d'électrons.

$PC_{61}BM$ comme accepteur. A partir de cette année, de nombreux composés performants pouvant conduire à des CA en BHJ par voie liquide sont publiés (Fig. 1.25.b).

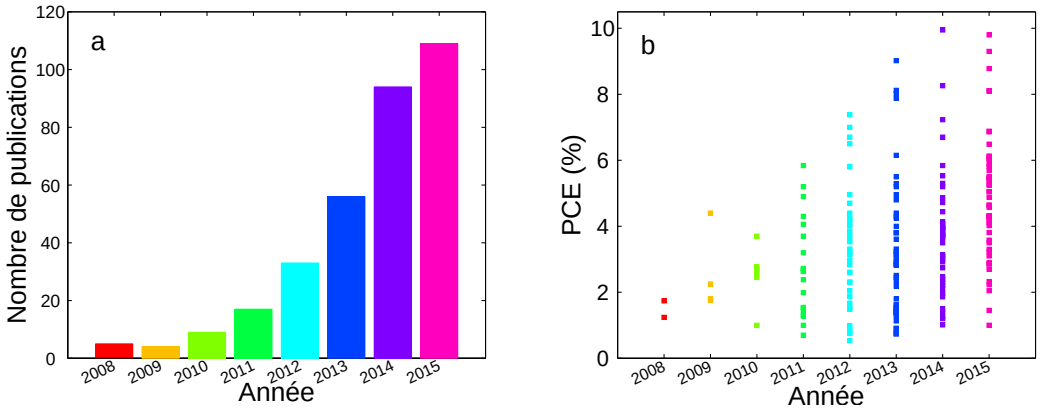


Fig. 1.25: a. Nombre d'articles référencés sur la base de données Scopus répondant à la recherche :"small molecule* solution processed organic solar cell* ". b. Efficacité des cellules solaires réalisées avec une petite molécule donneuse par voie liquide en fonction de l'année de publication.

Les petites molécules performantes sont alors principalement synthétisées avec des groupements chimiques tels que le dithiénosilole (DTS), le dithiénogermole (DTG), le benzodithiophène (BDT), la porphyrine, le bore-dipyrométhène (BODIPY), l'insoindigo, le DPP, la squaraine, la triphénylamine (TPA), le benzothiadiazole, le carbazole ou encore le thiophène (Fig. 1.26). Elles peuvent, soit être directement un dérivé d'un de ces groupements, soit être une combinaison de ces groupements. En combinant des groupements électro-donneurs avec des groupements électro-attracteurs, il est possible de réduire l'énergie de la bande interdite et d'obtenir ainsi des semi-conducteurs organiques absorbant dans le rouge et le proche infrarouge.

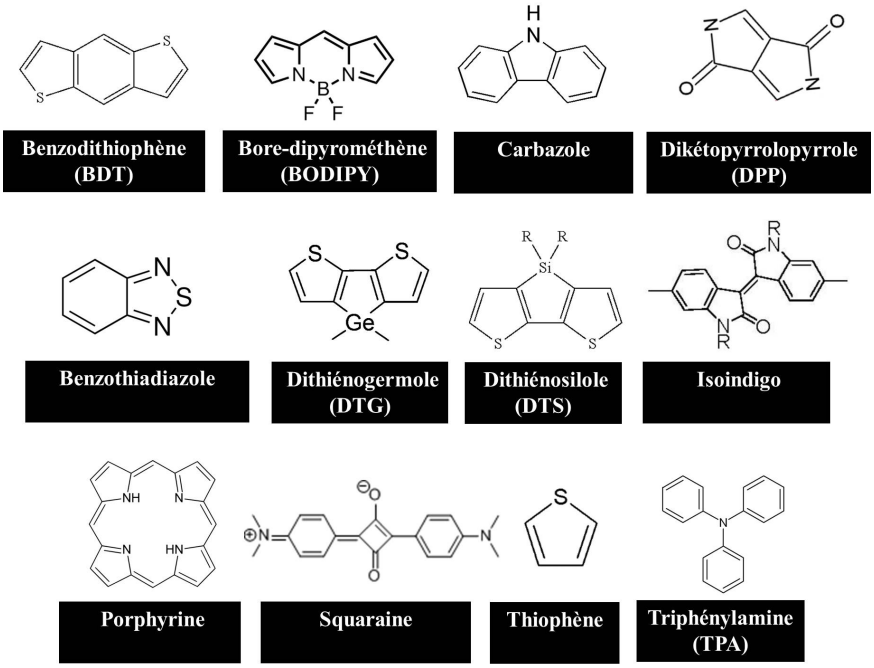


Fig. 1.26: Les différents groupements utilisés en chimie pour synthétiser des petites molécules donneuses d'électrons performantes

On peut par exemple greffer des thiophènes sur un groupement DTS. Cette combinaison a permis à Zhou *et al.*[73] d'obtenir une efficacité de 5,84% en structure directe. Sun *et al.* ont quant eux synthétisé une molécule avec comme unité centrale un DTS, sur laquelle ils ont greffé de chaque côté un benzothiadiazole et une chaine de thiophènes. Cette molécule permet en 2012 d'obtenir une efficacité record de 6,7% [74]. De nombreuses combinaisons sont possibles et les plus performantes (permettant d'obtenir des efficacités supérieures à 6,0%) seront présentées dans la section suivante.

1.3.2 Les petites molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide performantes

Il existe aujourd'hui un grand nombre de petites molécules donneuses déposables par voie liquide. Dans cette section, seules les petites molécules ayant des performances supérieures à 6% ont été répertoriées. Par soucis de clarté, ces composés ont été classés par famille. De plus, un tableau récapitulatif classant toutes ces molécules par ordre décroissant de PCE a été placé en fin de section (Tab. 1.2).

1.3.2.1 Les molécules contenant un cœur BDT

Parmi les molécules les plus performantes, on trouve celles contenant un cœur BDT. En effet, le fait de remplacer un atome de carbone par un atome de souffre plus volumineux permet d'améliorer le recouvrement orbitalaire[75]. De plus, le BDT possède un système π-conjugué plan et symétrique ce qui permet un bon empilement des liaisons π-π.

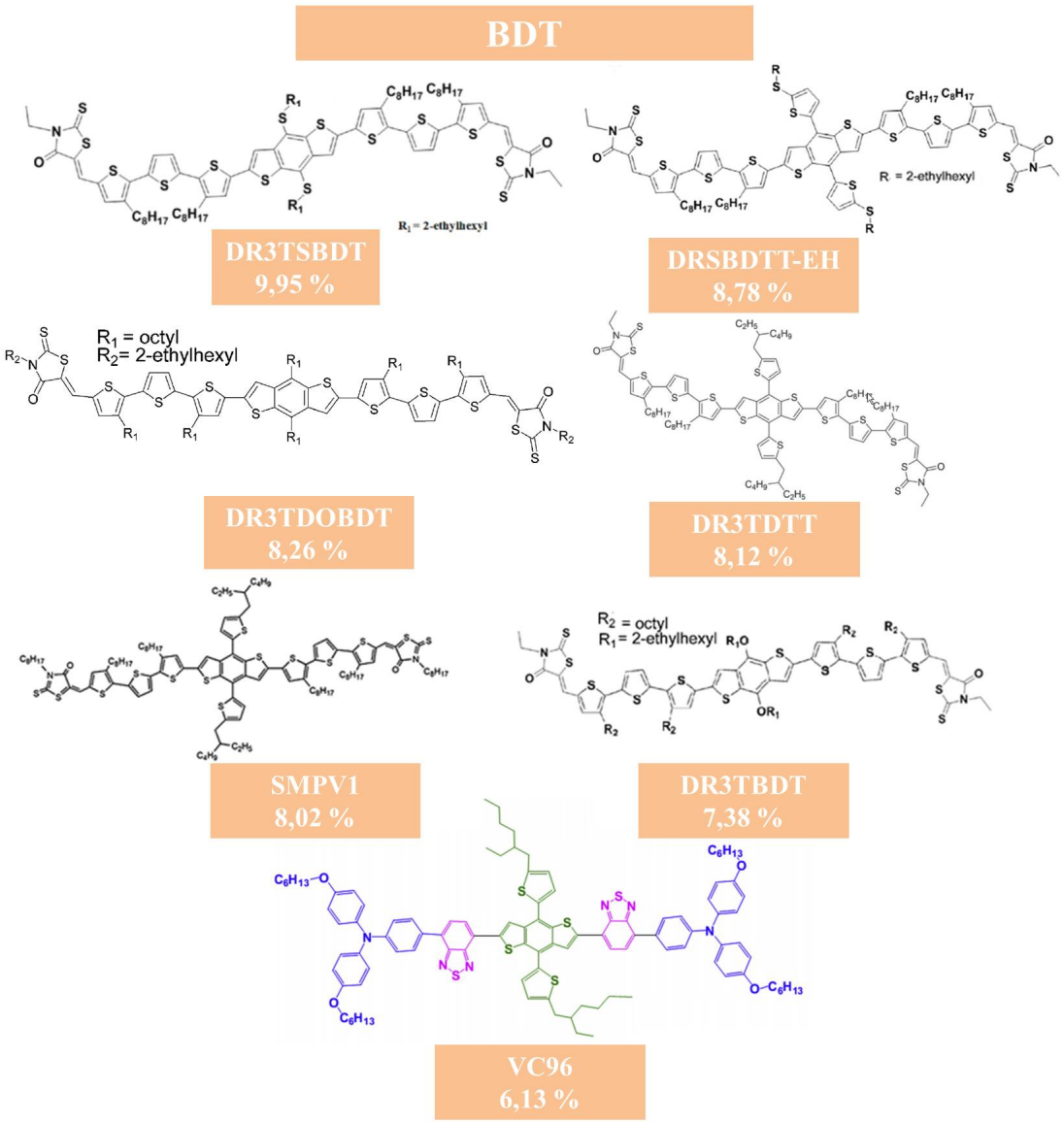


Fig. 1.27: Formules chimiques, noms et PCE des molécules contenant un cœur BDT ayant un PCE supérieur à 6%.

Ce groupement a d'abord largement été utilisé pour synthétiser des polymères donneurs d'électrons très efficaces[76]. Il a été ensuite utilisé en tant qu'unité centrale pour des petites molécules donneuses d'électrons (Fig. 1.27). Il est possible de greffer symétriquement sur cette

unité centrale 2 chaines terthiophènes terminées par une 3-éthylrhodanine, puis en position 1 et 4 du benzène central, deux chaines octyloxy. Zhou *et al.* parviennent à faire cela et obtiennent en 2012 le DR3TBDT(Fig. 1.27). Cette molécule associée à du $PC_{71}BM$ en cellule directe a conduit à une efficacité de 7,38% [77]. Il est possible de synthétiser de nombreuses variantes de ce composé, notamment en changeant les chaînes greffées en position 1 et 4 du benzène central (Fig. 1.27) (DR3TSBDT, DRSBDTT-EH, DR3TDOBDT, DR3TDTT et SMPV1). Le dérivé appelé DR3TSBDT, ayant des chaînes 2-éthylhéxylsulfoxyl en position 1 et 4 du benzène central, présente à ce jour l'efficacité record obtenue avec une petite molécule donneuse d'électrons (9,95 %)[78].

Récemment, le groupe de Palomares *et al.*[79] ont également synthétisé une molécule utilisant le BDT comme unité centrale. Un groupement benzothiadiazole et une TPA ont été greffés de chaque coté du BDT puis en position 1 et 4 du benzène central, une chaîne 2-éthylhéxylthiophène a été ajoutée. Cette molécule a permis d'obtenir une efficacité de 6,13% en structure directe avec du $PC_{71}BM$ (Tab. 1.2).

1.3.2.2 Les molécules dérivées d'oligothiophène

Le thiophène est un des groupements chimiques les plus utilisés en électronique organique et a longtemps été considéré comme une des unités les plus performantes[80]. En liant des thiophènes par une simple liaison, on obtient des oligothiophènes qui ont été largement étudiés par le groupe de Roncali [68]. Ce groupement est également l'unité d'un des polymères donneurs les plus étudiés : le P3HT. En Fig. 1.28, sont représentées les molécules dérivées d'oligothiophène les plus performantes de la littérature.

De manière à obtenir une énergie de bande interdite adéquate, il est important d'avoir une répétition de 5 à 10 motifs de thiophènes et d'ajouter en fin de chaîne un groupement électro-attracteur. En 2013, Yang *et al.* ont synthétisé un sexithiophène, terminé de part et d'autre par un sélénophène et un groupe ester. Cette molécule nommée T3 (Fig. 1.28) a permis d'obtenir une efficacité de 6,15% (Tab. 1.2).

Plus récemment des molécules de type DRCNXT ont été synthétisées. Ces composés sont constitués d'une chaîne de X thiophènes, terminée de part et d'autre par un groupement 2-(3-éthyl-4-oxothiazolidin-2-ylidène)malononitrile. La meilleure efficacité est obtenue pour la molécule possédant une chaîne à 5 thiophènes. Cette molécule associée à du $PC_{71}BM$ a permis d'obtenir une efficacité de 9,8% en cellule directe [81].

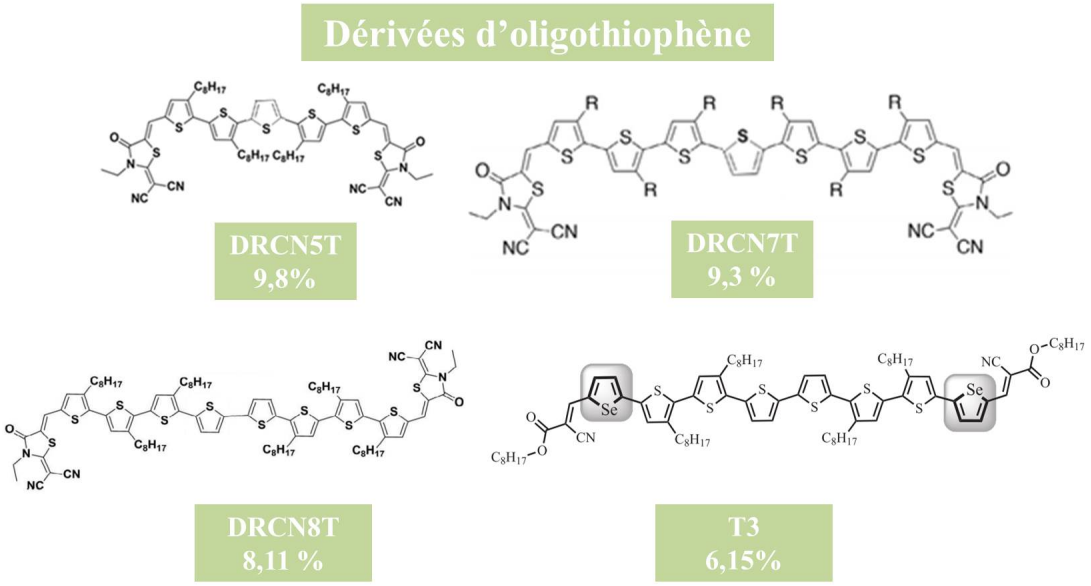


Fig. 1.28: Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées d'oligothiophène ayant un PCE supérieur à 6%.

1.3.2.3 Les molécules dérivées de la squaraine

La squaraine est une molécule fluorescant fortement dans le rouge et le proche infrarouge. Elle possède un cycle central à 4 carbones caractéristique et fortement déficient en électrons. Ce groupement est très intéressant pour créer des petites molécules donneuses. Elle a été initialement mise en avant en 2008 par Silvestri *et al.*[71]. A l'époque, il avait été possible d'obtenir une efficacité de 1,24% avec du $PC_{61}BM$. Elle a depuis été largement étudiée et il existe notamment une famille de composés ayant montré des performances remarquables : les ASQ5N-X (Fig. 1.29), X désignant les atomes greffés sur le benzène de bout de chaîne. En fonction du type d'atome greffé, il est possible de modifier l'énergie de bande interdite et d'obtenir des efficacités plus grandes. Ainsi Yang *et al.* ont montré que les meilleurs performances étaient obtenues en greffant soit un cyanure (CN-) soit deux atomes de fluor en positon 1 et 3 du benzène[82, 83]. Ces deux molécules notées respectivement ASQ5N-CN et ASQ5N-DF permettent d'obtenir des efficacités de 6,11% et 6,04% en structure directe avec du $PC_{71}BM$ (Tab. 1.2).

1.3.2.4 Les molécules dérivées de la porphyrine

Une porphyrine est un macrocycle hétérocyclique constitué de quatre sous-unités de pyrrole jointes sur les carbones alpha par quatre ponts méthine. Les porphyrines présentent ainsi une cavité centrale où il est possible d'insérer un métal (Fig. 1.26). On peut par exemple y mettre un atome de fer, on obtient l'hème qui est un constituant de base de l'hémoglobine et donne la

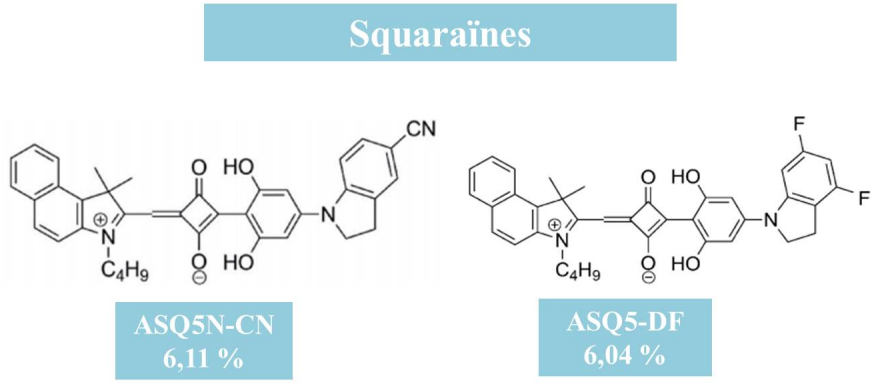


Fig. 1.29: Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées de squaraine ayant un PCE supérieur à 6%.

couleur rouge au sang. Il est également possible de combiner une porphyrine à du manganèse et d'obtenir ainsi la chlorophylle. Si le métal inséré est un cuivre, on a de la vitamine B12. En photovoltaïque organique[84], ces composés sont très intéressants car ils présentent une forte absorption à la fois dans la partie bleue et rouge du spectre visible[85]. Il est également possible de les fonctionnaliser assez facilement au niveau du macrocycle. Ainsi, la fonctionnalisation d'une molécule de porphyrine avec des groupements DPP placés symétriquement de part et d'autre du macrocycle et l'insertion d'un atome de zinc au centre conduit à la molécule de DPPEZnP-O (Fig. 1.30). Cette molécule publiée par Qin *et al.*[86] en 2014 a permis d'obtenir en structure directe avec du $PC_{71}BM$ une efficacité de 7,3% (Tab. 1.2). Plus récemment, Chen *et al.* ont synthétisé un dérivé de porphyrine où ils ont greffé symétriquement un éthynylbenzène sur le macrocycle de porphyrine puis une 3-éthylrhodanine. Ce travail a permis d'obtenir une petite molécule à faible bande interdite (CS-I) (Fig. 1.30) qui, combinée avec du $PC_{71}BM$, donne 6,49% d'efficacité [87] (Tab. 1.2).

1.3.2.5 Les molécules dérivées du DPP

Le DPP (Fig. 1.26) est un pigment qui a été inventé dans les années 80. Suivant la fonctionnalisation de cette molécule, il est possible d'obtenir une palette de couleur allant de l'orange au rouge pourpre. Bien que petite, cette molécule présente une bonne résistance à la chaleur. En photovoltaïque organique, cette molécule est largement utilisée comme entité électro-acceptrice. Elle a notamment servi à la confection de polymères donneurs[88] à faible bande interdite mais aussi à la synthèse de nouvelles petites molécules acceptrices d'électrons[89] (dans le but de remplacer les dérivés du fullerène). Dans le cas des petites molécules donneuses d'électrons, l'intégration de cette entité a permis de mettre au point des molécules performantes

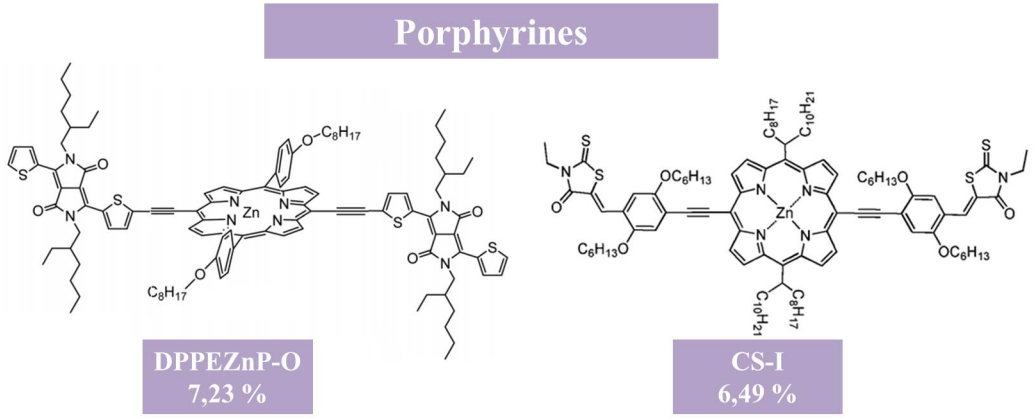


Fig. 1.30: Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées de porphyrines ayant un PCE supérieur à 6%.

comme le DTP-DPP (Fig. 1.31) synthétiser par Jung *et al.* en 2015[90] qui en structure inverse avec du $PC_{71}BM$ ont obtenu 6,88% (Tab. 1.2). Une autre molécule a également montré une efficacité notable : le NDPPFBT[91] (Fig. 1.31). Cette dernière, en structure directe avec du $PC_{71}BM$ a permis d'obtenir une efficacité de 6,86%.

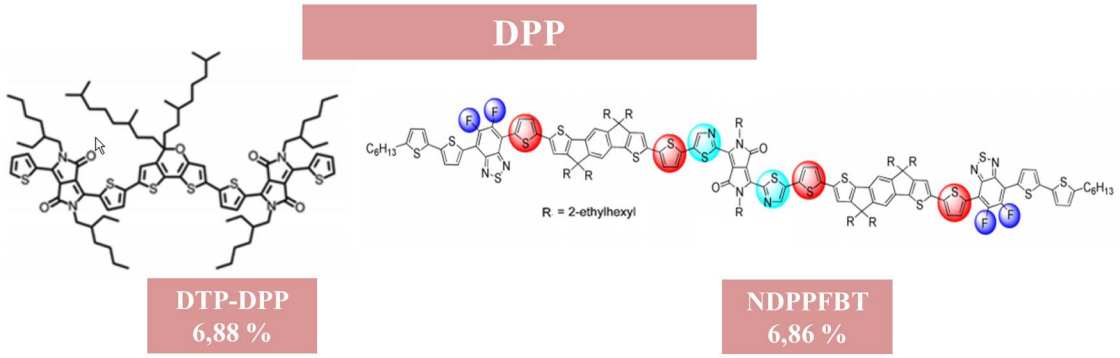


Fig. 1.31: Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées du DPP ayant un PCE supérieur à 6%.

1.3.2.6 Les molécules contenant un coeur DTX

La première génération de molécules performantes dans cette catégorie sont celles possédant un cœur DTS (Fig. 1.26). En effet, en 2012, le groupe de Liu *et al.* atteint les 6,5% avec une molécule nommée X2[92], alternant un motif de DTS et de benzothiadiazole (Fig. 1.32). la même année, Sun *et al.*[74] greffent symétriquement sur un DTS deux molécules de thiazolopyridine. Le fait de lier une molécule de DTS (donneuse d'électrons) à une thiazolopyridine (acceptrice d'électrons), entraîne un abaissement de la HOMO et un maintient d'un haut potentiel d'oxydation. L'ajout d'une chaîne hexylbithiophène de part et d'autre de la molécule

permet d'étendre le système π-conjugué mais aussi d'améliorer les propriétés filmogènes de la molécule finale. Ils obtiennent le DTS(PTTh$_2$)$_2$ (Fig. 1.32) qui, mélangé à du PC$_{71}$BM, permet d'obtenir 6,7% en structure directe de type ITO/MoO$_3$/BHJ/Al. Cette molécule présente cependant le désavantage de ne pas pouvoir être déposée sur une interface de PEDOT : PSS [93]. En effet, les azotes situés sur le groupement thiazolopyridine de la molécule de DTS(PTTh$_2$)$_2$ possèdent un doublet non liant conférant à la molécule un caractère basique. Or, le PEDOT :PSS est acide, il réagit donc avec la molécule de DTS(PTTh$_2$)$_2$ et crée une fine couche isolante. Ceci a pour conséquence directe de réduire l'extraction des trous et de diminuer considérablement les performances photovoltaïques.

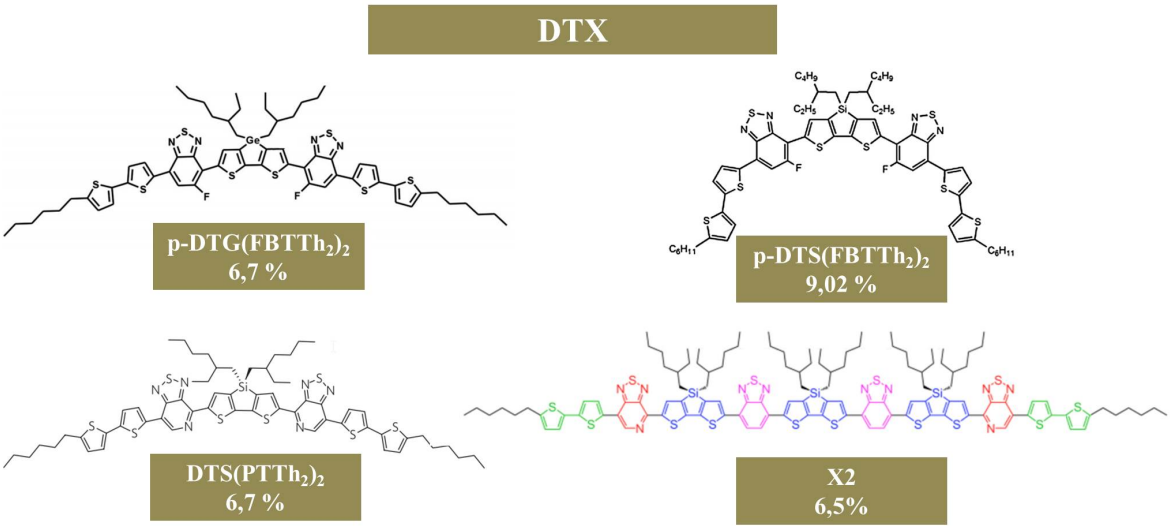


Fig. 1.32: Formules chimiques, noms et PCE des molécules contenant un coeur DTX ayant un PCE supérieur à 6%.

Afin de s'affranchir de ce problème et de pouvoir déposer la molécule sur tous types d'interfaces, van der Poll *et al.*[94] ont alors synthétisé la même molécule mais en remplaçant les atomes d'azote par des atomes de fluor. Les atomes de fluor ne possédant pas de doublets non liants, ne présentent donc pas de caractère basique. Il n'y aura donc pas de réaction entre cette molécule et le PEDOT : PSS. Cette nouvelle molécule, appelée p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a permis d'obtenir une efficacité de 7% avec du PC$_{71}$BM en structure directe de type ITO/PEDOT : PSS/BHJ/Ca/Al. Des améliorations au niveau architecturale ont été réalisées et il a été montré qu'il était possible d'obtenir des rendements de 9,02%[95] et 7,88% respectivement en structure directe (Fig. 4.1.a) et inverse (Fig. 4.1.b).

Récemment, il a été montré qu'il était aussi possible de remplacer l'atome de silicium par un atome de germanium. Cette molécule (p-DTG(FBTTh$_2$)$_2$) a montré des performances similaires

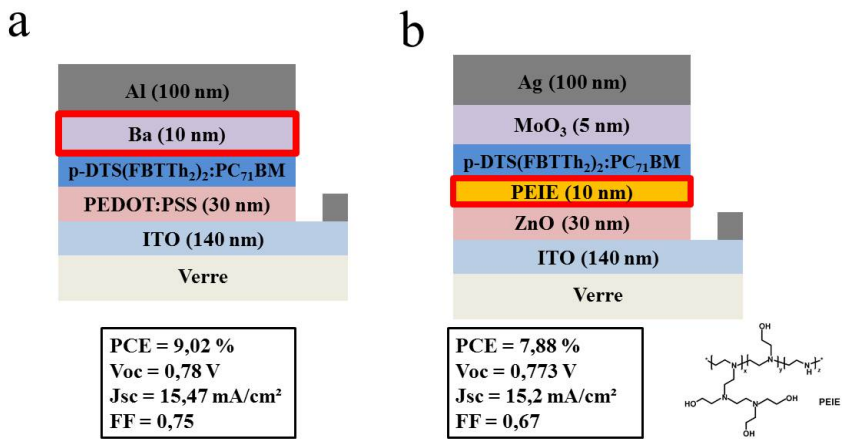


Fig. 1.33: Représentation des architectures permettant d'obtenir des hauts rendements. a. Structure directe optimisée réalisée par Gupta *et al.* [95]. b. Structure inverse optimisée réalisée par Kyaw *et al.* [39]

à son analogue, en structure directe avec du $PC_{71}BM$, une efficacité de 6,7% a été obtenue[96].

Pour une application industrielle, il est préférable d'utiliser une molécule ayant montré des rendements supérieurs à 6% en petite cellule à l'échelle laboratoire, pour espérer obtenir des rendements supérieurs à 3% en module. Toutes ces petites molécules donneuses ont été classées par ordre décroissant de PCE (Tab. 1.2). On remarque que la plupart des molécules performantes ont été publiées à partir de 2014. Ces travaux de thèse ayant démarrés en 2013, le choix d'une petite molécule donneuse d'électrons déposable par voie liquide a donc été restreint. La molécule de $DTS(PTTh_2)_2$ présente des limitations d'utilisation à cause de son fort caractère basique, pour cette raison, le choix s'est porté sur son analogue : $p\text{-}DTS(FBTTh_2)_2$. Cette dernière présente l'avantage d'être déposable sur tous types d'interface, d'avoir des rendements approchant les 8% en structure inverse et d'être commerciale.

Année	Molécule	Accepteur	Solvant	Structure	PCE (%)	V_{oc} (V)	FF (-)	J_{sc} (mA/cm^2)	Réf.
2014	DR3TSBDT	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**9,95**	0,92	0,74	14,61	[78]
2015	DRCN5T	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**9,8**	0,92	0,68	15,66	[81]
2015	DRCN7T	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**9,3**	0,913	0,69	13,06	[97]
2013	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	$PC_{71}BM$	CB	Directe	**9,02**	0,78	0,75	15,47	[95]
2015	DRSBDTT-EH	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,78**	0,91	0,73	13,38	[98]
2014	DR3TDOBDT	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,26**	0,94	0,70	12,56	[99]
2013	DR3TBDTT	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,12**	0,93	0,66	13,17	[100]
2015	DRCN8T	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,11**	0,88	0,65	14,07	[101]
2015	BIT-4F	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,1**	0,9	0,76	11,9	[102]
2013	SMPV1	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**8,02**	0,94	0,70	12,17	[103]
2012	DR3TBDT	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**7,38**	0,93	0,65	12,21	[77]
2014	DDPEZnP-O	$PC_{61}BM$	CB	Directe	**7,23**	0,71	0,64	16	[86]
2015	DTP-DPP	$PC_{71}BM$	CB	Inverse	**6,88**	0,8	0,61	14,12	[90]
2015	NDPPFBT	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,86**	0,88	0,72	11	[91]
2012	DTS(PTTh$_2$)$_2$	$PC_{71}BM$	CB	Directe	**6,7**	0,78	0,59	14,4	[74]
2014	p-DTG(FBTTh$_2$)$_2$	$PC_{71}BM$	CB	Directe	**6,7**	0,75	0,66	13,6	[96]
2012	X2	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,5**	0,66	0,65	15,2	[92]
2015	CS-I	$PC_{71}BM$	CB	Directe	**6,49**	0,9	0,52	13,72	[87]
2013	T3	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,15**	0,85	0,67	10,79	[104]
2015	VC96	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,13**	0,88	0,61	11,42	[79]
2015	ASQ5-CN	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,11**	0,85	0,58	12,4	[82]
2015	ASQ5-DF	$PC_{71}BM$	$CHCl_3$	Directe	**6,04**	0,85	0,56	12,68	[83]
2015	J	$PC_{71}BM$	ODCB	Directe	**6,02**	0,82	0,66	11,18	[105]

Tab. 1.2: Tableau répertoriant les molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide les plus performantes à ce jour.

1.4 Détermination de solvants utilisables en industrie

Si l'on regarde le tableau 1.2, on s'aperçoit que toutes les cellules performantes à base de petites molécules déposables par voie liquide ont été réalisées avec des solvants chlorés. En effet, les principaux solvants utilisés pour la fabrication de dispositifs photovoltaïques dans les laboratoires universitaires sont le $CHCl_3$, le chlorobenzène (CB) ou l'ODCB. Ces solvants, bien qu'adéquats pour la solubilisation des semi-conducteurs organiques, sont classés selon la norme Européenne parmi les substances chimiques cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR). Dans un souci d'industrialisation, il n'est donc pas concevable d'utiliser ce type de solvants et il est nécessaire de trouver des solvants alternatifs.

Le domaine du photovoltaïque organique n'est pas le premier domaine nécessitant le remplaçant de solvants non utilisables en industrie. En effet, les entreprises de l'industrie pharma-

ceutique ou de la chimie des polymères ont déjà dû faire face à ce problème[106, 107]. Dans ces domaines, la détermination de solvants alternatifs se fait depuis longtemps à l'aide de la méthode de Hansen[108, 109, 110]. Cette méthode a été développée par Charles Hansen et s'appuie sur les travaux réalisés par Hildebrandt et Scott[111].

De manière simplifiée, il est possible de solubiliser un soluté si, l'énergie de cohésion entre une molécule de soluté et une molécule de solvant est plus grande que la somme de celles liant deux molécules de soluté et deux molécules de solvant entre elles (Fig. 1.34).

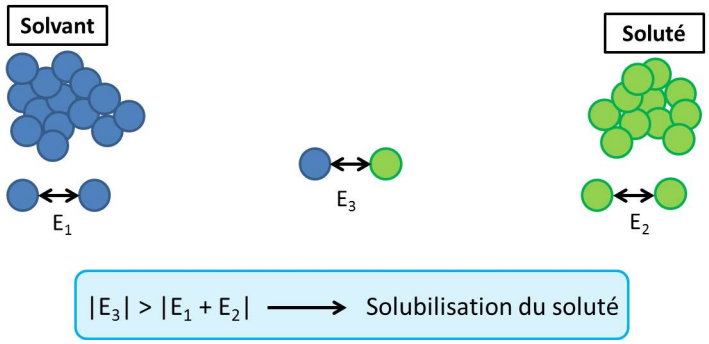


Fig. 1.34: Condition requise pour pouvoir solubiliser un composé.

Hansen a traduit ceci à l'aide de 3 grandeurs (δ_D, δ_P et δ_H) définissant les paramètres de solubilité de Hansen (HSP) . Il a choisi de définir la contribution polaire à l'aide de δ_P, représentant les interactions dipôle-dipôle, et de δ_H représentant les forces polaires entre un atome chargé négativement et un atome d'hydrogène. Il existe également une composante non polaire, dite dispersive, δ_D, représentant la solubilisation à l'aide des forces de dispersion. Ces 3 grandeurs, exprimées en $MPa^{1/2}$, définissent l'espace de Hansen représenté en Fig. 1.35. Chaque solvant est défini par ces 3 paramètres (coordonnées) et peut être positionné dans l'espace de Hansen. Le soluté est représenté par une sphère au sein de cet espace que l'on appelle "sphère de solubilité". La détermination des coordonnées de cette dernière se fait en deux étapes : il est d'abord nécessaire d'évaluer la solubilité du soluté dans des solvants dont les paramètres de Hansen sont connus puis d'ajuster une sphère intégrant les "bons" solvants (solvants permettant de solubiliser le soluté). Cette sphère définit l'espace dans lequel se trouvent tous les "bons" solvants. En dehors de cet espace se trouvent alors les "mauvais" solvants (solvants ne permettant pas de solubiliser le soluté).

Plus les HSP d'un solvant seront proches de celui du soluté plus le solvant en question sera considéré comme "bon". Afin de quantifier ceci, il suffirait dans un premier temps de calculer la distance séparant le centre de la sphère de solubilité du soluté, du solvant. Cependant, basé sur des tests empiriques, Hansen a montré que ce n'était pas exactement vrai et que le terme lié aux

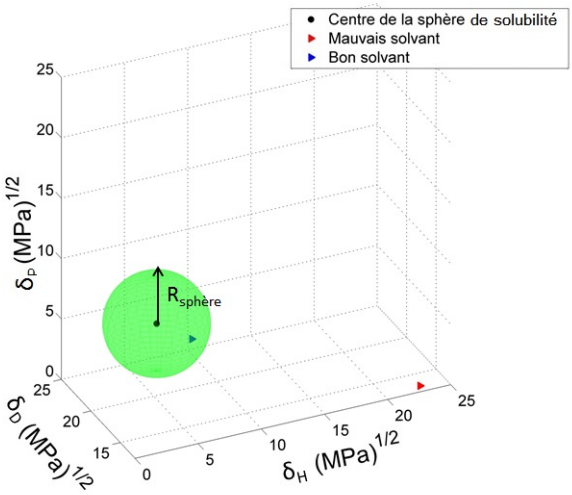


Fig. 1.35: Représentation d'une sphère de solubilité dans l'espace de Hansen, en rouge est positionné un mauvais solvant, en bleu est positionné un bon solvant

forces dispersives prédominait sur les deux autres termes. Hansen a donc défini, "le paramètre de distance", noté R_a qui se calcule selon l'équation 1.5.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \tag{1.5}$$

δ_{D1}, δ_{P1}, δ_{H1} étant les HSP du soluté et δ_{D2}, δ_{P2}, δ_{H2} étant les HSP du solvant.

Le paramètre de distance, R_a, n'est cependant pas directement utilisé. Il est préférable de calculer la différence d'énergie relative, notée RED (Relative Energy Difference). Cette grandeur compare R_a, le paramètre de distance à $R_{sphère}$, le rayon de la sphère :

$$RED = \frac{R_a}{R_{sphère}} \tag{1.6}$$

Si le RED est supérieur à 1, alors R_a est supérieur à $R_{sphère}$, on est donc en présence d'un "mauvais" solvant. Au contraire, si le RED est inférieur à 1, alors R_a est inférieur à $R_{sphère}$, le solvant choisi est donc "bon".

La méthode de Hansen a été utilisée pour la première fois, en électronique organique, en 2004, par Hansen et Smith[112]. Cette méthode leur a permis de déterminer 55 solvants capables de dissoudre le C_{60}. En 2011, Park *et al.*[113] ont déterminé la sphère de solubilité du P3HT et du $PC_{61}BM$ en testant la solubilité de ces derniers dans 16 solvants différents. Ils ont montré qu'il était possible de remplacer l'ODCB habituellement utilisé pour la fabrication de cellules

photovoltaïques par un mélange composé de 80% de mésitylène et de 20% d'acétophénone. La même année, Walker *et al.*[114] testent la solubilité d'un dérivé de DPP (DPP(TBFu)$_2$) dans 29 solvants et montrent qu'il est possible de remplacer le $CHCl_3$ par du carbone disulfide (CS_2). Il apparaît également que l'utilisation de CS_2 permet l'obtention d'une morphologie optimale sans recuit thermique a posteriori.

Les deux exemples précédemment cités, nécessitent de réaliser des tests dans une grande quantité de solvants et peuvent parfois être difficiles à mettre en œuvre. En 2012, Machui *et al.*[115] introduisent alors la méthode des gradients de solvants binaires. L'utilisation de cette méthode a permis de déterminer la sphère de solubilité du P3HT et du $PC_{61}BM$ avec seulement 4 solvants : 1 "bon" et 3 "mauvais". L'idée est de sélectionner des mauvais solvants de natures très différentes, se situant dans des endroits bien différents de l'espace de Hansen. De déterminer la limite de solubilité dans chaque mélange binaire composé d'un "bon" et d'un "mauvais" solvant et ceci pour différentes proportions du "bon" et du "mauvais" solvant. Il est possible ainsi de couvrir une grande partie de l'espace de Hansen avec simplement 4 solvants (Fig. 1.36).

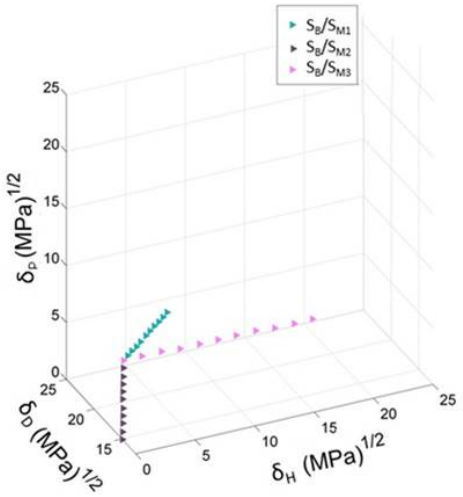


Fig. 1.36: Représentation de l'espace décrit par la méthode des solvants binaires, S_B désignant le "bon" solvant et S_{M1}, S_{M2}, S_{M3}, les 3 "mauvais" solvants

Ils ont finalement montré qu'il était possible de remplacer jusqu'à 30% de CB par de l'acétone sans modifier les performances de la cellule photovoltaïque. La méthode des gradients binaires a également été appliquée à une petite molécule en étoile avec un coeur TPA, la N(Ph-2T-DCN-Et)$_3$. Ces travaux ont été réalisés par Burgués-Ceballos *et al.*[116] et ont montré qu'un mélange composé de 80% de benzaldehyde et de 20% de mésitylène donnait des efficacités plus élevées que l'utilisation classique du CB. Il est intéressant de souligner que ces résultats

ont également été obtenus avec un procédé d'enduction à racle (Doctor-Blade). Cette technique qui est une méthode d'impression grande surface sera décrite plus en détails dans la section suivante.

1.5 Les techniques d'enduction grande surface

En photovoltaïque organique, la plupart des groupes de recherche ont concentré leurs efforts à la synthèse de semi-conducteurs efficaces. Or, un aspect important de ce domaine est le transfert à l'échelle industrielle qui n'est pas triviale. En effet, la grande majorité des articles traitent de cellules photovoltaïques fabriquées par dépôt à la tournette (spin-coating) dont la surface active et de l'ordre de la dizaine de mm^2.Or, le dépôt à la tournette (Fig. 1.37) entraîne une perte importante de solution. En effet, seule une faible quantité de solution est utilisée pour la formation du film mince, le reste étant expulsé lors de la rotation. Une telle perte de matière est coûteuse et donc pas envisageable en industrie. De plus, cette technique n'est pas adaptable à une méthode de production en continue à grande vitesse de type rouleau à rouleau (roll to roll)[117], consistant à :

— Dérouler un film plastique (préalablement enroulé sur un mandrin)
— Enduire le film plastique à l'aide d'une des méthodes détaillées dans les sous-sections suivantes
— Sécher le film en évaporant le solvant
— Enrouler à nouveau le film sur un mandrin

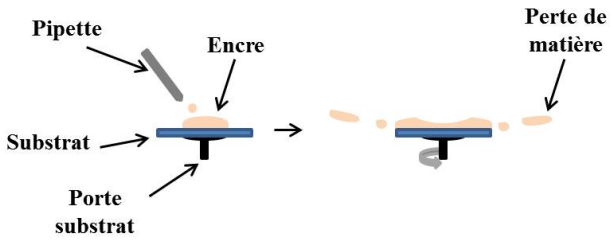


Fig. 1.37: Schéma simplifié du dépôt à la tournette

Il existe de nombreuses techniques d'enduction grandes surfaces utilisables en laboratoire et pouvant également être compatibles avec une production rouleau à rouleau. Dans cette section, seront présentées les principales techniques d'impression permettant d'enduire des grandes surfaces et de passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

1.5.1 L'impression par sérigraphie (screen printing)

L'impression par sérigraphie développée dans les années 1940 est probablement l'une des premières méthodes utilisées pour l'électronique classique à base de silicium. Elle est aujourd'hui toujours très employée pour la conception de circuits imprimés. Cette technique consiste à racler de l'encre au travers d'un pochoir (Fig. 1.38). Cette technique requiert cependant l'utilisation d'encre ayant une forte viscosité, ce qui est un facteur très limitant pour l'impression de la CA[118].

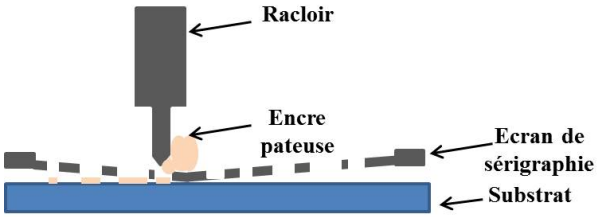


Fig. 1.38: Schéma simplifié de l'impression par sérigraphie

Cette méthode d'impression reste malgré tout intéressante pour le dépôt des électrodes et des couches intermédiaires[119, 120, 121].

1.5.2 L'impression jet d'encre (inkjet printing)

L'impression jet d'encre a été développée dans les années 1970 par des informaticiens pour remplacer l'impression à aiguille. Cette technique est utilisée dans la grande majorité des imprimantes domestiques et consiste à déposer des gouttes d'encre dans les 3 directions de l'espace, ce qui permet l'impression d'une grande variété de motifs. L'encre est contenue dans un réservoir et les gouttes sont éjectées au travers d'une buse à l'aide d'un élément piézo-électrique[122] (Fig. 1.39). La résolution de ce type d'impression peut aller de 300 points par pouce (PPP), 1 pouce représentant 2,54 cm dans le système métrique, à 1000 PPP.

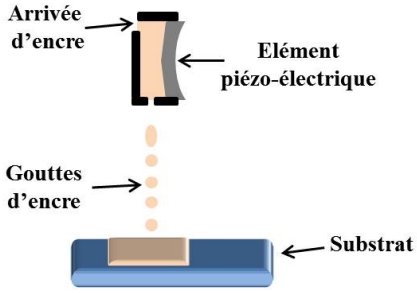


Fig. 1.39: Schéma simplifié de l'impression à jet d'encre

Dans le domaine du photovoltaïque organique, les premières cellules solaires efficaces utilisant cette technique ont été réalisées en 2007 par Hoth *et al.* . Seule la couche active à base de P3HT : $PC_{61}BM$ est alors déposée par impression jet d'encre. En utilisant le mélange solvantaire ODCB/mésitylène pour le dépôt de cette dernière, ils obtiennent 2,9% d'efficacité[123]. En changeant quelques paramètres, ils parviennent un an plus tard à atteindre les 3,5%[124]. Lange *et al.* obtiennent 1,5% en déposant à la fois la CA (P3HT : $PC_{61}BM$) et les couches intermédiaires[125]. Ils montrent aussi qu'il est possible d'utiliser des polymères amorphes à la place du P3HT tels que le poly[9,9-dioctylfluorényle-2,7-dyil-co-(10, 12-bis(thiophène-2-y)-3,6-dioxooctyl-11-thia-9,13-diazacyclopenta[b]triphénylène] (PFDTBTP). Ces travaux ont conduit à une efficacité de 3,7% avec un mélange de CB et de trichlorobenzène[126]. D'autres travaux réalisés par van Franeker *et al.* ont montré qu'il est envisageable de remplacer l'ITO par une grille d'argent et du PEDOT : PSS à haute conductivité. En effet, en employant la structure Ag/PEDOT : PSS/P3HT : $PC_{61}BM$/PFN/Ag, ils obtiennent une efficacité approchant les 2%[127]. En 2014, Jung *et al.*[128] produisent une cellule uniquement par impression à jet d'encre à l'air avec du poly[N-9'-heptadécanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thiényle-2',1',3'- benzothiadiazole) (PCDTBT) comme polymère donneur et obtiennent plus de 2% d'efficacité. Plus récemment Patil *et al.* ont mis au point un dispositif collectant la lumière par l'électrode supérieure au travers d'une grille d'argent, cette architecture a permis d'obtenir un PCE de 2,4%[129].

De nombreux autres travaux ont été réalisés avec cette technique[130, 131, 132, 133] et ont montré des résultats suffisants pour pouvoir considérer l'impression jet d'encre comme un candidat potentiel pour l'industrialisation des cellules solaires organiques. De plus cette technique est intéressante car elle permet de tester de nombreux paramètres influant sur la morphologie de la couche active[134, 135, 136, 137] ou d'optimiser des CA faisant intervenir 3 semi-conducteurs organiques (CA ternaires)[138].

1.5.3 L'enduction par pulvérisation (spray coating)

L'enduction par pulvérisation (Fig. 1.40) est une technique très utilisée dans le domaine des peintures, car elle peut s'appliquer à des encres ayant une large gamme de propriétés rhéologiques et sur des substrats de formes très variées[139]. Cette technique consiste, le plus souvent grâce à un balayage de gaz, à pulvériser au travers d'une buse de fines gouttelettes sur un substrat[140] (Fig. 1.40).

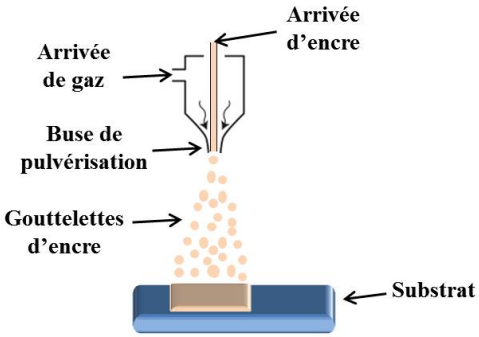


Fig. 1.40: Schéma simplifié de l'impression par pulvérisation

Les couches déposées via cette technique présentent également l'avantage de sécher très rapidement. Ainsi, en électronique organique, des dispositifs photovoltaïques ont pu être réalisés, utilisant l'enduction par pulvérisation pour le dépôt de la CTT et de la CA. Il a été possible à Girotto *et al.*, d'obtenir en structure directe (ITO/PEDOT : PSS/P3HT : $PC_{61}BM$/Yb/Al) un rendement de 3,75% comparable à celui obtenu par dépôt à la tournette[141]. Il a également été montré qu'il était possible d'obtenir des efficacité élevées (4,5%) en déposant par pulvérisation une CA de polymères à faible bande interdite tels que le PCDTBT [142]. Il existe de nombreux exemples dans la littérature de cellules photovoltaïques réalisées avec cette technique[143, 144, 145, 146], que ce soit en structure directe ou inverse[147]. Un exemple frappant publié en mars 2016, est la cellule réalisée par Zhang *et al.*[148] permettant d'obtenir un PCE de 8,75% avec une CA à base de poly[4,8-bis(5-(2-éthylhéxyle) thiophène-2-yl)-benzo[1,2-b ;4,5-b'] dithiophène-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhéxyl)-3-fluorothiéno [3,4-b] thiophène-) -2-carboxylate-2-6-diyl)] (PBDTTT-EFT) et de $PC_{71}BM$.

1.5.4 L'impression à travers une fente (slot die printing)

L'impression à travers une fente est une technique consistant à faire couler de l'encre ,contenue dans un réservoir situé en amont, le long d'un sillon (Fig. 1.41). Cette technique d'impression est particulièrement intéressante car elle permet l'utilisation de liquides pouvant être peu visqueux (1 mPa.s) comme très visqueux (1000 mPa.s)[149]. Ceci permet d'enduire une grande variétés de matériaux à partir du moment où ils sont solubles. Il est de plus possible de prédire l'épaisseur du film enduit[150, 151, 152] à l'aide de l'équation suivante :

$$e = \frac{Dc}{vL\rho} \tag{1.7}$$

e étant l'épaisseur sèche du film en cm, D le débit de l'encre en cm^3/min, c la concentration de la solution enduite en g/cm^3, L la largeur du film en cm, v la vitesse d'enduction en cm/min et ρ la densité du film sec en g/cm^3.

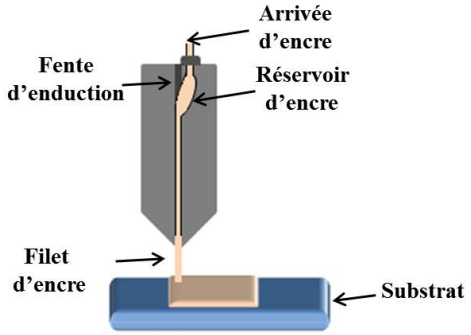


Fig. 1.41: Schéma simplifié de l'impression à travers une fente

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir réaliser des bandes homogènes et séparées d'une distance contrôlée, ce qui est intéressant pour la réalisation de cellules solaires grandes surfaces. Il n'est cependant pas possible de pouvoir contrôler la forme des motifs imprimés. Il est seulement possible de réaliser des bandes ayant une certaine largeur et un certain espacement. En 2009, Krebs *et al.* montrent qu'il est possible d'utiliser cette technique pour réaliser des cellules solaires à grande vitesse[153]. Ils optent pour une structure sans ITO, où les couches sont déposées sur un substrat de polyéthylènéternaphthalate (PEN). La structure employée est la suivante : PEN/Ag/ ZnO/P3HT : $PC_{61}BM$/Ag. Les 4 premières couches déposées sur le film de PEN sont enduites à travers une fente, alors que la dernière couche d'argent est réalisée par sérigraphie. Contrairement à une structure classique où la lumière pénètre du côté du substrat de PEN, dans cette configuration la lumière arrive à la CA par l'électrode supérieure. L'efficacité obtenue avec un tel système à l'époque reste alors faible (0,3%) car l'électrode supérieure ne laisse passer que 80% de la lumière incidente. En 2014, Krebs *et al.*[154] améliorent la structure de cette cellule solaire en utilisant l'empilement suivant : Ag/PEDOT : PSS/ZnO/P3HT : $PC_{61}BM$/PEDOT : PSS/Ag. L'utilisation d'un oxyde conducteur transparent constitué de 3 couches : ITO(40 nm)/Ag(10 nm)/ITO(40 nm) a également permis à Machui *et al.* de réaliser des cellules solaires, avec une CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$, ayant un PCE de 3,5%[155]. Kaduwal *et al.* montrent à l'aide d'un module de 88 cm^2 qu'il est également possible d'obtenir une efficacité de 2,5% avec une cellule sans ITO et réalisée avec des solvants non halogénés[156]. Récemment, Liu *et al.* ont utilisé cette technique pour la réalisation de cellules

solaires à base de petites molécules contenant un coeur DPP et ont obtenu des efficacités supérieures à 1%[157]. L'enduction à travers une fente a aussi été mise à profit pour la fabrication de modules à base de polymère à faible bande interdite tels que les dérivés de polycarbazole[158]. Un module n'utilisant pas de $PC_{61}BM$ comme accepteur, mais une petite molécule, a également été mis au point par Liu *et al.*[159]. Enfin, cette technique a aussi été utilisée pour la réalisation de cellules dites "tandem"[160] ainsi que pour comprendre l'effet de différents paramètres sur la morphologie de la CA d'une cellule photovoltaïque[161, 162, 163].

1.5.5 Le procédé d'enduction à racle (doctor blading)

Le procédé d'enduction à racle est une méthode utilisant une lame d'enduction qui se déplace de manière linéaire, à vitesse constante et à une hauteur fixe du substrat (Fig. 1.42). Il est possible d'utiliser des racles de formes différentes (cylindriques, rectangulaires, en biseau), et d'en régler la hauteur de la fente. L'épaisseur du film obtenu sera alors principalement dépendante de la hauteur à laquelle la lame est placée, de la vitesse de dépôt mais aussi de la viscosité et de la concentration de la solution utilisée. Afin de prédire l'épaisseur sèche de la couche enduite, une formule a été déterminée empiriquement [150, 149] :

$$e = 0,5\frac{hc}{\rho} \tag{1.8}$$

e étant l'épaisseur sèche du film en cm, h la hauteur de lame en cm, c la concentration de la solution enduite en g/cm^3 et ρ la densité du film sec en g/cm^3.

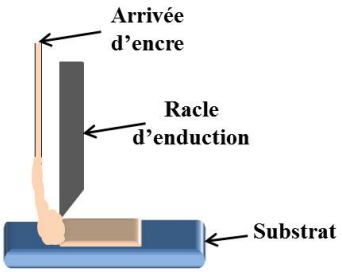


Fig. 1.42: Schéma simplifié de l'enduction à racle

Cette méthode contrairement au dépôt à la tournette est une méthode permettant d'enduire des grandes surfaces tout en limitant le gaspillage de solution. Plusieurs travaux de recherche ont montré qu'il était possible de réaliser des cellules aussi performantes qu'au dépôt à la tournette avec cette méthode. Notamment, une cellule photovoltaïque directe de type ITO/PEDOT :

PSS/P3HT : $PC_{61}BM$/Ca/Al, où seules la couche de PEDOT : PSS et la CA ont été déposées à l'aide d'un procédé d'enduction à racle. Cette structure réalisée par Chang *et al.*[164] a montré des performances comparables à celles obtenues par dépôt à la tournette. D'autres travaux, utilisant cette technique pour le dépôt d'une ou plusieurs couches au sein d'un dispositif photovoltaïque, ont également montré qu'il était possible d'obtenir des performances comparables à celles obtenues par dépôt à la tournette[116, 165, 166, 167, 168, 169]. Enfin, la technique d'enduction à racle est intéressante pour l'étude de la morphologie de la CA en fonction de la cinétique de séchage[170, 171, 172].

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour la fabrication des cellules photovoltaïques ainsi que leur caractérisation.

2.1 Élaboration d'une cellule solaire organique

Dans cette section, seront présentés la méthode de préparation des cellules photovoltaïques à la tournette (procédé décrit dans le chapitre 1 en section 1.5), ainsi que le procédé de préparation utilisant l'enduction à racle (procédé décrit dans le chapitre 1 en section 1.5.5).

Ces deux procédés de fabrication ont une étape commune, qui est le nettoyage des lames de verre recouvertes d'ITO. En effet, dans les deux cas les lames sont préalablement nettoyées en effectuant les étapes suivantes :

1. Nettoyage 15 min dans l'acétone avec un bain à ultrasons
2. Nettoyage 15 min dans l'éthanol avec un bain à ultrasons
3. Nettoyage 15 min dans l'isopropanol avec un bain à ultrasons
4. Séchage à l'aide d'une soufflette
5. Traitement UV-ozone de 15 min

L'étape 5 est très importante car elle a pour but d'éliminer toutes traces de composés organiques restant à la surface de l'électrode d'ITO. De plus, elle est indispensable pour le dépôt de la couche de PEDOT : PSS dans le cas de cellules à architecture directe. En effet, cette étape rend le substrat d'ITO particulièrement hydrophile, ce qui permet un dépôt homogène de la solution de PEDOT : PSS. Sans cette étape, il est impossible d'obtenir une couche de PEDOT : PSS convenable.

2.1.1 Cellules réalisées à la tournette

Des cellules en architecture directe et inverse ont été réalisées à l'aide du procédé d'enduction à la tournette. Dans les deux cas, des substrats de verre de 15 x 15 mm^2 recouverts au 2/3

par de l'ITO provenant de Visiontek ont été utilisés. L'épaisseur de l'ITO employé est d'environ 150 nm et sa résistivité de 10 Ω/□. Le dépôt à la tournette concerne uniquement la première couche intermédiaire ainsi que la CA. La deuxième couche intermédiaire ainsi que l'électrode métallique sont déposées par évaporation thermique sous vide (Fig. 2.1).

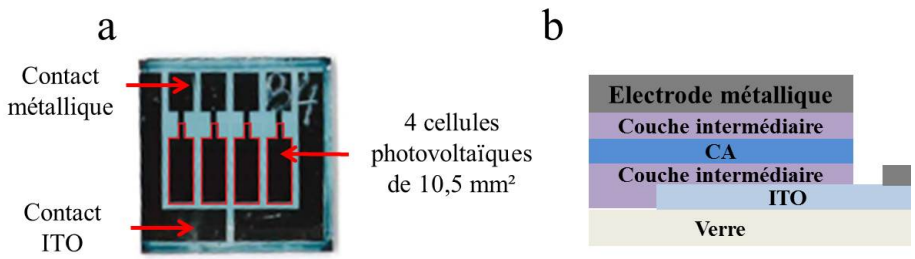


Fig. 2.1: a. Photographie d'une cellule photovoltaïque réalisée à la tournette au sein du laboratoire IMS. b. Schéma de profil de cette même cellule.

2.1.1.1 Cellules solaires en architecture directe

Dépôt de la couche de PEDOT : PSS. En architecture directe (Fig. 2.2), après nettoyage des substrats d'ITO, une première couche de PEDOT : PSS (Clevios PH) fourni par Heraeus est déposée à la tournette. La solution de PEDOT : PSS est une dispersion dans l'eau nécessitant une filtration préalable à l'aide d'un filtre de 0,2 μm en cellulose régénérée (RC). Un volume de 60 μL est ensuite déposé sur le substrat puis en réglant les paramètres de la tournette à 4000 rpm pendant 60 s, un film de 40 ± 10 nm est obtenu. La présence d'eau résiduelle dans le film pouvant altérer la CA, le substrat est alors placé dans une étuve sous vide à 110°C pendant 20 min. Cette étape, ne nécessitant pas de conditions particulières, est entièrement réalisée à l'air. Les étapes suivantes, étant particulièrement sensibles aux conditions atmosphériques, sont quant à elles, réalisées sous atmosphère inerte, en boîte à gants. Les boîtes sont remplies d'azote et sont maintenues à un niveau d'eau et d'oxygène inférieur à 0,1 ppm.

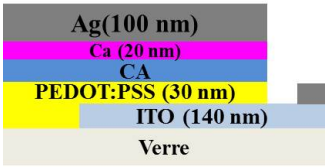


Fig. 2.2: Schéma d'une cellule solaire en architecture directe fabriquée au sein du laboratoire IMS

Lors de ces travaux de thèse, deux sortes de CA ont été étudiées : une à base de P3HT : $PC_{61}BM$ et une autre à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$.

Dépôt de la CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$. Le P3HT (Plexcore OS2100) et le $PC_{61}BM$ (99,5%) ont été respectivement acquis chez Plextronics et Solaris-Chem Inc. Ces composés sont utilisés en l'état afin de préparer une solution dans de l'ODCB (Sigma-Aldrich), à un ratio massique 1 :1 et une concentration totale de 40 mg/ml. La solution obtenue est ensuite agitée 10 min à 90°C puis 24h à 50°C puis déposée à la tournette réglée sur 1000 rpm pendant 25 s. Ces paramètres permettent d'obtenir un film encore humide. Directement après le dépôt de cette solution, le film de CA obtenu est immédiatement entreposé dans une boîte de Pétri. Cette étape connue sous le nom de "solvent annealing" est primordiale car elle permet de faire sécher très lentement le film de CA et d'obtenir ainsi la morphologie optimale[173]. L'épaisseur de la CA obtenue est de 220 ± 20 nm

Dépôt de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: $PC_{61}BM$. Le p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et le $PC_{61}BM$ (99,5%) ont été respectivement acquis chez 1-material et Solaris-Chem Inc. Ces composés sont utilisés en l'état afin de préparer une solution dans du CB (Sigma-Aldrich) contenant 0,4% v/v de diiodooctane (DIO) (Sigma-Aldrich), avec un ratio massique de 6 :4 et une concentration totale de 35 mg/mL. La solution est ensuite agitée à 80°C toute la nuit et gardée à cette température avant son utilisation. Un volume de 20 μL est déposé à la tournette à 1000 rpm pendant 60 s afin d'obtenir un film sec de 110 nm ± 10 nm . Un traitement thermique est finalement effectué à 90°C pendant 5 min dans le but d'évaporer les solvants résiduels ainsi que d'améliorer la morphologie de la CA.

Dépôt de l'électrode métallique. Après le dépôt de la CA vient le dépôt de l'électrode métallique. Afin de favoriser l'extraction des électrons, une première couche de calcium (Ca, Neyco) de 20 nm suivie d'une couche d'argent (Ag, Neyco) de 100 nm sont déposées par évaporation thermique (MB20G, Mbraun) sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} mbar). Un masque d'évaporation est utilisé afin d'obtenir sur chaque lame 4 cellules photovoltaïques ayant une surface active de 10,5 mm^2. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en tungstène qui est chauffé par effet joule. L'épaisseur déposée est mesurée in situ avec une balance à quartz piézoélectrique.

2.1.1.2 Cellules solaires en architecture inverse

Deux types de cellules en architecture inverse ont été réalisés lors de ces travaux de thèse :

1. ITO/ZnO (sol-gel)/CA/MoO_3/Ag (Fig. 2.3.a)

2. ITO/ZnO (nanoparticules (NPs))/CA/MoO_3/Ag (Fig. 2.3.b)

Ce qui différencie le premier type de cellules du second est la nature de la CTE. En effet, le premier type de cellules est réalisé avec un ZnO élaboré à partir d'un procédé sol-gel alors que la couche de ZnO utilisée pour le deuxième type de cellules a été déposée à partir d'une dispersion de nanoparticules (NPs).

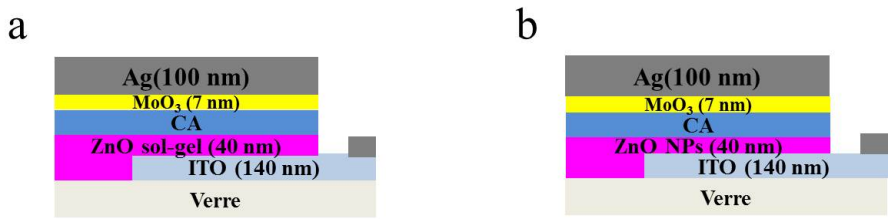


Fig. 2.3: Schéma des cellules solaires en architecture inverse fabriquées au sein du laboratoire IMS. a. Cellule solaire avec une couche de ZnO Sol-gel en tant que CTE. b. Cellule solaire avec une couche de ZnO à base de NPs en tant que CTE.

Dépôt de la couche de ZnO sol-gel. La couche de ZnO sol-gel a été préparée à partir d'une solution formulée au préalable. Afin d'obtenir cette solution, de la poudre d'acétate de zinc (ZnAc, Sigma-Aldrich) est d'abord mélangée à de l'éthanol absolu en veillant à obtenir une concentration de 0,18 M. Il est nécessaire d'ajouter ensuite de l'éthanolamine avec un ratio molaire par rapport au ZnAc de 0,45. Cette étape est nécessaire pour amorcer la dilution et obtenir une qualité de sol-gel satisfaisante (voir Ch 4 section 4.2.1). La solution obtenue est ensuite agitée pendant 2h à 60°C puis 48h à température ambiante. Finalement, 40 μL de cette solution, diluée par deux au préalable, est déposée sur le substrat d'ITO puis en réglant la tournette à 2000 rpm pendant 60 s, une couche de 40 nm ± 10 nm est obtenue. Enfin, La couche est recuite à 140°C pendant 1 min à l'air ambiant.

Dépôt de la couche de ZnO NPs. La couche de ZnO NPs a été préparée selon la recette employée par *Sun et al.*[174]. La taille moyenne des nanoparticules obtenue est de 30 nm. Afin d'obtenir 40 nm ± 10 nm d'épaisseur, le dépôt à la tournette a été effectué à 2000 rpm pendant 60 s.

Dépôt de la CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$. Le dépôt de cette couche a été fait de la même manière que dans le cas des cellules directes (voir section précédente 2.1.1.1)

Dépôt de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM. Le dépôt de cette couche a été fait de la même manière que dans le cas des cellules directes (voir section précédente 2.1.1.1)

Dépôt de la CTT et de l'électrode métallique. La CTT déposée est une couche d'oxyde de Molybdène (MoO_3, Neyco) de 7 nm. Afin d'assurer le contact métallique, la couche de MoO_3 est recouverte d'une couche d'Ag de 100 nm. Ces couches sont déposées par évaporation thermique sous vide secondaire selon le procédé énoncé dans la section précédente.

2.1.2 Cellules réalisées avec un procédé d'enduction à racle

Seules des cellules photovoltaïques avec une architecture inverse ont été réalisées avec le procédé d'enduction à racle (Fig. 2.4). L'enducteur utilisé est le Coatmaster 509 MC d'Erichsen avec une racle réglable (Multicator 411) aussi fournie par Erichsen. Des lames de verre 25 x 50 mm^2 recouvertes en leur centre d'une bande d'ITO de 11 mm de large ont été fournies par Kintec. L'épaisseur de l'ITO employée est d'environ 150 nm et sa résistivité de 10 kΩ/□. La couche de ZnO sol-gel et la CA sont déposées au dessus de l'ITO par enduction à racle. La couche de MoO_3 et la couche d'Ag sont, quant à elles, déposées par évaporation thermique sous vide. (Fig. 2.4).

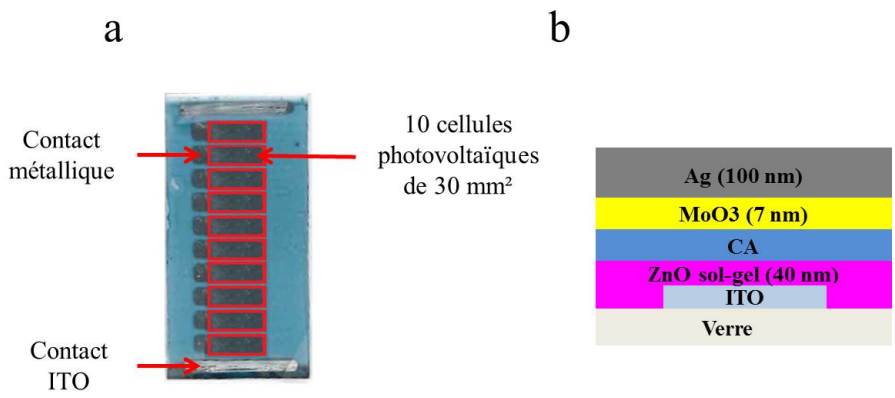


Fig. 2.4: a. Photo d'une cellule photovoltaïque réalisée à l'aide du procédé d'enduction à racle au sein du laboratoire IMS. b. Schéma de profil de cette même cellule.

Dépôt de la couche de ZnO sol-gel. La couche de ZnO sol-gel a été préparée à partir d'une solution formulée au préalable. Afin d'obtenir cette solution, de la poudre d'acétate de zinc (ZnAc, Sigma-Aldrich) est d'abord mélangée à du butanol en veillant à obtenir une concentration de 0,18 M. Il est nécessaire d'ajouter ensuite de l'éthanolamine avec un ratio molaire

par rapport au ZnAc de 0,45. Cette étape est nécessaire pour amorcer la dilution et obtenir une qualité de sol-gel satisfaisante. La solution obtenue est ensuite agitée pendant 1 h à 60°C puis 1 h à 80°C. Elle est finalement agitée 48h à température ambiante puis diluée par 2. Pour finir, 20 μL de cette solution est déposée sur le substrat d'ITO et enduite en utilisant les paramètres de réglage suivants :

1. vitesse d'enduction : 10 mm/s
2. hauteur de lame : 12,5 μm
3. température de la plaque : 50°C

Le film obtenu est ensuite recuit à 120°C pendant 2 min.

Dépôt de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM. La solution de CA a également été déposée à l'aide de la racle Multicator 411. Divers paramètres et concentrations ont été étudiés pour le dépôt de cette couche.

Dépôt de la CTT et de l'électrode métallique. La CTT déposée est une couche d'oxyde de Molybdène (MoO_3, Neyco) de 7 nm. Afin d'assurer le contact métallique la couche de MoO_3 est recouverte d'une couche d'Ag de 100 nm. Ces couches sont déposées par évaporation thermique sous vide secondaire selon le procédé énoncé dans la section précédente. Un masque d'évaporation est utilisé afin d'obtenir sur chaque lame 10 cellules photovoltaïques ayant une surface active de 30 mm^2.

2.2 Caractérisation électrique d'une cellule solaire organique

Les cellules solaires obtenues ont été caractérisées sous atmosphère inerte avec un simulateur solaire K.H.S SolarCelltest-575, un filtre permettant d'obtenir un spectre AM 1.5 G et une puissance lumineuse de 100 mW/cm^2. Dans le cas des cellules photovoltaïques réalisées à la tournette, les mesures électriques ont été automatisées via une interface Labview. Les substrats réalisés avec le procédé d'enduction à racle ont été caractérisés électriquement de manière automatique avec une interface Matlab développée lors de ces travaux de thèse.

2.3 Caractérisations des différentes couches composant une cellule solaire

Dans cette section, seront décrites les techniques utilisées pour la caractérisation des différentes couches composant une cellule photovoltaïque.

2.3.1 Caractérisations microscopiques

Au cours de ces travaux de thèse, différents types de microscopie ont été utilisés afin de caractériser la surface des échantillons. Il a été nécessaire de combiner la microscopie optique, la microscopie à force atomique ainsi que la profilométrie optique pour l'analyse des échantillons.

2.3.1.1 Microscopie optique

Les images en microscopie optique ont été réalisées avec un Zeiss Axio Imager.A1 en réflexion surmonté d'un appareil photo Nikon D90 haute résolution.

2.3.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique utilise comme son nom l'indique la force atomique pour caractériser des surfaces avec une résolution nanométrique. Cette technique utilise un levier muni d'une pointe qui est approchée de la surface à caractériser. Pour ces travaux nous avons utilisé des leviers (Asilyum Research) de 160 μm à 200 μm en silicium recouvert d'une couche d'aluminium réfléchissante, ayant une fréquence de résonance située entre 115 et 300 kHz selon le levier. Le levier est monté d'une pointe de 11 μm avec un rayon de courbure de 9 nm. Lorsque la pointe est très près du substrat, les forces atomiques rentrent en jeux, entraînant la déflection du levier. Un laser focalisé sur ce dernier permet de mesurer l'amplitude de cette déflection et ainsi de déterminer la topographie du substrat (Fig. 2.5). Il existe plusieurs modes de mesures possibles. Lors de ces travaux le mode "tapping" a été utilisé. Ce mode consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance et selon une amplitude choisie. L'échantillon est quant à lui posé sur une céramique piezo-électrique contrôlant les déplacements dans les 3 directions x, y, z. Lorsque l'échantillon est approché de la pointe, les forces d'interaction pointe/échantillon provoquent une déflexion du microlevier proportionnelle à l'intensité de la force. Un faisceau laser, réfléchi sur la face arrière du microlevier et dirigé sur une photodiode 4 quadrants, permet de mesurer cette déflexion. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. Une image topographique tridimensionnelle peut ainsi être obtenue. L'appareil utilisé lors de ces travaux de thèse est un Veeco di innova isolé des vibrations par une table pneumatique.

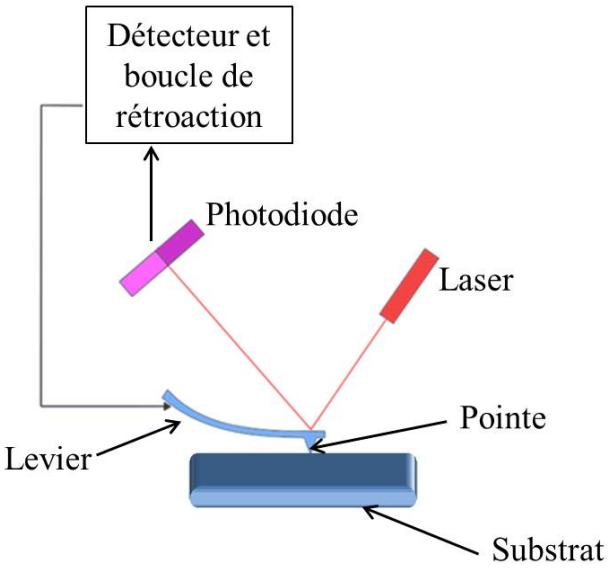


Fig. 2.5: Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

2.3.1.3 Profilomètre optique

La profilométrie optique (Wyko NT9000), aussi connue sous le nom de microscopie confocale ou interférométrique, a été utilisée pour imager essentiellement les défauts de la CA. Cette technique est basée sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical. La lumière réfléchie par l'échantillon produit des franges d'interférences. Plus les franges sont nettes et meilleur est le focus. Elle permet d'observer la topographie de surfaces allant de quelques dizaines de μm^2 à quelques mm^2, avec une résolution latérale optique et une résolution en z de l'ordre du nm.

2.3.2 Mesure des épaisseurs des couches

Les épaisseurs des différentes couches composant les cellules solaires ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique (Alpha-Step-IQ, KLA Tencor). Cette technique consiste à mesurer une épaisseur à l'aide d'un stylet en diamant qui se déplace verticalement et latéralement. Ce type d'appareil permet de mesurer des épaisseurs pouvant aller de 10 nm à 1 mm.

2.3.3 Caractérisations cristallographiques

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline d'une couche mince. Cette structure cristalline est définie par une famille de plans parallèles et équidistants, appelés plans réticulaires. La distance caractéristique entre chaque plan réticulaire,

notée d, peut être obtenue grâce à la diffraction des rayons X. En effet, lorsqu'un faisceau monochromatique est envoyé sur un échantillon avec une incidence θ, ce dernier est diffracté selon la condition de Bragg (2.1) :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \tag{2.1}$$

n étant un nombre entier et λ la longueur d'onde du faisceau incident utilisé

Pour ces travaux de recherche, les mesures ont été réalisées avec un diffractomètre D8 Advance (Bruker) en utilisant la longueur d'onde du cuivre K-α ($\lambda_{Cu-K\alpha}$=0,15418 nm). Les acquisitions ont été faites en incidence rasante en mode 2θ uniquement : seul le détecteur se déplace selon l'angle 2θ, l'échantillon reste immobile.

La relation (2.2) a ensuite été utilisée pour déterminer la taille caractéristique des cristallites.

$$\tau = \frac{0,9\lambda_{Cu-K\alpha}}{h_{\frac{1}{2}}\cos(\theta)} \tag{2.2}$$

τ étant la taille caractéristique des cristallites et $h_{\frac{1}{2}}$ la largeur à mi hauteur des pics de diffraction obtenus

2.3.4 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible utilise la lumière dont la longueur d'onde varie du proche ultraviolet au proche infrarouge, c'est à dire de 185 à 1050 nm. L'appareil mesure l'intensité de la lumière en sortie de l'appareil (I) (après passage au travers de l'échantillon) et la compare à l'intensité lumineuse de la lumière incidente (I_0). Le ratio entre ces deux grandeurs, ($\frac{I}{I_0}$), est appelé transmittance et est utilisé pour le calcul de l'absorbance (2.3) :

$$A = -\log(\frac{I}{I_0}) \tag{2.3}$$

A étant l'absorbance, I l'intensité lumineuse mesurée après l'échantillon et I_0 l'intensité lumineuse incidente.

Dans ces travaux, les mesures spectroscopiques ont été réalisées avec le spectrophotomètre UV mc^2 (SAFAS MONACO) qui est composé de deux sources lumineuses, d'un monochromateur et d'un détecteur (Fig. 2.6)

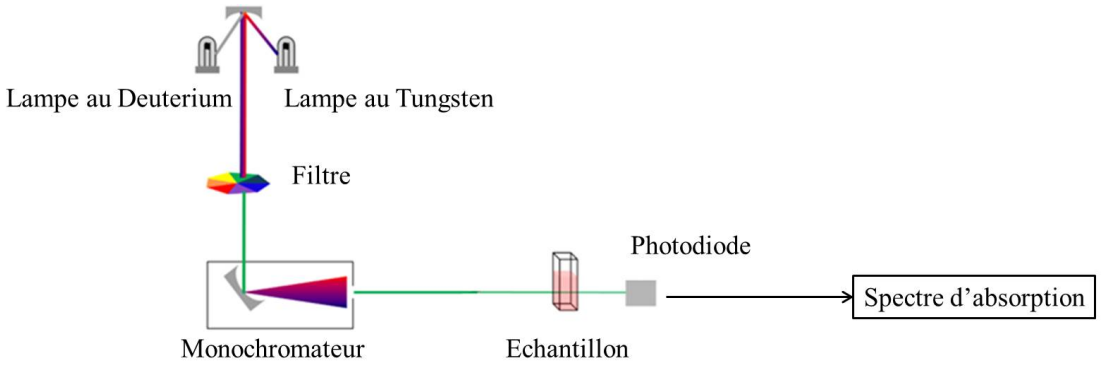


Fig. 2.6: Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.

2.3.5 Détermination des travaux de sortie des couches interfaciales

Afin de mesurer les travaux de sortie des couches intermédiaires, la méthode de la sonde de Kelvin[175, 176] a été utilisée. La caractérisation de l'échantillon se fait grâce à une électrode d'or vibrante qui est approchée de l'échantillon à caractériser. L'électrode d'or et l'échantillon sont connectés électriquement, de façon à créer un condensateur ayant pour diélectrique l'air. En effet, l'électrode d'or et l'échantillon possédant des niveaux de Fermi différents, des électrons se déplacent alors du matériau dont le travail de sortie est le plus bas vers celui dont le travail de sortie est le plus haut. Ce transfert d'électrons crée une différence de potentiel électrostatique entre les deux matériaux, appelé potentiel de Volta (ou potentiel de contact) qui est égale à la différence entre les travaux de sortie des matériaux étudiés. Le champ électrique lié à ce potentiel de Volta peut alors être compensé en appliquant une tension (V_{app}) aux bornes des électrodes formées par l'échantillon à analyser et l'électrode d'or. En calibrant préalablement l'instrument de mesure avec un substrat dont le travail de sortie est connu, tel que du graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG)[177], il est possible de déterminer le travail de sortie du substrat étudié à l'aide de l'équation (2.4) :

$$W_{substrat} = W_{HOPG} + V_{app} \tag{2.4}$$

$W_{substrat}$ étant le travail de sortie du substrat mesuré en eV, W_{HOPG} étant le travail de sortie du substrat d'HOPG et valant 4,65 eV et V_{app} la tension appliquée pour compenser le champ électrique lié au potentiel de Volta.

2.4 Outils pour la formulation d'une solution de couche active

Pour la formulation des solutions de CA, nous avons réalisé 3 types de mesure : rhéologiques, tensiométriques et d'angle de contact.

2.4.1 Caractérisations rhéologiques

Il existe plusieurs manières de déterminer la viscosité d'une solution. Lors de ces travaux de thèse, la méthode du rhéomètre rotatif cône/plateau a été choisie (Fig. 2.7). Le liquide à analyser est situé entre une plaque plane fixe (le plateau) et un cône de rayon R animé d'une vitesse de rotation Ω. Afin de réaliser la mesure, l'angle θ entre le cône et le plateau doit être inférieur à 5°. Dans notre cas, le rhéomètre Rheostress 1 avec un cône de rayon R=17,5 mm et d'angle θ=0,5° ont été utilisés.

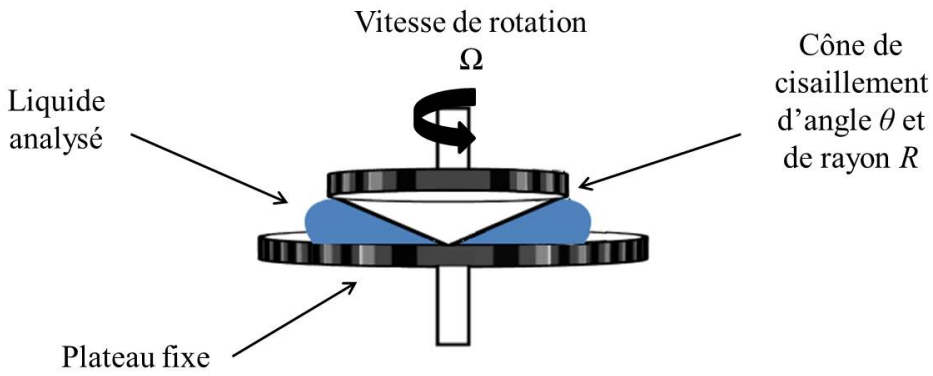


Fig. 2.7: Schéma du rhéomètre cône/plateau utilisé lors de ces travaux de thèse

Afin de déterminer la viscosité dynamique du fluide étudié, le cône rentre en rotation en balayant une large gamme de vitesses. Le cône est alors soumis à des forces de frottements liées au fluide étudié, qui sont alors compensées pour atteindre la vitesse voulue. En traçant la contrainte de cisaillement τ, c'est à dire la force à appliquer pour atteindre la vitesse souhaitée par unité de surface, en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, correspondant au gradient de vitesse au sein du fluide, on obtient une courbe appelée rhéogramme. Il est alors possible d'obtenir, dans le cas d'un fluide Newtonien par exemple, la viscosité dynamique à l'aide de la relation 2.5 :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{2.5}$$

τ étant la contrainte de cisaillement exprimée en Pa, η étant viscosité dynamique en Pa.s et $\dot{\gamma}$ le

taux de cisaillement en s^{-1}.

2.4.2 Caractérisations tensiométriques

Lorsqu'un liquide est en contact avec un gaz ou un autre liquide, des interactions se font donnant lieu à une interface. L'énergie à fournir pour modifier la forme de cette interface est définie comme la tension de surface. Il est possible de déterminer cette grandeur en utilisant la méthode de l'anneau de du Noüy (Fig. 2.8).

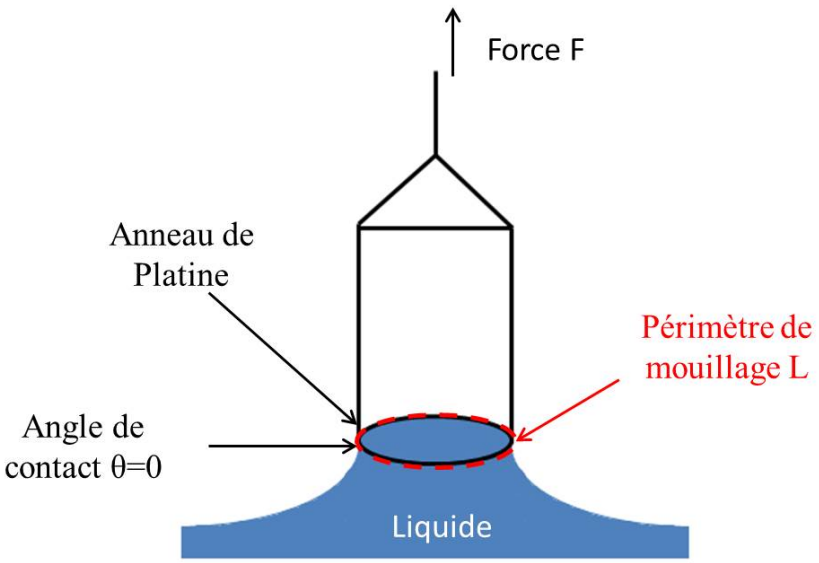


Fig. 2.8: Schéma d'un tensiomètre utilisant la méthode de l'anneau.

L'anneau est, dans un premier temps, amené en contact avec le liquide, puis lorsque celui-ci est atteint, l'anneau est lentement retiré du liquide. La tension de surface entre le solide et le liquide entraîne l'étirement du liquide jusqu'à la rupture de l'interface liquide/solide. Lorsque la force F appliquée pour retirer l'anneau du liquide compense exactement la tension de surface liquide/solide alors l'angle de contact θ=0 (Fig. 2.8). Le rhéomètre enregistre la force (F_{comp}) nécessaire pour compenser exactement la tension de surface ainsi que le poids du volume de liquide soulevé (P_{liq}). A l'aide de ces grandeurs, il est possible d'obtenir la tension de surface du liquide (γ_l), en appliquant l'équation (2.6)

$$\gamma_l = \frac{F_{comp} - P_{liq}}{L \cos\theta} \tag{2.6}$$

L étant le périmètre de mouillage du liquide sur l'anneau.

Les mesures réalisées pour ces travaux de thèse ont été faites avec le tensiomètre K100 MK2/SF/C (Krüss).

2.4.3 Caractérisations des propriétés de mouillabilité

Au cours de ces travaux de thèse, il a été nécessaire de déterminer les propriétés de mouillabilité des couches sur lesquelles la solution de CA allait être déposée. Il a été aussi nécessaire de déterminer les composantes polaire et dispersive de la solution de CA afin de prédire l'angle de contact de celle-ci avec la couche sur laquelle elle est déposée.

Si l'on considère une goutte de liquide déposée sur un solide, on peut définir 4 paramètres (Fig. 2.9) :

— θ appelé angle de contact et correspondant à l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface du substrat
— $\overrightarrow{\gamma_l}$, la tension de surface du liquide
— $\overrightarrow{\gamma_s}$ l'énergie de surface du solide
— $\overrightarrow{\gamma_{ls}}$ la tension de surface liquide-solide.

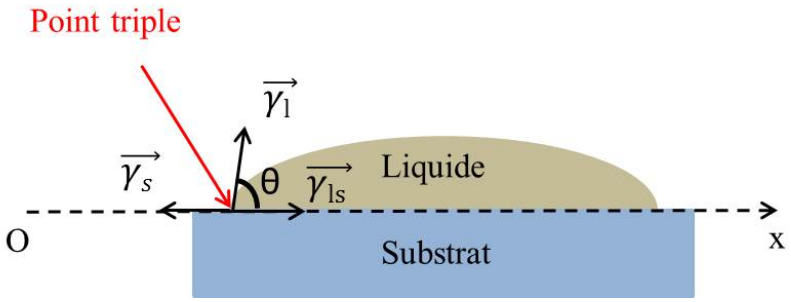


Fig. 2.9: Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un substrat.

Plus θ sera faible plus le liquide sera considéré comme mouillant. Afin de prédire ce comportement, il est intéressant de déterminer l'énergie de surface du solide. L'énergie de surface est définie comme la somme de deux composantes : une composante dispersive notée γ^d liée aux effets de dispersion entre dipôle induit/dipôle induit et une composante polaire notée γ^p associée aux intéractions de type liaison hydrogène.

La loi établie en 1805 par Young, dit qu'au point triple (Fig. 2.9), toutes les tensions de surfaces s'annulent. Il y a équilibre. En projetant les tensions de surface sur l'axe $\overrightarrow{OX}$, on obtient l'équation suivante (2.7) :

$$\gamma_{ls} - \gamma_s + \gamma_l \cos\theta = 0 \Leftrightarrow \gamma_{ls} = \gamma_s - \gamma_l \cos\theta = 0 \tag{2.7}$$

On peut maintenant exprimer l'énergie de Dupré ($E_{Dupré}$) correspondant au bilan de gain d'énergie lorsque le solide est mis en contact avec le liquide (2.8) :

$$E_{Dupré} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls} \tag{2.8}$$

En remplaçant γ_{ls} obtenu avec l'équation 2.7 dans l'équation 2.8, on obtient la relation suivante :

$$E_{Dupré} = \gamma_s - \gamma_s - \gamma_l + \gamma_l \cos(\theta) \Leftrightarrow E_{Dupré} = \gamma_l(1 + \cos(\theta)) \tag{2.9}$$

Enfin, il est aussi possible d'exprimer l'énergie de Dupré ($E_{Dupré}$) en utilisant le modèle d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe[178, 179, 180] (OWRK) qui définit γ_{ls} de la manière suivante :

$$\gamma_{ls} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}) \Leftrightarrow E_{Dupré} = \gamma_l(1 + \cos(\theta)) \tag{2.10}$$

or,

$$E_{Dupré} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{ls}$$

d'où,

$$E_{Dupré} = 2(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}) \tag{2.11}$$

En combinant l'équation 2.10 et 2.11, on obtient :

$$\gamma_l(1 + \cos(\theta)) = 2(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}) \tag{2.12}$$

or,

$$\gamma_l = \gamma_l^p + \gamma_l^d \tag{2.13}$$

d'où l'équation finale :

$$(\gamma_l^p + \gamma_l^d)(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}) \tag{2.14}$$

De cette dernière équation, il est possible de déterminer :

— les composantes polaire et dispersive d'un solide : γ_s^p et γ_s^d

— les composantes polaire et dispersive d'un liquide : γ_l^p et γ_l^d
— les enveloppes de mouillabilité pour un solide

2.4.3.1 Détermination des composantes polaire et dispersive d'un substrat

Pour déterminer les composantes polaire et dispersive d'un substrat, des mesures d'angle de contact ont été réalisées avec un instrument de mesure OCA 40 Micro en utilisant 3 liquides dont les composantes polaire et dispersive sont connues (Tab. 2.1) : le thiodiglycol[181], le diiodométhane[182] et l'éthylèneglycol.

	Tension de surface dispersive (mN/m)	**Tension de surface polaire (mN/m)**
Diiodométhane	50,80	0,00
Thiodiglycol	39,20	14,80
Ethylèneglycol	26,40	21,30

Tab. 2.1: Tableau répertoriant les composantes dispersives et polaires des tensions de surface des 3 liquides utilisés pour la détermination des propriétés de mouillabilité des différentes couches étudiées lors de ces travaux de thèse

En effet, il est possible d'écrire l'équation 2.14 sous la forme :

$$y = ax + b$$

$$\text{avec, } y = \frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_l^p+\gamma_l^d}{\sqrt{\gamma_l^d}},\ a = \sqrt{\gamma_s^p},\ x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^p}} \text{ et } b = \sqrt{\gamma_s^d}$$

En mesurant l'angle de contact de 3 liquides connus, on peut par régression linéaire déterminer a et b et donc γ_s^d et γ_s^p.

2.4.3.2 Détermination des composantes polaire et dispersive d'une solution

Pour déterminer les composantes polaires et dispersives des solutions, il a fallu préalablement déterminer ces composantes pour 3 substrats en appliquant la méthode décrite en section 2.4.3.1. Les substrats choisis ainsi que leurs composantes sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (2.2) :

Il est possible d'exprimer l'équation 2.14, sous la forme :

$$Y = AX + B$$

	Énergie de surface dispersive (mN/m)	Énergie de surface polaire (mN/m)
Aluminium	17,28	2,24
Téflon	27,84	5,81
ITO	32,72	2,94

Tab. 2.2: Tableau répertoriant les composantes dispersives et polaires des énergies de surface des 3 substrats utilisés pour la détermination des tensions de surface des solutions utilisées lors de ces travaux de thèse

$$\text{avec, } Y = \frac{1+\cos\theta}{2\sqrt{\gamma_s^p}},\ A = \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{(\gamma_l^p+\gamma_l^d)},\ X = \sqrt{\frac{\gamma_s^d}{\sqrt{\gamma_s^p}}} \text{ et } B = \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{(\gamma_l^p+\gamma_l^d)}$$

En mesurant l'angle de contact de la solution à caractériser sur 3 substrats connus, on peut par régression linéaire déterminer A et B et donc γ_l^d et γ_l^p.

2.4.3.3 Détermination des enveloppes de mouillabilité d'un substrat

Les enveloppes de mouillabilité permettent de prédire l'angle de contact d'un liquide sur une surface définie sans faire de mesure directe. Elles sont également très intéressantes car elles permettent de savoir quelle composante (polaire ou dispersive) de la tension de surface il faut modifier, afin de rendre un liquide mouillant sur une surface donnée.

Pour obtenir les enveloppes de mouillabilité d'une surface, il faut exprimer l'équation 2.14 en coordonnées polaires (Fig. 2.10) :

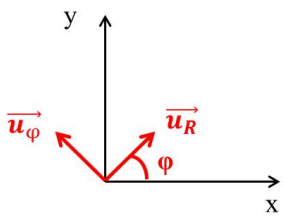


Fig. 2.10: Représentation du repère cartésien en noir et du repère polaire en rouge.

Le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées polaires se fait en utilisant les relations suivantes : $\begin{cases} R = x^2 + y^2 \\ R\cos\varphi = y \\ R\sin\varphi = x \end{cases}$

en posant, $x = \gamma_l^p$ et $x = \gamma_l^d$

on obtient :

$$\begin{cases} R = (\gamma_l^p)^2 + (\gamma_l^d)^2 \\ R\cos\varphi = \gamma_l^d \\ R\sin\varphi = \gamma_l^p \end{cases} \tag{2.15}$$

On exprime à nouveau l'équation 2.14, en remplaçant γ_l^d et γ_l^p par les coordonnées polaires déterminées précédemment (2.15), et après quelques manipulations mathématiques, on obtient :

$$R = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2}\left[\frac{\sqrt{\gamma_s^d\cos\varphi} + \sqrt{\gamma_s^p\sin\varphi}}{\cos\varphi + \sin\varphi}\right] \tag{2.16}$$

On pose une matrice d'angle de contact, on détermine γ_s^p et γ_s^d de la surface à étudier et on peut tracer les enveloppes de mouillabilité (Fig. 2.11) :

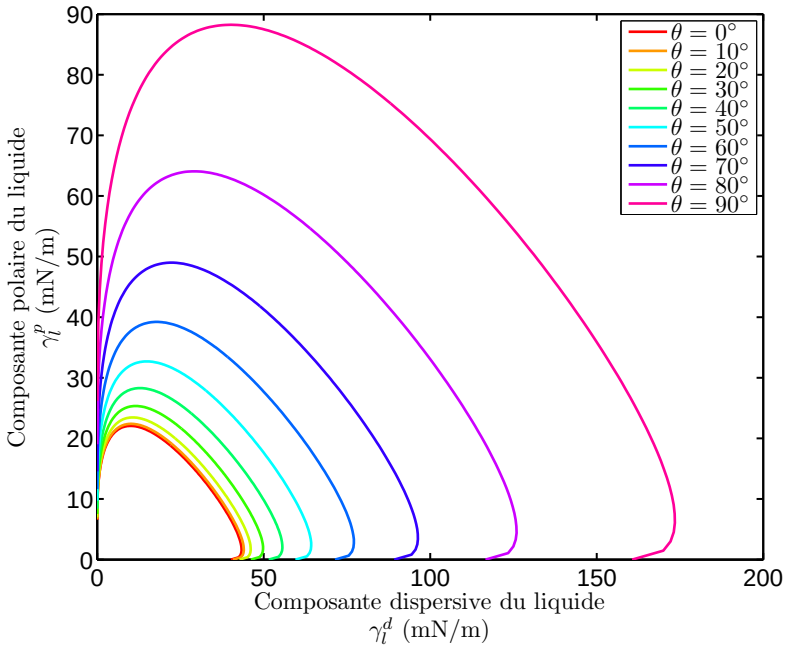


Fig. 2.11: Représentation des enveloppes de mouillabilité pour une surface donnée en repère polaire

En connaissant les composantes polaire et dispersive de la tension de surface du liquide étudié, il est possible de placer un point représentant ce liquide sur le graphique ci-dessus (Fig. 2.11) et de prédire ainsi l'angle de contact que ce dernier formera avec la surface étudiée.

3. DÉTERMINATION DE SOLVANTS NON TOXIQUES POUR LA SOLUBILISATION DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

Produire à une échelle industrielle des panneaux photovoltaïques organiques, ne peut se faire que si les solvants utilisés pour la fabrication ne présentent pas de dangers, que ce soit pour l'environnement ou pour la santé. La molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, utilisée pour ces travaux de thèse, a principalement été solubilisée dans du CB puis étudiée en petites cellules selon un dépôt à la tournette. Or, le CB est un composé toxique pour l'homme mais aussi pour l'environnement, ce qui le rend inutilisable en milieu industriel. Il existe deux approches possibles pour s'affranchir de l'utilisation de solvants toxiques. En effet, soit un solvant non toxique est choisi en amont et donc les matériaux donneur et accepteur sont chimiquement modifiés afin d'être soluble dans ce solvant, soit les matériaux donneur et accepteur sont gardés en l'état, et il est alors nécessaire de déterminer des solvants ou mélanges solvantaires non toxiques capables de solubiliser les matériaux choisis.

La première approche a déjà été réalisée par Chen *et al.*[183]. Ils ont dans un premier temps choisi de travailler avec du 2-méthyl tétrahydrofurane (MeTHF) . Ce dernier est déjà utilisé dans les industries pharmaceutiques comme une alternative au traditionnel tétrahydrofurane (THF) car il présente une toxicité moindre[184] et se synthétise à partir de produits secondaires agricoles[185, 186]. Cependant, ni le PC$_{61}$BM ni le p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ ne sont solubles dans ce solvant. Dans cette étude, les deux molécules ont donc été modifiées de manière à pouvoir le devenir, une chaîne alkyle plus longue a été ajoutée sur le traditionnel PC$_{61}$BM, de même que la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a été remplacée par une molécule possédant plus de chaînes alkyles et dont l'unité centrale est répétée 3 fois. Ces travaux ont montré que les cellules photovoltaïques réalisées avec ces matériaux dans du MeTHF présentaient les mêmes rendements que leurs analogues dans un solvant chloré.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'utiliser l'approche consistant à conserver les matériaux donneur et accepteur en l'état et de déterminer des solvants non toxiques permettant de solubiliser le couple p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM à l'aide de la méthode des gradients de solvants binaires (voir chapitre 1 section 1.4). Afin de mettre en œuvre cette méthode, les HSP de

la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ ont tout d'abord été déterminés, ceci pour différentes concentrations, à une température de 50°C. En effet, les HSP de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ restent inconnus à ce jour. De plus, bien que déjà connus de la littérature, nous avons choisis de déterminés également ceux de la molécule de PC$_{61}$BM. Les HSP de cette molécule ont déjà été publiés par différents groupes mais dans des conditions différentes. Les HSP d'un matériau sont déterminés à une limite de solubilité choisie et pour une température donnée et varient en fonction de ces deux paramètres. Les HSP du PC$_{61}$BM ont été déterminés par Machui *et al.* à différentes températures[187] mais aussi pour différentes concentrations[115]. Les résultats obtenus montrent une variation assez importante en fonction de la concentration choisie et la température appliquée à la solution. De plus, le procédé industriel mis au point par Armor nécessite de travailler à une température inférieure à 50°C et les paramètres HSP n'ont pas été déterminés à cette température. C'est pourquoi nous avons choisi de les déterminer à nouveau expérimentalement. Une fois les HSP déterminés pour les deux semi conducteurs organiques, trois méthodes ont ensuite été utilisées pour déterminer des mélanges solvantaires binaires et ternaires utilisables en industrie en mesure de solubiliser le couple p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM.

En plus d'être mises en œuvre avec des solvants chlorés, les solutions de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM nécessitent également l'ajout de DIO. Cet additif permet l'obtention d'une CA avec des domaines de donneur et d'accepteur d'électrons optimaux[188]. Cependant, ce composé chimique possède un point d'ébullition très élevé ce qui le rend difficile à éliminer lors du séchage et entraîne des dégradations au sein de la cellule photovoltaïque[189, 190]. C'est pourquoi dans ce chapitre, la méthode de Hansen sera également utilisée pour sélectionner des additifs pouvant potentiellement remplacer le DIO.

3.1 Détermination des HSP pour p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM

La détermination des HSP pour les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM a été faite à l'aide de la méthode des gradients de solvants binaires. Cette méthode est intéressante car elle permet la détermination des HSP de manière précise en utilisant peu de solvants.

3.1.1 Utilisation de la méthode des gradients de solvants binaires

Afin d'utiliser la méthode des gradients de solvants binaires, il faut dans un premier temps déterminer un bon solvant et 3 mauvais solvants au minimum. Ces solvants doivent être choisis de façon à ce que les HSP des mélanges graduels bon/mauvais solvants couvrent une grande

partie de l'espace de Hansen (voir chapitre 1 section 1.4). Les mauvais solvants choisis doivent également être miscibles au bon solvant, c'est à dire qu'après mélange, il ne soit possible de distinguer qu'une seule phase.

3.1.1.1 Le cas de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$

La molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ est connue de la littérature pour être soluble dans les solvants chlorés tels que le CB, le $CHCl_3$ ou encore l'ODCB[94]. Pour cette étude, le CB a été choisi en tant que bon solvant. Concernant les mauvais solvants, la méthyl éthyl cétone (MEK), l'isopropanol (IPA), la cyclohexanone (CH) et l'hexane (Hex) ont été employés. Les HSP de ces solvants sont présentés dans le tableau 3.1 :

Solvant	δ_D **(MPa$^{1/2}$)**	δ_P **(MPa$^{1/2}$)**	δ_H **(MPa$^{1/2}$)**
CB	19,0	4,3	2,0
MEK	16,0	9,0	5,1
Hex	14,9	0,0	0,0
CH	17,8	8,4	5,1
IPA	15,8	6,1	16,4

Tab. 3.1: Tableau répertoriant les HSP des solvants utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires

La solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a été évaluée dans chacun des mélanges binaires suivants : CB/MEK, CB/Hex, CB/CH et CB/IPA. Plusieurs ratios volumiques ont été testés pour chaque mélange binaire, allant de 0% de CB à 100% de CB par pas de 10.

L'évaluation de la solubilité de la molécule dans les différents mélanges binaires a été faite en plusieurs étapes. En effet, chaque mélange binaire est préparé avec 35 mg/ml de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, puis les solutions sont agitées 24 heures à 50°C. Les flacons sont ensuite retirés de la plaque chauffante et laissés au repos 5 min. Finalement, une évaluation à l'oeil est faite. Si des grains de poudre sont toujours persistants, alors la concentration de la solution est diminuée de 1 mg/ml. Ceci est réalisé jusqu'à obtention de la limite de solubilité qui sera alors évaluée seulement à 1 mg/ml près. Les points expérimentaux ont été tracés en figure 3.1 puis extrapolés à l'aide de fonctions polynomiales. Un polynôme de degré 2 a permis d'extrapoler les données au mieux dans le cas du mélange CB/MEK. Cependant un polynôme de degré 3 a dû être utilisé pour les 3 autres mélanges. Cette méthode nous a permis d'obtenir les courbes de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ dans 4 différents mélanges binaires (Fig. 3.1).

Les points de la figure 3.1 correspondent à la limite de solubilité observée expérimentale-

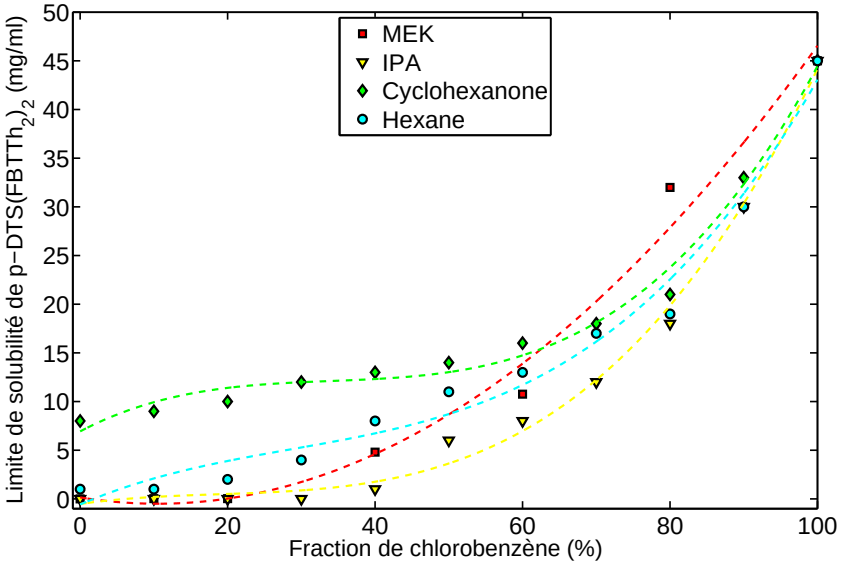


Fig. 3.1: Courbes de solubilité à 50°C de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ dans les 4 mélanges binaires utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires

ment alors que les courbes en pointillés correspondent à l'extrapolation des données obtenues avec un polynôme de la forme : $a_3x_3^3 + a_2x_2^2 + a_1x_1 + a_0$ dont les coefficients polynomiaux (a_3, a_2, a_1 et a_0) ainsi que le coefficient de corrélation (R) sont présentés dans le tableau 3.2.

Mélange solvantaire	a_3	a_2	a_1	a_0	R
CB/MEK	-	8,20	14,82	6,20	0,99240
CB/IPA	2,83	8,00	8,38	3,64	0,97927
CB/CH	3,85	5,58	3,68	13,02	0,93910
CB/Hex	2,86	5,51	7,98	8,72	0,99004

Tab. 3.2: Tableau répertoriant les coefficients polynomiaux et de corrélations des courbes de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ extrapolées à partir des données expérimentales.

De ces valeurs, il est possible de déterminer la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et ceci pour différentes concentrations. En effet, la sphère de solubilité, englobant les solvants capables de solubiliser le matériau considéré, ne sera pas la même en fonction de la concentration de matériau que l'on souhaite dissoudre et la température appliquée à la solution. Plus la concentration désirée est élevée plus la sphère est petite, de même que plus la température appliquée est grande plus la sphère est grande.

La plupart du temps, on définit une sphère de solubilité pour un matériau à une certaine limite de solubilité et à température ambiante. Dans ce travail, on se propose de déterminer la sphère de solubilité de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour plusieurs concentrations à une température

de 50°C. En effet, en fonction de la concentration souhaitée, les solvants (ou mélanges solvantaires) adéquats seront différents. Cette méthode permet donc de pouvoir adapter le choix des solvants (ou mélanges solvantaires) en fonction de la concentration totale en matériau actif souhaitée. Dans le but de réaliser cela, les courbes de solubilité (Fig. 3.1) ont tout d'abord été utilisées afin d'extraire la fraction de CB nécessaire à la dissolution d'une certaine quantité de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (Fig. 3.2).

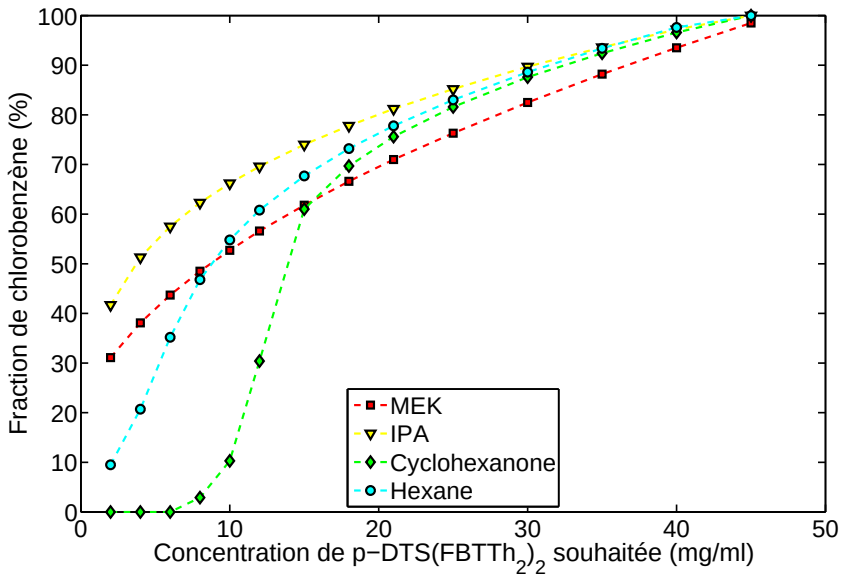


Fig. 3.2: Courbe représentant la fraction de CB nécessaire (pour chacun des mélanges binaires) à la solubilisation d'une certaine quantité de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$.

Les valeurs extraites ont ensuite été implémentées dans le logiciel HSPiP, afin de calculer les HSP utilisant la méthode d'extrapolation standard des données[191] avec une sphère. Plus le nombre de solvants testé est grand, plus la précision de l'extrapolation de la sphère est grande. C'est pour cette raison que 4 mélanges binaires ont été utilisés. La détermination des paramètres de la sphère de solubilité passe par l'évaluation des mélanges de solvants en leur donnant une note pouvant aller de 0 à 10. Dans notre étude, nous avons choisi de mettre une note de façon binaire, c'est à dire 1 si le solvant solubilise le matériau en totalité et 0 sinon. Cette méthode présente l'avantage de noter facilement un mélange car le moindre grain non solubilisé donnera lieu à une notation de 0. Cependant, cette méthode ne fera pas la différence entre un mélange solvantaire solubilisant 0% du matériau et un mélange solvantaire capable de dissoudre 80% du matériau.

Les paramètres de la sphère de solubilité ont été déterminés pour 11 limites de solubilité différentes allant de 2 à 45 mg/ml (Tab. 3.3).

Concentration de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (mg/ml)	**R (MPa$^{1/2}$)**	δ_D **(MPa$^{1/2}$)**	δ_P **(MPa$^{1/2}$)**	δ_H **(MPa$^{1/2}$)**	Fit **(-)**	W_{in} **(-)**	W_{out} **(-)**
2	8,8	19,22	0,69	4,17	0,98	1	0
4	8,5	19,71	0,37	3,32	0,977	1	3
8	7,9	20,55	1,66	3,38	0,977	0	2
10	6,0	20,00	3,21	3,29	0,978	1	2
15	3,3	18,40	2,68	3,91	0,99	1	1
18	3,1	18,99	3,23	3,48	0,987	1	1
21	2,9	19,33	3,06	3,33	0,998	1	1
25	2,8	19,26	3,06	3,28	0,975	1	3
30	2,4	19,31	2,99	3,16	0,988	0	2
35	2,1	19,25	2,72	3,18	0,987	1	2
45	2,5	19,57	2,19	2,64	1,000	0	0

Tab. 3.3: Paramètres HSP de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en fonction de la concentration en solution souhaitée.

Le paramètre noté Fit représente la précision de la sphère. Sachant que $Fit = 1$ correspond à la meilleure extrapolation qu'il soit possible d'obtenir alors que $Fit = 0$ correspond à la plus mauvaise. En effet, le logiciel évalue une qualité d'extrapolation en utilisant la fonction suivante :

$$Fit = (A_1 A_2 A_3 ... A_{n-1} A_n)^{1/n} \tag{3.1}$$

avec $A_i = e^{-(distance\ erreur)_i}$ et n le nombre de solvants employés.

Lorsqu'une extrapolation de sphère de solubilité est faite, il se peut que certains "mauvais" solvants se trouvent par erreur dans la sphère de solubilité et qu'inversement certains "bons" solvants se trouvent à l'extérieur de la sphère de solubilité. Le paramètre "$distance\ \ erreur$" quantifie cette erreur en donnant la distance à laquelle le solvant (erroné) se situe du périmètre de la sphère. Aussi, lorsqu'un "bon" solvant se situe bien dans la sphère de solubilité ou un "mauvais" solvant en dehors de celle-ci, alors la $distance\ erreur = 0$ et donc $A_i = 1$. Dans le tableau 3.3 sont répertoriés tous les paramètres des sphères de solubilité pour chacune des limites de solubilité envisagée ainsi que le paramètre Fit et le nombre de mélanges solvantaires se trouvant de manière erronée dans la sphère de solubilité (W_{in}) ou en dehors de la sphère de solubilité (W_{out}). Il est, de plus, important de comprendre qu'il n'existe pas une unique sphère pouvant être ajustée aux données. Dans l'étude menée, la sphère de solubilité présentant le paramètre Fit le plus proche de 1, et celle présentant le plus petit nombre de mauvais mélanges solvantaires faussement à l'intérieur de ces limites a été choisie. On remarque également, que pour certaines

concentrations, il est possible d'avoir jusqu'à 4 mélanges solvantaires erronés (par exemple à la concentration de 4 mg/ml (Tab. 3.3). Ceci pourrait remettre en cause la validité de l'analyse réalisée pour déterminer les sphères de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Il est possible à l'aide du logiciel HSP d'extrapoler les données à l'aide de deux sphères de solubilité et d'obtenir ainsi un paramètre $Fit = 1$. Cependant, dans ces travaux nous avons focalisé notre étude sur l'extrapolation des données avec une seule sphère. En effet, cette approximation nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants malgré le fait que certains mélanges solvantaires se trouvent de manière erronée en dehors (ou en dedans) des limites de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$.

Les paramètres du centre de la sphère de solubilité (δ_D, δ_P et δ_H) (Fig. 3.3.a.) ainsi que le rayon (R) (Fig. 3.3.b.) ont ensuite été tracés en fonction de la limite de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$.

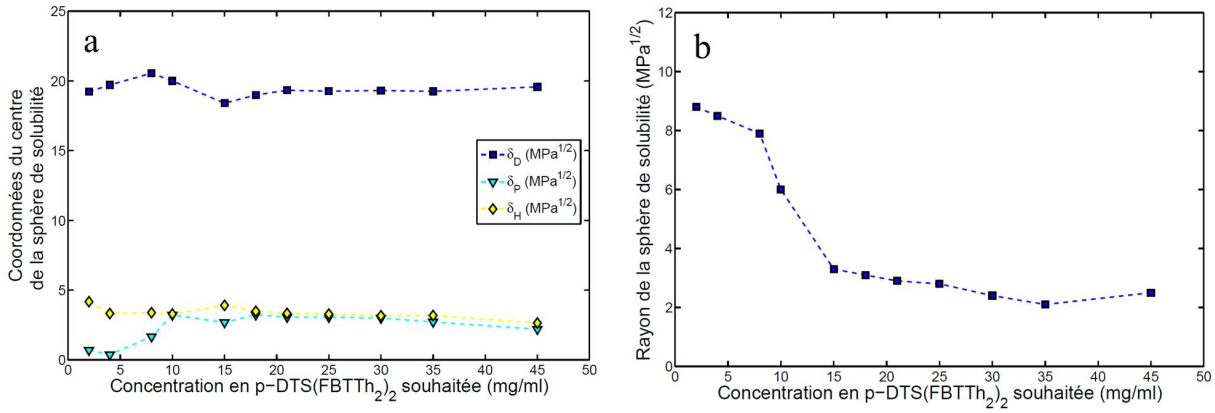


Fig. 3.3: a. Coordonnées du centre de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en fonction de la concentration souhaitée. b. Évolution du rayon de la sphère de solubilité en fonction de la concentration souhaitée en p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$.

On remarque que les paramètres δ_D et δ_H varient peu en fonction de la quantité de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ à solubiliser. La variation s'observe essentiellement au niveau du paramètre δ_P. En effet celui-ci est initialement égal à 0,69 MPa$^{1/2}$ pour une concentration de 2 mg/ml puis croît de manière importante à partir de 5 mg/ml de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, pour finalement se stabiliser à une valeur de 2,69 MPa$^{1/2}$. Ce comportement peut s'expliquer de deux manières : il peut être soit directement lié aux calculs numériques soit être lié à la molécule elle même. En effet, à faible concentration, de nombreux mélanges solvantaires permettent de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Ainsi, l'espace que la sphère de solubilité doit recouvrir est très grand. Afin de parvenir à cela, numériquement un grand nombre de sphères de solubilité est alors possible. Le rayon étant grand, le RED calculé par rapport à de nombreux solvants reste inférieur à

1, la précision sur le centre de la sphère de solubilité est alors d'importance moindre. Cela peut aussi signifier que le paramètre δ_P est d'importance moindre à faible concentration mais qu'au contraire, à forte concentration il est important que celui-ci soit proche de 2,69 $MPa^{1/2}$ afin de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Enfin, on remarque qu'à partir de 15 mg/ml les HSP représentant le centre de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ restent quasi constants. Concernant le rayon de la sphère, il tend à diminuer lentement jusqu'à 8 mg/ml puis chute drastiquement à partir de 10 mg/ml pour finalement se stabiliser autour de 2,5 $MPa^{1/2}$. En conclusion, plus la quantité de matériaux à solubiliser est grande plus la sphère de solubilité est petite. De plus, le centre de la sphère ainsi que le rayon de cette dernière varient peu à partir de 15 mg/ml. Enfin, nous montrerons dans les chapitres suivants que la concentration totale optimale en matériaux donneur et accepteur est de 35 mg/ml, et que le meilleur ratio donneur : accepteur est de 6 : 4. Ceci correspond à des concentrations respectives en p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM de 21 mg/ml et 14 mg/ml. La sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ à concentration de 21 mg/ml est présentée en figure 3.4 (sur cette même figure, sont présentés les points correspondant à chacun des mélanges binaires testés). Cette sphère de solubilité sera utilisée pour la détermination de solvants utilisables en industrie.

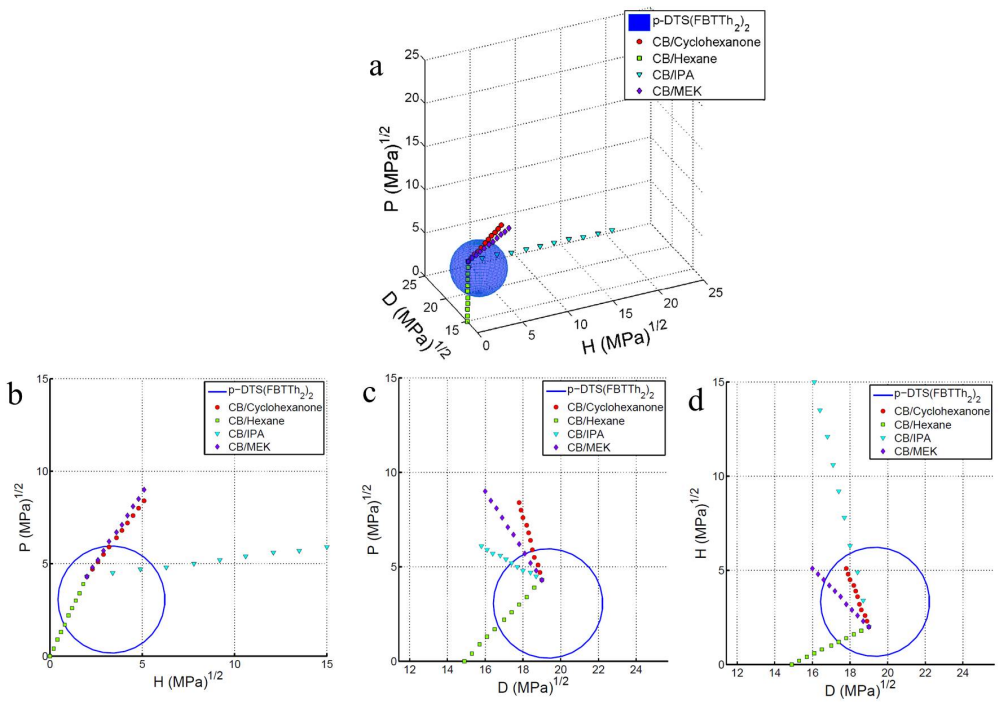


Fig. 3.4: a. Sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml . b, c et d. Vues en coupe de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour une solubilité limité de 21 mg/ml.

3.1.1.2 Le cas du PC$_{61}$BM

La méthode des gradients de solvants binaires a également été utilisée pour la détermination des HSP de la molécule de PC$_{61}$BM. Cette méthode a été mise en œuvre avec le CB comme "bon" solvant. La limite de solubilité du PC$_{61}$BM étant inférieure à 1 mg/ml dans l'acétone (Ac), l'IPA et le diméthylsulfoxide (DMSO), ces derniers ont été choisis pour jouer le rôle des "mauvais" solvants. De plus, ils présentent des HSP suffisamment différents pour couvrir une surface assez importante de l'espace de Hansen (Tab. 3.4) :

Solvant	δ_D **(MPa$^{1/2}$)**	δ_P **(MPa$^{1/2}$)**	δ_H **(MPa$^{1/2}$)**
Ac	15,5	10,4	7,0
IPA	15,8	6,1	16,4
DMSO	18,4	16,4	10,2

Tab. 3.4: Tableau répertoriant les HSP des trois "mauvais" solvants utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires dans le cas du PC$_{61}$BM

Les tests de solubilité ont été réalisés en partant d'une concentration initiale de 40 mg/ml. Comme dans le cas de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, afin d'évaluer la solubilité du PC$_{61}$BM, les flacons sont chauffés et agités à 50°C pendant une journée puis mis à température ambiante (sans agitation) quelques minutes. La solubilité est ensuite évaluée à l'œil de la même manière que dans les cas de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Afin de réaliser les tests plus rapidement, la solubilité a été évaluée pour certaines concentrations clés uniquement dans chaque mélange binaire "bon" solvant/"mauvais" solvant allant de 100% v/v à 0% v/v de "mauvais" solvant. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5.

On remarque que le pourcentage de CB à ajouter pour dissoudre la molécule de PC$_{61}$BM est d'autant plus importante que la concentration souhaitée en solution est grande. De plus, le pourcentage de CB nécessaire pour dissoudre la molécule de PC$_{61}$BM dans le cas des mélanges binaires IPA/CB et acétone/CB sont quasi identiques. Enfin, on note que le mélange binaire DMSO/CB permet de dissoudre une plus grande quantité de PC$_{61}$BM. En effet, il est possible de dissoudre jusqu'à 14 mg/ml de PC$_{61}$BM avec un mélange solvantaire contenant 40% de DMSO. Dans les mêmes proportions les mélanges IPA/CB et A/CB permettent de dissoudre seulement 8 mg/ml de PC$_{61}$BM.

De ces valeurs, les coordonnées du centre (δ_D, δ_P et δ_H) ainsi que le rayon (R) de la sphère de solubilité à chacune des concentrations étudiées ont pu être déterminés (Tab. 3.6). On remarque que le paramètre Fit est toujours égal à 1, ce qui signifie que les sphères déterminées ne présentent pas de solvants anormalement situés à l'intérieur ou à l'extérieur de son périmètre.

Concentration en $PC_{61}BM$ souhaitée (mg/ml)	**Pourcentage de CB nécessaire dans les différents mélanges binaires :**		
	IPA/CB	**A/CB**	**DMSO/CB**
1	0	0	0
2	20	20	0
4	40	40	30
6	60	60	40
8	60	60	50
10	70	70	50
14	70	70	60
20	80	80	70
30	90	80	80
40	90	90	90

Tab. 3.5: Pourcentage volumique de CB nécessaire à la dissolution d'une certaine quantité de $PC_{61}BM$ pour différents mélanges binaires

Concentration de $PC_{61}BM$ (mg/ml)	**R ($MPa^{1/2}$)**	δ_D **($MPa^{1/2}$)**	δ_P **($MPa^{1/2}$)**	δ_H **($MPa^{1/2}$)**	Fit **(-)**	W_{in} **(-)**	W_{out} **(-)**
1	8,1	19,01	7,17	9,51	1	0	0
2	7,9	19,50	7,59	9,06	1	0	0
4	6,0	19,4	7,08	7,25	1	0	0
6	5,1	19,78	7,21	5,85	1	0	0
8	4,2	19,28	6,46	5,52	1	0	0
10	4,2	19,64	6,87	5,05	1	0	0
14	3,2	19,17	6,08	4,58	1	0	0
20	2,4	19,20	5,84	3,71	1	0	0
30	1,5	18,93	5,52	2,82	1	0	0
40	0,9	18,85	4,68	2,63	1	0	0

Tab. 3.6: Paramètres HSP de la molécule de $PC_{61}BM$ en fonction de la concentration souhaitée en solution.

Les paramètres du centre de la sphère de solubilité du $PC_{61}BM$ (Fig. 3.5.a.) ainsi que son rayon (Fig. 3.5.b.) ont ensuite été tracés en fonction de la concentration souhaitée en solution. Comme dans le cas de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$, on remarque que plus la concentration souhaitée en $PC_{61}BM$ est grande plus le rayon de la sphère de solubilité diminue. De plus, le paramètre lié aux forces non polaires (δ_D) reste quasi constant alors que δ_P tend à diminuer pour atteindre la valeur de 4,68 $MPa^{1/2}$. Enfin le paramètre δ_H diminue de manière importante lorsque la concentration en $PC_{61}BM$ souhaitée est grande. Ainsi, pour une concentration de 1 mg/ml, un solvant ayant un δ_H proche de 9,51 $MPa^{1/2}$ devra être utilisé alors que pour parvenir à solubiliser 40 mg/ml de $PC_{61}BM$, il sera nécessaire d'utiliser un solvant ayant un δ_H faible (2,63 $MPa^{1/2}$).

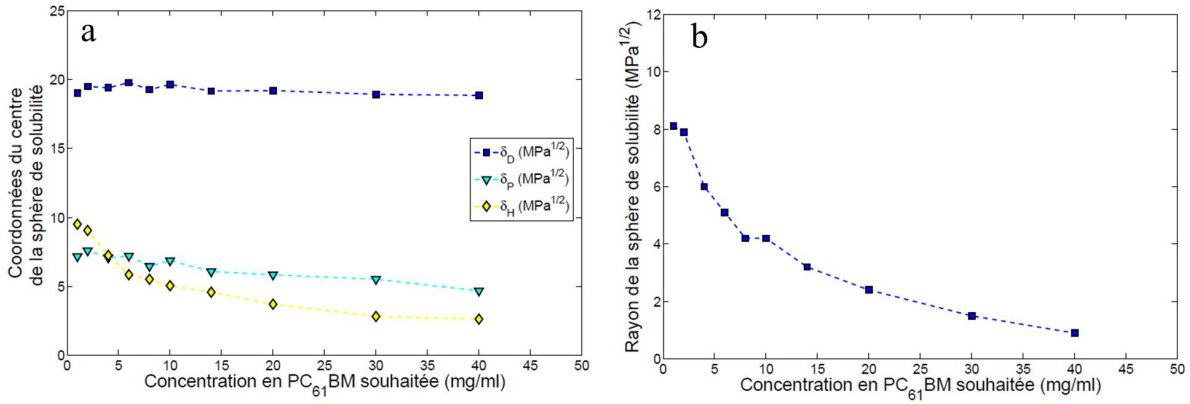


Fig. 3.5: a. Paramètres du centre de la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM en fonction de la concentration souhaitée. b. Évolution du rayon de la sphère de solubilité en fonction de la concentration souhaitée en PC$_{61}$BM.

Comme énoncé dans la section précédente, la concentration totale optimale de matériaux donneur et accepteur est de 35 mg/ml, et le meilleur ratio donneur : accepteur est de 6 : 4. Ceci correspond à une concentration en p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ de 21 mg/ml et une concentration en PC$_{61}$BM de 14 mg/ml. La sphère de solubilité du PC$_{61}$BM à la concentration de 14 mg/ml est présentée en figure 3.6 avec les points correspondant à chacun des mélanges binaires testés. Cette sphère de solubilité sera utilisée pour la détermination de solvants utilisables en industrie.

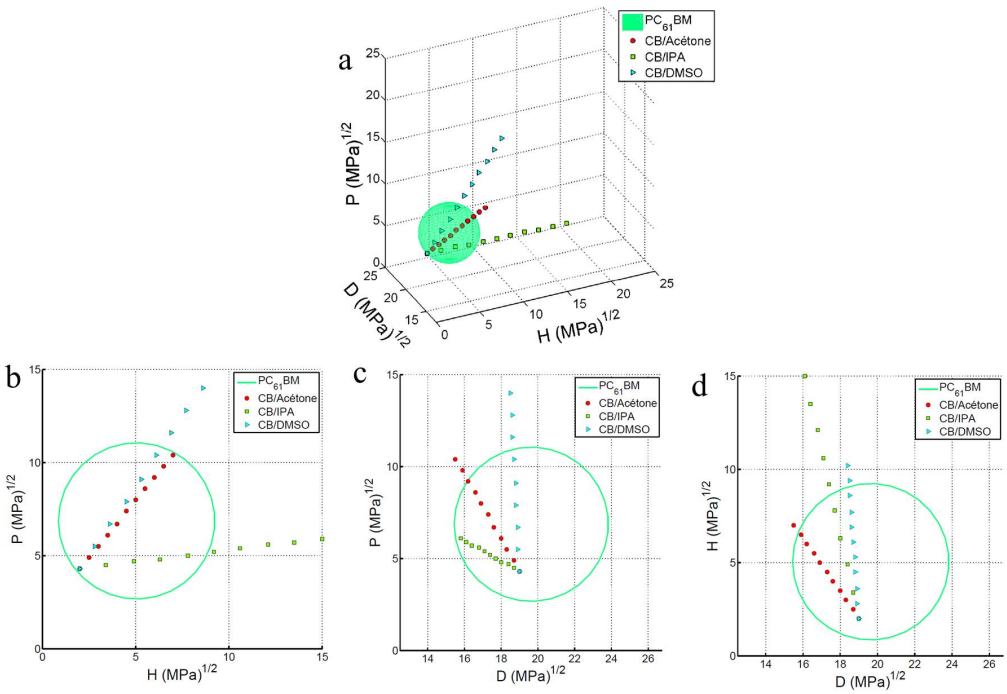


Fig. 3.6: a.Sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM pour une solubilité limite de 14 mg/ml . b, c et d. Vues en coupe de la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM pour une solubilité limite de 14 mg/ml.

Finalement, on note que le rayon de la sphère de $PC_{61}BM$, à une concentration donnée, est plus faible que celui de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Ce qui signifie que malgré la capacité à cristalliser et à s'agréger de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$[192], elle reste plus facile à solubiliser que le $PC_{61}BM$.

3.2 Détermination de solvants non chlorés pour p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et $PC_{61}BM$

Dans cette section, des mélanges solvantaires binaires et ternaires capables de solubiliser à la fois la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et celle de $PC_{61}BM$ ont été déterminés en utilisant 3 différentes méthodes. Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel HSPiP et Matlab avec une limite de solubilité de 21 mg/ml pour la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de 14 mg/ml pour la molécule de $PC_{61}BM$. En effet, ceci sont les paramètres optimaux pour réaliser la CA des cellules photovoltaïques étudiées lors de ces travaux de thèse.

Le but de cette étude est de remplacer le CB, solvant chloré habituellement utilisé pour le dépôt de la CA, par des solvants non-chlorés, faiblement toxiques et disponibles à l'échelle commerciale, utilisables en industrie. Ainsi, une liste de solvants satisfaisant ce critère a été établie (Tab. 3.7). Les solvants ont été sélectionnés à l'aide de la littérature mais également grâce à la base de données du logiciel HSPiP. Seuls les solvants ne présentant pas de dangers avérés pour la santé et l'environnement ont été retenus, tout en veillant à ce que leur point d'ébullition ne dépasse pas 200°C. En effet, au delà de cette température des problèmes de séchage important interviennent et rendent l'enduction des films impossible.

La sélection des mélanges solvantaires a été basée sur le calcul de la différence d'énergie relative, notée RED (voir chapitre 1 section 1.4), comparant le paramètre de distance, R_a, au rayon de la sphère de solubilité de la molécule étudiée, $R_{sphère}$:

$$RED = \frac{R_a}{R_{sphère}} \tag{3.2}$$

Dans notre étude, R_a peut-être soit relatif à un seul solvant, soit relatif à un mélange solvantaire (binaire ou ternaire). Si le RED est supérieur à 1, alors R_a est supérieur à $R_{sphère}$, on est donc en présence d'un "mauvais" solvant ou "mauvais" mélange solvantaire. Au contraire, si le RED est inférieur à 1, alors R_a est inférieur à $R_{sphère}$, le solvant choisi est donc un "bon" solvant ou "bon" mélange solvantaire.

Afin de réaliser les CA des cellules, il est nécessaire que le solvant utilisé soit en mesure de solubiliser à la fois le matériau donneur et le matériau accepteur. Ainsi, un solvant sera donc

considéré comme "bon" si et seulement si, il présente un RED inférieur à 1 lorsque celui-ci est calculé par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, mais aussi par rapport à celle du PC$_{61}$BM. Parmi les solvants sélectionnés, seul le BPA est en mesure de remplir cette condition. Or, ce solvant présente un point d'ébullition supérieur à 200°C, ce qui le rend inutilisable pur. En effet, il a été déterminé expérimentalement par ARMOR qu'il n'était pas possible d'utiliser un mélange solvantaire contenant plus de 50% d'un solvant ayant un point d'ébullition supérieur à 200°C. Nous avons donc choisi de déterminer des mélanges binaires et ternaires pouvant permettre de solubiliser les matériaux choisis.

A partir de la liste des solvants utilisables en industrie (Tab. 3.7), des mélanges solvantaires (binaires et ternaires) ont été sélectionnés selon 3 différentes méthodes. En effet, nous avons dans un premier temps calculé le RED par rapport à la sphère de jonction. Dans un second temps, les calculs ont été réalisés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Enfin, les mêmes types de calcul ont été réalisés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM. Ceci nous a permis d'obtenir une liste conséquente de mélanges solvantaires utilisables en industrie, en mesure de solubiliser le p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et le PC$_{61}$BM.

3.2.1 Utilisation de la méthode de la sphère de jonction

Dans les sections précédentes, nous avons déterminé les sphères de solubilité pour les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM aux concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml (Tab. 3.8). Afin de trouver des solvants ou mélanges solvantaires capables de solubiliser les molécules étudiées, la sphère de jonction a été tout d'abord déterminée. La sphère de jonction, comme son nom l'indique, se positionne à la jonction entre les deux sphères de solubilité du matériau donneur et accepteur (Fig. 3.7. a.). Elle est une sphère fictive, simplement utilisée pour la détermination de solvants capables de solubiliser les matériaux étudiés. Le centre de cette dernière est le barycentre des centres des sphères de solubilité (Fig. 3.7). De plus, son rayon doit être défini par l'opérateur. Le but étant de rester dans la zone de chevauchement des deux sphères, le rayon de la sphère de jonction a été fixé à 1 (Tab. 3.8). De cette manière, comme on peut le voir sur la figure 3.7 présentant les vues en coupe des différentes sphères de solubilité, la sphère de jonction se situe dans la zone de chevauchement sans en dépasser. Ainsi, les mélanges binaires et ternaires de solvants ayant un RED inférieur à 1 par rapport à cette sphère auront obligatoirement un RED inférieur à 1 par rapport aux molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM.

Solvants	δ_D **(MPa$^{1/2}$)**	δ_P **(MPa$^{1/2}$)**	δ_H **(MPa$^{1/2}$)**	**Point d'ébullition (°C)**
1,Trans-2,cis-3-triméthilcyclohexane (TCT)	16,5	1,3	1,4	143
1-Méthyl naphthalène (MNA)	19,7	0,8	4,7	240
2,5-Diméthyltétrahydrofurane (DTHF)	16,8	3,4	3,1	80
2-Méthyl-3-hexanone (MH1)	15,6	6,0	4,1	131
2-Pinène (P)	16,9	1,8	3,1	155
3-Méthyltétrahydrofurane (MTHF)	17,2	3,9	4,0	78
5-Méthyl-3-hexanone (MH2)	15,4	5,7	4,2	135
Acétone (Ac)	15,5	10,4	7,0	56
Acétonitrile (Acn)	15,3	18,0	6,1	82
Acétophénone (Acp)	18,8	9,0	4,0	202
Benzaldéhyde (B)	19,4	7,4	5,3	178
Benzyl Phényl Acétate (BPA)	19,4	4,3	5,3	218
CH	17,8	8,4	5,1	156
DMSO	18,4	16,4	10,2	189
Eau (E)	15,5	16,0	42,3	100
Ethanol (Eth)	15,8	8,8	19,4	78
Ethyl-2-méthyl butyrate (EMB)	15,8	4,2	5,8	132
Hexyl acétate (HA)	15,8	2,9	5,9	168
Limonène (L)	17,2	1,8	4,3	176
Mésitylène (M)	18,0	0,6	0,6	165
Méthyl-4-pentènoate (MP)	15,9	5,0	6,1	125
Méthyl isoamil kétone (MIK)	16,0	5,7	4,1	144
Méthyl isobutyl kétone (MIBK)	15,3	6,1	4,1	117
m-Xylène (MX)	18,7	1,1	1,4	138
o-Xylène (OX)	17,8	1,0	3,1	144
Propylène glycol monoéthyl éther acétate (PGMEA)	15,6	6,3	7,7	165
Propylène glycol monométhyl éther acétate (PGMMEA)	15,6	5,6	9,8	145
p-Xylene (PX)	17,8	1,0	3,1	138
Triéthoxymétane (T)	15,3	5,4	3,6	101

Tab. 3.7: Tableau répertoriant les HSP des solvants utilisables pour un procédé industriel ainsi que leur point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg.

A partir de la liste de solvants utilisables en industrie (Tab. 3.7), des combinaisons de mélanges ternaires et binaires ont été déterminées avec le logiciel HSPiP par rapport à la sphère de jonction. Le logiciel réalise le calcul sur 29 solvants dont la proportion pour chacun des solvants peut varier de 0% à 100% par pas de 1. Ceci correspond à une très grande quantité de possibilités. Ainsi, 406 mélanges binaires et 3654 mélanges ternaires sont identifiés. Les mélanges

Nom de la sphère	δ_D **(MPa$^{1/2}$)**	δ_P **(MPa$^{1/2}$)**	δ_H **(MPa$^{1/2}$)**	R (MPa$^{1/2}$)
p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	19,33	3,06	3,33	2,9
PC$_{61}$BM	19,17	6,08	4,58	3,2
Jonction	19,25	4,57	3,95	1,0

Tab. 3.8: Tableau répertoriant les HSP de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, de la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM et de la sphère de jonction

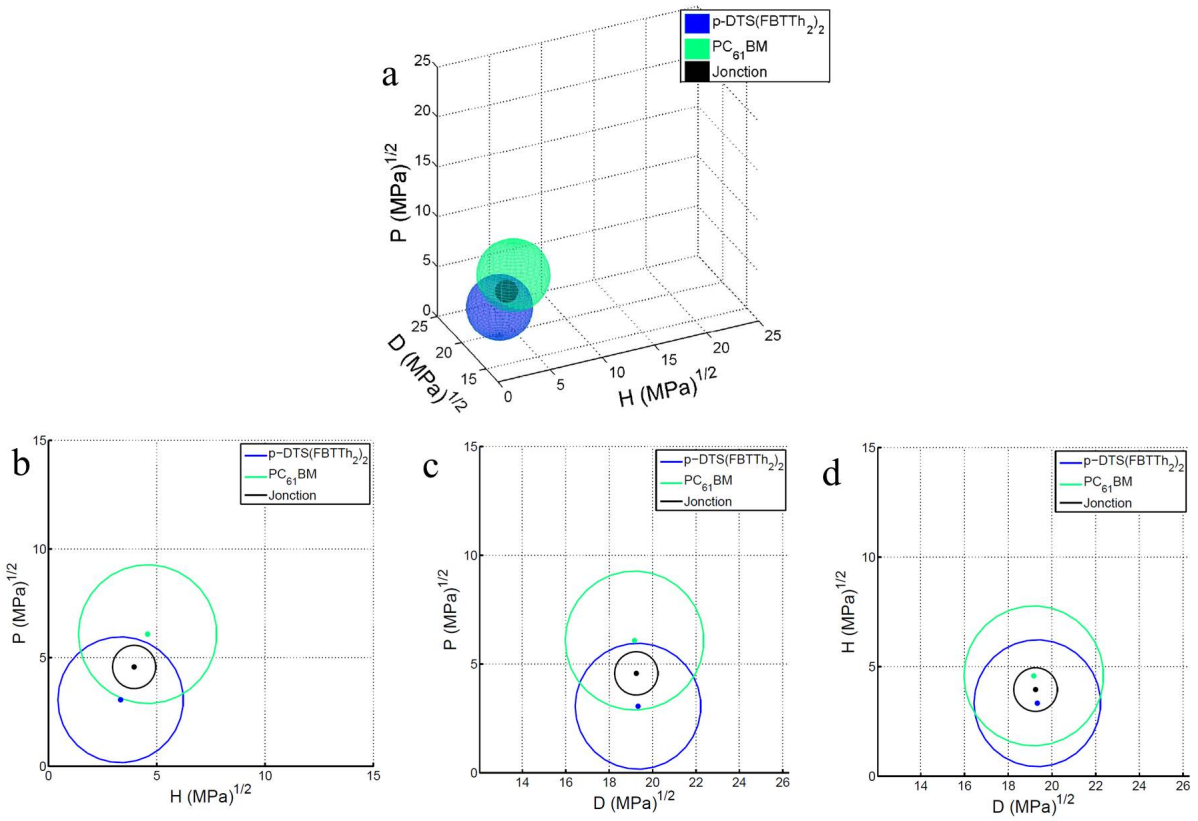


Fig. 3.7: a. Sphères de solubilité de : la molécule de PC$_{61}$BM pour une solubilité limite de 14 mg/ml (■), de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml (■) et de la sphère de jonction (■) . b, c et d. Vues en coupe des différentes sphères.

identifiés par le logiciel HSPiP possèdent un RED calculé par rapport à la sphère de jonction pouvant aller de 0 à 14. De plus, les mélanges binaires peuvent être constitués de 100% d'un solvant (et 0% d'un autre solvant). Or, ceci n'est évidemment pas un mélange binaire. Ceci est également le cas pour les mélanges ternaires, en effet, le logiciel prend également en compte les mélanges ayant une des composantes égale à 0%. Or, une fois de plus ceci n'est pas un mélange ternaire mais binaire. Ainsi, afin de réduire le nombre de mélanges solvantaires possibles, Matlab a, dans un premier temps, été utilisé afin d'éliminer tous les mélanges non binaires et non ternaires, c'est à dire ceux ayant une composante égale à 0%.

De plus, la sphère de jonction située entre les deux sphères de solubilité des matériaux étudiés, ne recouvrent pas tout l'espace de chevauchement de ces sphères. Ainsi, il est possible que des mélanges aient un RED par rapport aux matériaux étudiés inférieur à 1, en ayant cependant un RED supérieur à 1 par rapport à la sphère de jonction. Ainsi, afin de vérifier cela et de ne pas éliminer des mélanges solvantaires pouvant potentiellement solubiliser les matériaux étudiés, nous avons à l'aide d'un programme réalisé avec Matlab, calculé le RED des différents mélanges par rapport à chacune des sphères de solubilité puis tracé ces données (Fig. 3.8).

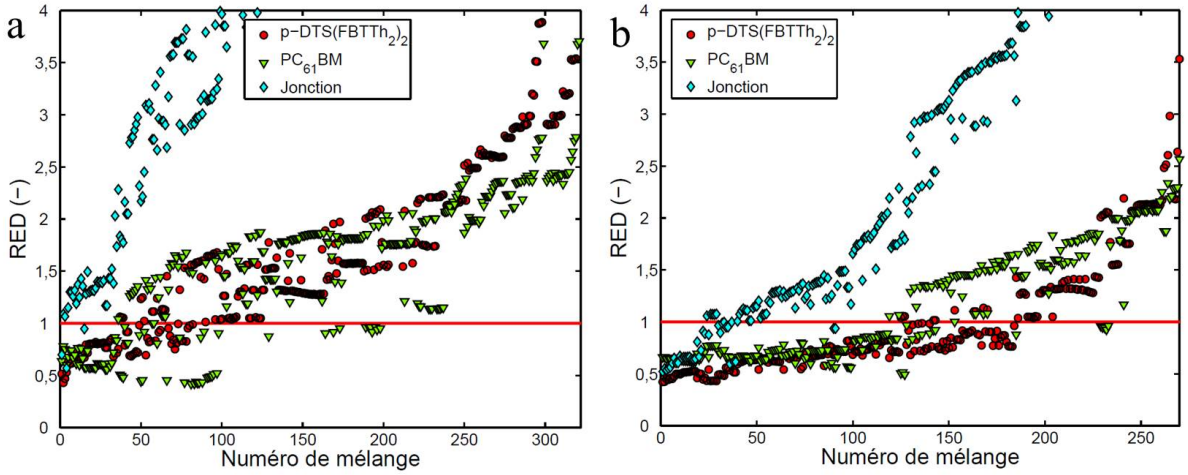


Fig. 3.8: Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de jonction. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (●) et la sphère de jonction (◊)

La ligne rouge représentée sur la figure 3.8.a. et b. représente la limite entre les "bons" mélanges et les "mauvais" mélanges. En effet, les mélanges présentant un RED supérieur à 1 simultanément par rapport à la sphère de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et celle de la molécule de $PC_{61}BM$ sont considérés comme de "mauvais" solvants. Seuls, les mélanges présentant un RED inférieur à 1 simultanément par rapport à la sphère de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et celle de la molécule de $PC_{61}BM$ sont considérés comme de "bons" solvants. De plus, afin de simplifier la lecture graphique, les mélanges solvantaires ont été identifiés par un simple numéro. Tout d'abord, il est intéressant de noter que le seul examen du RED par rapport à la sphère de jonction est limitante. En effet, que ce soit dans le cas des mélanges binaires ou ternaires, le RED par rapport à la sphère de jonction est très rapidement supérieur à 1. Ainsi, si l'on ne considère que les mélanges ayant un RED par rapport à la sphère de jonction inférieur à 1, très peu de mélanges solvantaires auraient pu être retenus. Or, en calculant le RED par rapport aux sphères des molécules étudiées, on s'aperçoit que certains mélanges peuvent avoir un RED par

rapport à la sphère de jonction supérieur à 1 tout en ayant un RED inférieur à 1 par rapport aux matériaux étudiés. Cette méthode a ainsi permis de déterminer 39 mélanges binaires et 129 mélanges ternaires en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

N'étant pas en mesure de tester tous les mélanges, les mélanges comportant des solvants ayant un point d'ébullition supérieur à 200°C ont été examinés plus en détails. En effet, si le pourcentage d'un tel solvant au sein du mélange est supérieur à 50%, alors des problèmes de séchage peuvent apparaître. Nous avons donc éliminé les mélanges composés de plus de 50% d'un solvant ayant un point d'ébullition supérieur à 200°C. Cette dernière étape a permis de réduire la liste des mélanges binaires potentiels à 10 (Tab. 3.9) et celles des mélanges ternaires à 43 (Annexe A.1).

Solvants		**HSP**			**RED par rapport à**		
A (%)	**B (%)**	δ_D (MPa$^{1/2}$)	δ_P (MPa$^{1/2}$)	δ_H (MPa$^{1/2}$)	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (-)	PC$_{61}$BM (-)	Jonction (-)
B (54%)	MX (46%)	19,08	4,50	3,51	0,53	0,60	0,57
B (61%)	M (39%)	18,85	4,75	3,47	0,67	0,58	0,95
DMSO (22%)	MX (78%)	18,63	4,47	3,34	0,68	0,72	1,38
MX (56%)	Acp (44%)	18,74	4,58	2,54	0,71	0,83	1,74
B (56%)	OX (44%)	18,70	4,58	4,33	0,77	0,56	1,17
B (56%)	PX (44%)	18,70	4,58	4,33	0,77	0,56	1,17
CH (41%)	MX (59%)	18,33	4,09	2,92	0,79	0,96	2,16
OX (55%)	Acp (45%)	18,25	4,60	3,51	0,92	0,81	2,05
PX (55%)	Acp (45%)	18,25	4,60	3,51	0,92	0,81	2,05
Acp (49%)	M (51%)	18,42	5,05	2,40	0,98	0,89	2,32

Tab. 3.9: Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

Les mélanges binaires obtenus ont été classés dans le tableau 3.9 par ordre croissant de RED calculé par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Les mélanges binaires restants sont composés de 8 solvants : le benzaldéhyde (B), le mésitylène

(M), le DMSO, la cychlohexanone (CH), l'acétophénone (Acp), l'o-xylène (OX), le p-xylène (PX) et le m-xylène (MX). On remarque, une fois de plus, que le simple examen du RED par rapport à la sphère de jonction est très limitante. Si seul ce critère avait été pris en compte, uniquement 2 mélanges binaires auraient été considérés comme valides.

3.2.2 Calcul par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$

Une autre façon de déterminer des mélanges solvantaires binaires ou ternaires en mesure de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ est d'établir dans un premier temps une liste à l'aide du logiciel HSPiP, non plus par rapport à la sphère de jonction, mais directement par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Le logiciel HSPiP détermine alors 406 mélanges binaires et 3654 mélanges ternaires comme précédemment. A nouveau, à l'aide du programme Matlab, les RED par rapport à la sphère de jonction et la sphère de solubilité du PC$_{61}$BM sont calculés. Enfin, les listes de solvants binaires et ternaires sont épurées en retirant les mélanges non binaires et non ternaires (c'est-à-dire ceux ayant une composante égale à 0%). Enfin les mélanges restants sont présentés en figure 3.9.

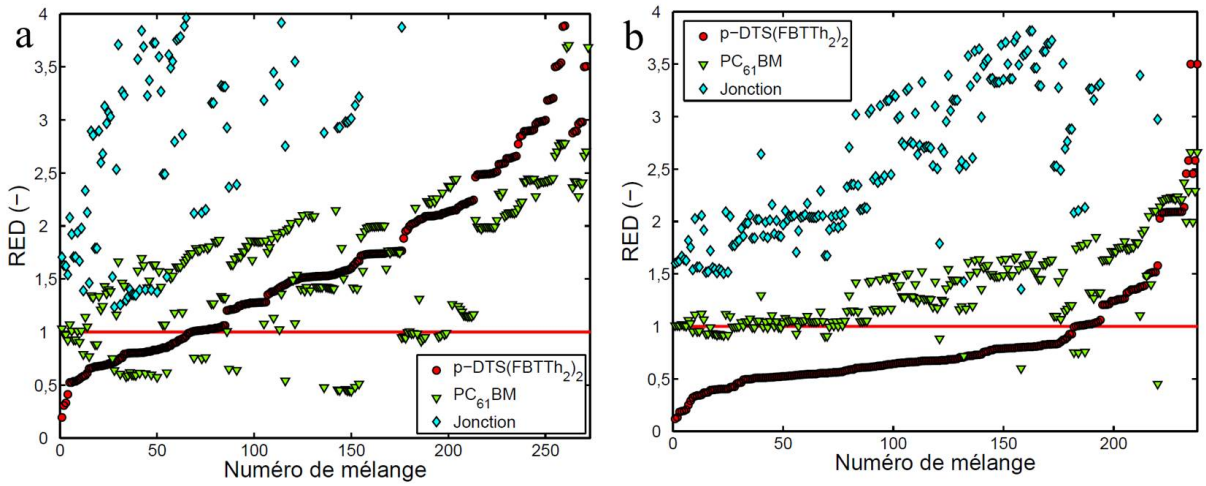


Fig. 3.9: Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (●) et la sphère de jonction (◊)

On remarque que de nombreux mélanges binaires et ternaires ont des RED indiquant qu'ils sont en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM dans les proportions souhaitées. De plus, là aussi le RED par rapport à la sphère de jonction reste pourtant supérieur à 1. Après élimination des mélanges composés de plus de 50% d'un solvant ayant un

point d'ébullition supérieur à 200°C, on obtient une liste de 4 solvants binaires (Tab. 3.10) et 5 solvants ternaires (Annexe A.2).

Solvants		**HSP**			**RED par rapport à**		
A (%)	**B** (%)	δ_D (MPa$^{1/2}$)	δ_P (MPa$^{1/2}$)	δ_H (MPa$^{1/2}$)	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (-)	PC$_{61}$BM (-)	Jonction (-)
MX (62%)	B (38%)	18,97	3,49	2,88	0,33	0,98	1,62
M (51%)	B (49%)	18,69	3,93	2,90	0,56	0,90	1,67
B (42%)	OX (58 %)	18,47	3,69	4,02	0,67	0,88	1,79
PX (58%)	B (42%)	18,47	3,69	4,02	0,67	0,88	1,79

Tab. 3.10: Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

On remarque que les mélanges binaires déterminés avaient déjà été identifiés avec la méthode précédente mais dans des proportions différentes. On retrouve par exemple le mélange M/B avec des proportions conduisant à un RED plus faible pour la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (0,56) que pour la molécule de PC$_{61}$BM (0,90). Ceci étant directement lié à la méthode appliquée pour la détermination des mélanges binaires. En effet, la liste initiale étant établie par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, les mélanges obtenus seront plus proches du centre de la sphère de solubilité de cette dernière que de la molécule de PC$_{61}$BM.

3.2.3 Calcul par rapport à la sphère de PC$_{61}$BM

La dernière façon de déterminer des mélanges de solvants binaires et ternaires en mesure de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ est d'établir, dans un premier temps, une liste à l'aide du logiciel HSPiP, non plus par rapport à la sphère de jonction ou celle de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, mais par rapport à celle de la molécule de PC$_{61}$BM. Le logiciel HSPiP détermine alors à nouveau 406 mélanges binaires et 3654 mélanges ternaires comme dans les deux cas précédents. Puis, à l'aide du programme Matlab utilisé pour la sphère de jonction, les listes de solvants binaires et ternaires sont épurées en retirant les mélanges non binaires et non ternaires. Enfin les mélanges restants sont présentés en figure 3.10.

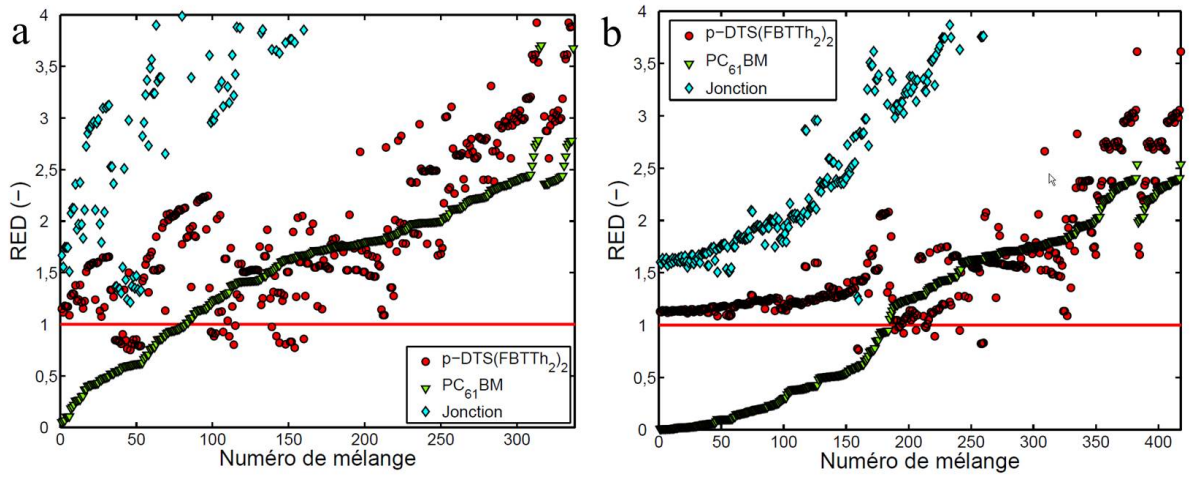


Fig. 3.10: Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ (●) et la sphère de jonction (◊)

On remarque que cette méthode, contrairement aux deux autres énoncées précédemment, permet de déterminer peu de mélanges solvantaires présentant un RED inférieur à 1 à la fois par rapport à la sphère de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et celle de $PC_{61}BM$. En effet, seulement 17 mélanges binaires et 2 mélanges ternaires sont identifiés. De plus, tous les mélanges déterminés présentent au moins 50% d'un solvant ayant un point d'ébullition supérieur à 200°C. Ceci signifie qu'aucun des mélanges solvantaires déterminés via cette méthode ne sont utilisables industriellement et n'ont donc pas été retenus pour ces travaux de thèse.

3.2.4 Bilan des différentes méthodes

3 méthodes ont été utilisées pour déterminer des mélanges solvantaires binaires et ternaires en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et de $PC_{61}BM$ à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. La méthode la plus efficace est celle de la sphère de jonction, car étant située dans la zone de chevauchement, elle permet de déterminer des mélanges à la fois proche du centre de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ mais aussi de celle du $PC_{61}BM$. Il est cependant nécessaire de ne pas se limiter à la simple lecture du RED par rapport à cette sphère mais de considérer les RED par rapport aux molécules étudiées. En effet, il est possible d'obtenir un mélange solvantaire présentant un RED par rapport à la sphère de jonction supérieur à 1 mais possédant un RED par rapport aux matériaux étudiés inférieur à 1. De plus, la méthode de détermination de mélanges solvantaires par rapport à la sphère de

PC$_{61}$BM est la moins probante. Finalement, à l'aide des deux premières méthodes, il a été possible de déterminer 14 mélanges binaires en mesure de solubiliser le couple p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM : PC$_{61}$BM dans les proportions souhaitées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les mélanges binaires ont été analysés en priorité. En effet, la cinétique de séchage de la CA d'une cellule photovoltaïque organique régit en partie l'arrangement du donneur et de l'accepteur[173]. Plus le nombre de solvants au sein du mélange est grand, plus il sera difficile de pouvoir contrôler leur impact sur la morphologie de la CA[193]. C'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler en priorité avec les mélanges de solvants binaires. Dans le tableau 3.12 sont répertoriés les mélanges binaires déterminés à l'aide des 3 méthodes présentées précédemment. Ils ont été classés par ordre croissant de RED calculé par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. On remarque que les mélanges binaires contenant du B apparaissent 2 fois mais dans des proportions différentes. Ceci est dû au fait que ces mélanges ont été identifiés par les 2 premières méthodes présentées précédemment. Ces mélanges ont été surlignés d'une couleur identique afin de faciliter la compréhension. Nous avons choisi de testé des mélanges ayant des RED à la fois proches et éloignés de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de même pour la molécule de PC$_{61}$BM. Ainsi, si tous les mélanges solvantaires choisis permettent de solubiliser les matériaux dans les proportions choisies alors la méthode de détermination des solvants binaires sera validée. Nous avons donc testé 6 mélanges binaires parmi les 14 mélanges (Tab. 3.12) déterminés avec les méthodes énoncées précédemment. Concernant les mélanges apparaissant 2 fois, le mélange possédant la plus petite somme des RED par rapport au PC$_{61}$BM et par rapport à p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a été préféré. En effet, si l'on prend l'exemple du mélange MX/B, on a le choix entre un mélange contenant 62% de MX et 38% de B ou 46% de MX et 54% de B. Or, si on fait la somme des RED calculés par rapport aux matériaux à solubiliser, on obtient $0,33+0,98 = 1,31$ dans le cas du premier mélange alors que dans le cas du deuxième mélange, on obtient $0,53+0,60 = 1,13$. Le second mélange est donc préféré. De plus, il est intéressant de noter que le mélange CH(41%)/MX(59%) possède des paramètres HSP assez proches de ceux du CB (Tab. 3.11). Les points d'ébullition respectifs du MX et de la CH sont de 138°C et 156°C ce qui restent également proches du CB (131°C). Ainsi, le mélange CH(41%)/MX(59%) présente des caractéristiques intéressantes, qui font de ce mélange un bon candidat pour remplacer le CB.

Solvant	RED par rapport à la sphère de : p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	RED par rapport à la sphère de : PC$_{61}$BM	Point d'ébullition (°C)
CB	0,67	0,98	131°C

Tab. 3.11: Tableau répertoriant le RED du CB calculé par rapport aux sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que son point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg.

Solvants A (%)	Solvants B (%)	HSP δ_D (MPa$^{1/2}$)	HSP δ_P (MPa$^{1/2}$)	HSP δ_H (MPa$^{1/2}$)	RED par rapport à p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (-)	RED par rapport à PC$_{61}$BM (-)	Jonction (-)
MX (62%)	B (38%)	18,97	3,49	2,88	0,33	0,98	1,62
MX (46%)	B (54%)	19,08	4,50	3,51	0,53	0,60	0,57
M (51%)	B (49%)	18,69	3,93	2,90	0,56	0,90	1,67
OX (58 %)	B (42%)	18,47	3,69	4,02	0,67	0,88	1,79
PX (58%)	B (42%)	18,47	3,69	4,02	0,67	0,88	1,79
M (39%)	B (61%)	18,85	4,75	3,47	0,67	0,58	0,95
DMSO (22%)	MX (78%)	18,63	4,47	3,34	0,68	0,72	1,38
Acp (44%)	MX (56%)	18,74	4,58	2,54	0,71	0,83	1,74
OX (44%)	B (56%)	18,70	4,58	4,33	0,77	0,56	1,17
PX (44%)	B (56%)	18,70	4,58	4,33	0,77	0,56	1,17
CH (41%)	MX (59%)	18,33	4,09	2,92	0,79	0,96	2,16
Acp (45%)	OX (55%)	18,25	4,60	3,51	0,92	0,81	2,05
Acp (45%)	PX (55%)	18,25	4,60	3,51	0,92	0,81	2,05
Acp (49%)	M (51%)	18,42	5,05	2,40	0,98	0,89	2,32

Tab. 3.12: Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction et celle par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

Ainsi, les 6 mélanges suivants ont été testés afin de vérifier s'ils étaient en mesure de solubi-

liser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM aux concentrations voulues, c'est à dire respectivement 21 mg/ml et 14 mg/ml :

— MX (46%)/B(54%)
— M(39%)/B(61%)
— DMSO(22%)/MX(78%)
— Acp(44%)/MX(56%)
— CH(41%)/MX(59%)
— Acp(49%)/M(51%)

Afin de tester la validité de ces mélanges binaires, chaque solution a été préparée avec 21 mg/ml de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et 14 mg/ml de PC$_{61}$BM, puis les solutions ont été agitées 24 heures à 50°C. Elles ont ensuite été retirées de la plaque chauffante et mises au repos 5 min. Enfin, la solubilité est évaluée à l'œil. Ainsi, tous les mélanges testés ont été en mesure de solubiliser les matériaux étudiés dans les proportions voulues. Ces mélanges ont donc pu être utilisés pour la suite de ces travaux de thèse. La méthode mise en œuvre pour la sélection de mélanges binaires a donc été validée.

3.3 Détermination de composés chimiques pouvant remplacer le DIO

Le DIO est un additif très connu dans le domaine du photovoltaïque organique, il est aussi bien utilisé dans les CA à base de polymères[194, 195] que celles à base de petites molécules[88]. Dans le cas des CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM, il a été montré que sans additif et sans traitement thermique, l'arrangement des domaines de matériaux donneur et accepteur n'étaient pas optimal[192, 196, 197]. En effet, il est nécessaire d'ajouter 0,4% v/v de DIO à la solution de CA pour obtenir la bonne morphologie de la CA en favorisant la cristallisation de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ [198, 94].

Cependant, le DIO possède un point d'ébullition très élevé (333,5°C), il est donc difficile à éliminer lors de la fabrication et peut à terme entrainer des dégradations au sein des cellules photovoltaïques organiques[189, 190]. Par ailleurs, le DIO est un additif halogéné qui, d'un point de vue industriel, n'est pas acceptable.

La méthode de Hansen peut également être utilisée dans le but de trouver une alternative à cet additif. Cette méthode a déjà été validée dans le cas d'une CA faite avec le couple P3HT : PC$_{61}$BM[199]. Il a été montré que l'effet du DIO n'était pas simplement dû à son haut point d'ébullition mais également à ses HSP. En effet, le DIO se situe en dehors de la sphère de

solubilité de P3HT mais dans la sphère de solubilité du $PC_{61}BM$. En choisissant des additifs présentant les mêmes caractéristiques alors, il est possible d'obtenir le même effet. La même démarche a été utilisée dans ces travaux de thèse pour remplacer le DIO.

Dans un premier temps, le DIO a été positionné dans l'espace de Hansen avec les sphères de solubilité du p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et du $PC_{61}BM$ (Fig. 3.11). On remarque que contrairement au cas du P3HT : $PC_{61}BM$, le DIO se situe à la fois dans la sphère du $PC_{61}BM$ et du p-DTS$(FBTTh_2)_2$.

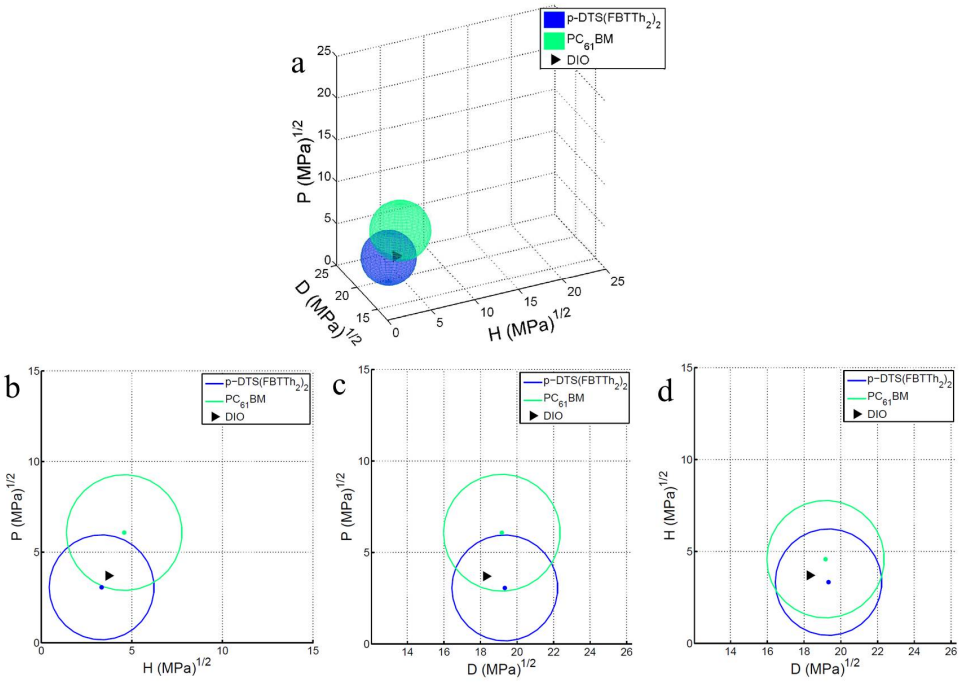


Fig. 3.11: a. Sphères de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ pour une solubilité limite de 14 mg/ml (■), de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml (■). et positionnement du DIO par rapport à ces sphères (▶) . b, c et d. Vues en coupe des différentes sphères et positionnement du DIO par rapport à ces sphères.

On remarque cependant, que le DIO se situe très près du centre de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ alors qu'il est plutôt proche de la surface de la sphère de $PC_{61}BM$. Ceci signifie que le DIO est un bon solvant de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et est en mesure de solubiliser au moins 21 mg/ml de ce matériau à 50°C. Les travaux réalisés par Engmann et al.[192] confirment cette hypothèse. En effet, il a été déterminé expérimentalement une limite de solubilité pour le p-DTS$(FBTTh_2)_2$ de 24 mg/ml dans le DIO à température ambiante.

Si l'on examine le RED de cet additif par rapport aux sphères de solubilité des matériaux étudiés (Tab. 3.13), on remarque que le RED du DIO par rapport à la sphère de solubilité de la

molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ est largement inférieur à 1 (0,76) alors que celui par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM est proche de 1 (0,96). Ceci confirme que le DIO est un meilleur solvant pour la molécule p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ que pour la molécule de PC$_{61}$BM. Le RED des différents solvants, préalablement sélectionnés, a alors été calculé par rapport à chacune des sphères de solubilité des matériaux étudiés (Tab. 3.14), dans le but d'identifier des solvants non chlorés pouvant jouer le rôle d'additif.

	RED par rapport à la sphère de :		
Solvant	**p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$**	**PC$_{61}$BM**	**Point d'ébullition (°C)**
DIO	0,76	0,96	332

Tab. 3.13: Tableau répertoriant le RED du DIO calculé par rapport aux sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que son point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg.

Parmi les solvants de cette liste, seul le BPA présente un RED inférieur à 1 par rapport aux deux matériaux. Il possède cependant un RED largement inférieur à 1 pour le PC$_{61}$BM et proche de 1 pour la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ ce qui est contraire aux caractéristiques du DIO. Il serait en revanche possible d'envisager le MNA car, bien que ce dernier ne présente pas un RED inférieur à 1 par rapport au PC$_{61}$BM, il possède un RED inférieur à 1 par rapport à la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Ainsi, on se rapproche plus du comportement du DIO. De plus, même si le MNA possède un point d'ébullition plus faible que celui du DIO, il reste un solvant à haut point d'ébullition (240°C).

	RED par rapport à la sphère de :		
Solvants	**p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$**	**PC$_{61}$BM**	**Point d'ébullition (°C)**
BPA	0,80	0,62	218
MNA	0,95	1,68	240
MX	1,04	1,87	138
OX	1,27	1,86	144

Suite page suivante . . .

Solvants	RED par rapport à la sphère de :		Point d'ébullition (°C)
	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	PC$_{61}$BM	
PX	1,27	1,86	138
MTHF	1,51	1,42	78
M	1,56	2,24	165
L	1,57	1,82	176
B	1,64	0,49	178
P	1,73	2,00	155
MH	1,75	1,76	131
Acp	2,09	0,96	202
TCT	2,15	2,45	143
CH	2,21	1,13	156
MIK	2,48	1,99	144
HA	2,59	2,36	168
EMB	2,61	2,22	132
MP	2,64	2,12	125
DTHF	2,78	2,24	80
MH	2,87	2,36	135
T	2,89	2,45	101
MIK	2,98	2,42	117
PGME	3,18	2,44	165
PGMMEA	3,52	2,77	145
Ac	3,87	2,77	56
DMSO	5,21	3,70	189
Acn	5,93	4,47	82
Eth	6,37	5,16	78
E	14,40	12,40	100

Tab. 3.14: Tableau répertoriant les solvants utilisables pour un procédé industriel avec le calcul du RED par rapport aux sphères des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que leur point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM ont été déterminées pour plusieurs concentrations à une température de 50°C, grâce à la méthode des gradients de solvants binaires. Ainsi, il a été possible de déterminer numériquement des mélanges solvantaires binaires et ternaires en mesure de solubiliser à la fois la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM aux concentrations souhaitées (respectivement 21 mg/ml et 14 mg/ml). Ceci a été possible en utilisant le logiciel HSPiP mais également en réalisant un programme Matlab permettant de trier efficacement les mélanges déterminés en amont par le logiciel HSPiP. Ainsi 6 mélanges solvantaires ont été retenus :

— MX(46%)/B(54%)
— M(39%)/B(61%)
— DMSO(22%)/MX(78%)
— Acp(44%)/MX(56%)
— CH(41%)/MX(59%)
— Acp(49%)/M(51%)

De plus, la méthode de Hansen a également été mise à profit pour la détermination d'additifs en mesure de remplacer le DIO. Cette étude a permis d'identifier le MNA. Les mélanges binaires retenus ainsi que le MNA seront testés dans les chapitres suivants.

4. OPTIMISATION DE CELLULES PETITES SURFACES RÉALISÉES À LA TOURNETTE

La molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a montré, comme décrit dans le chapitre 1, qu'associée à du PC$_{71}$BM, elle pouvait permettre d'obtenir des rendements pouvant aller jusqu'à 9,02%[95] en structure directe et 7,88%[39] en structure inverse. Ces performances photovoltaïques élevées ont été obtenues dans des conditions et structures très particulières rappelées en figure 4.1.

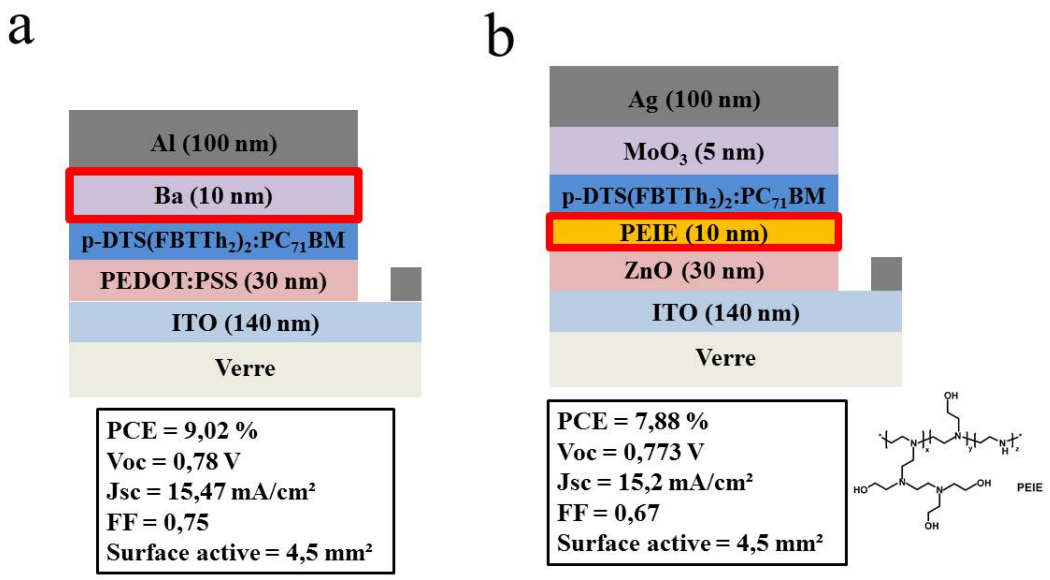


Fig. 4.1: Représentation des architectures permettant d'obtenir des hauts rendements. a. Structure directe optimisée et réalisée par Gupta et al. [95]. b. Structure inverse optimisée et réalisée par Kyaw et al. [39]

Dans l'optique d'évaluer le possible transfert industriel de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, nous nous proposons dans ce chapitre de réaliser une première optimisation des cellules solaires en structure directe. Le PC$_{71}$BM étant très couteux, Armor ne l'envisage pas pour la commercialisation des panneaux solaires, il a donc été écarté de cette étude et remplacé par du PC$_{61}$BM. De même, l'architecture directe des cellules solaires étant moins stable que l'inverse[200], une deuxième optimisation plus complète en cellule inverse a été réalisée. Une étude approfondie de la CA a également été réalisée afin d'identifier les conditions nécessaires pour l'obtention d'une

cellule performante. De plus, deux types d'architecture inverse ont été réalisés : une première avec une CTE à base de sol-gel de ZnO développée lors de ces travaux de thèse, notée ZnO sol-gel, puis une deuxième avec des nanoparticules de ZnO, notée ZnO NPs. La solution de ZnO NPs a été utilisée car elle a été validée industriellement par Armor lors de ses essais. Elle est également compatible avec des procédés d'enduction à grande échelle. Les solvants alternatifs au CB, déterminés en chapitre 3, ainsi que le MNA en tant qu'additif potentiel, ont également été testés en cellules inverses. Le procédé industriel mis en place par ARMOR, nécessite aussi de travailler à l'air. Ainsi, l'influence de l'exposition à l'air de la CA a été évaluée. Enfin une étude de la stabilité en conditions de vieillissement thermique à 85°C a été réalisée en suivant le protocole ISOS-D-2 High Temp. établi à la suite des 3 premières années du sommet international sur la stabilité du photovoltaïque organique[201]. De même une étude sous illumination continue (100 mW/cm^2, AM 1.5 G, sous atmosphère) selon le protocole ISOS-L-1 Laboratory a été menée.

4.1 Réalisation de cellules directes

Lorsque ce travail de thèse a débuté, les potentialités du p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ avait été présentées dans une architecture directe[94] (Fig. 4.2.a).

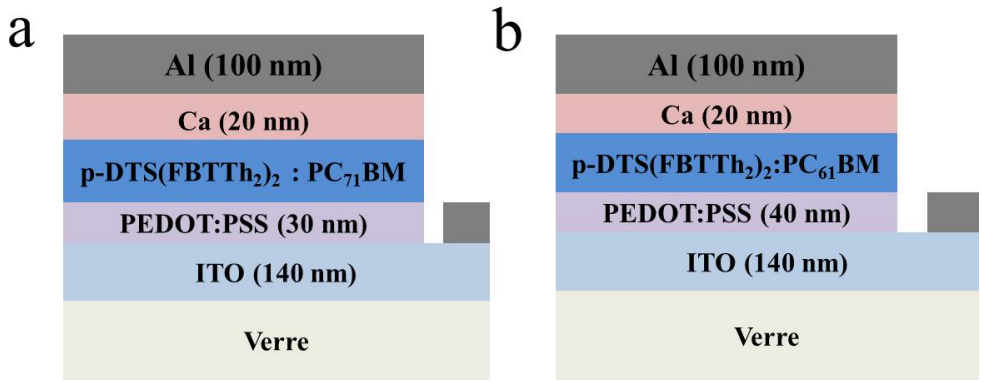


Fig. 4.2: a. Première architecture publiée par VanderPoll *et al.*[94] permettant d'obtenir un PCE de 7%. b. Architecture réalisée à l'IMS en remplaçant le PC$_{71}$BM par du PC$_{61}$BM.

Dans cette structure, la CA est déposée sur une couche de PEDOT : PSS d'une épaisseur de 30 nm puis recouverte par une électrode de Ca (20 nm)/Al (100 nm). La CA déposée est une BHJ réalisée avec une concentration totale en matériaux donneur et accepteur de 35 mg/ml et un ratio p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM de 6 : 4. De plus, ces travaux montrent que pour obtenir un arrangement optimal de la BHJ, il est nécessaire d'ajouter 0,4% de DIO v/v et d'avoir une

épaisseur de CA de 100 ± 10 nm. Nous avons choisi de nous appuyer sur ces travaux pour réaliser les premières optimisations de la CA avec une structure du type ITO/PEDOT : PSS/p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM/Ca/Al présentée en figure 4.2.b.

4.1.1 Optimisation de l'épaisseur de la couche active en fonction de la température de recuit

L'épaisseur de la CA ainsi que la température de recuit de cette dernière, avant et après dépôt des électrodes supérieures, ont dans un premier temps été optimisées. L'épaisseur de la CA est un paramètre important pour le bon fonctionnement des cellules. En effet, l'électrode supérieure réfléchit les rayons non absorbés par la CA, ainsi des interférences vont se produire au sein du dispositif entre la lumière incidente et réfléchie[202, 203]. Les interférences peuvent être constructrices ou destructrices et dépendent à la fois des indices des couches et de l'épaisseur totale du dispositif. Enfin, lorsque l'épaisseur de la CA est grande, les charges doivent parcourir un plus grand chemin pour être collectées par les électrodes, ce qui implique que la probabilité que les charges se recombinent est plus grande[204]. Pour ces raisons, nous avons, dans un premier temps, évalué l'influence du recuit thermique pour 3 épaisseurs de couches actives (50 nm, 70 nm et 110 nm). L'épaisseur de la CA a été obtenue en faisant varier la vitesse de dépôt de la tournette et en gardant une concentration initiale constante. Les cellules ont été préparées avec un ratio donneur : accepteur de 6 : 4 et une concentration totale de 35 mg/ml. Pour cette première optimisation, nous avons choisi d'utiliser seulement du CB, c'est-à-dire, une formulation sans additif. Les recuits thermiques ont été effectués sans l'électrode supérieure pendant 5 min sur plaque chauffante et sous atmosphère inerte. Les résultats présentés en figure 4.3 montrent que la même tendance est obtenue en fonction de la gamme d'épaisseurs balayée.

L'épaisseur optimale semble se situer, comme le suggère la littérature[94], aux alentours de 110 nm. Une étude plus approfondie visant à cibler l'épaisseur optimale de la CA a été effectuée en structure inverse qui est préférée pour l'industrialisation. Cette étude sera présentée en section 4.2.2 de ce chapitre.

Concernant la température de recuit de la couche active, cette première étude montre qu'à partir de 100°C les performances chutent et cela même après un recuit de seulement 5 min. Ceci n'est pas en accord avec la littérature. En effet, dans les travaux réalisés par Love *et al.*[188], ils observent que la température optimale de recuit est de 130°C pendant 10 min. Ils suggèrent que le recuit thermique fournit l'énergie nécessaire aux matériaux au sein du film de CA pour se réarranger et ainsi obtenir de meilleures performances photovoltaïques. Ils montrent que cette hypothèse est validée par l'apparition d'un pic à 670 nm en spectroscopie UV-visible suggérant

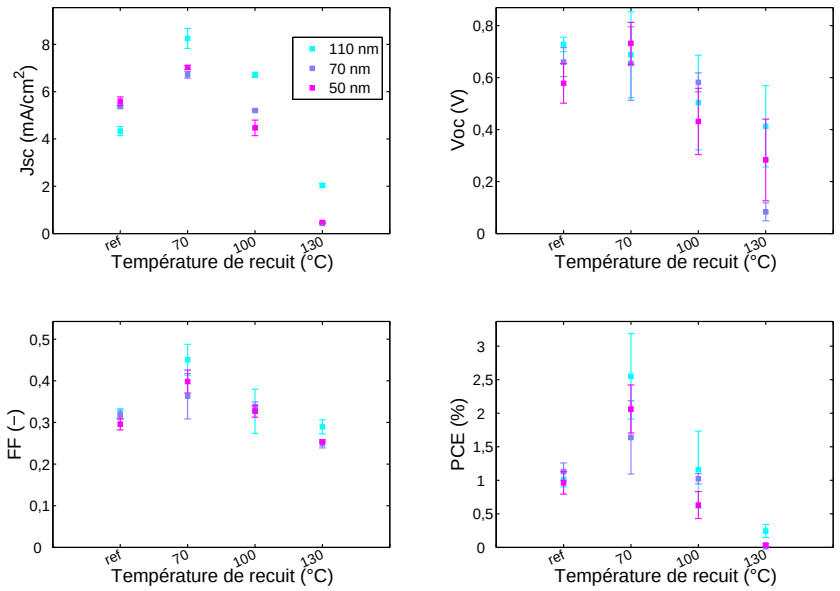


Fig. 4.3: Influence de l'épaisseur de la CA et de la température de recuit sur les performances photovoltaïques des cellules.

un meilleur empilement des molécules qui conduit à un meilleur recouvrement des orbitales π. Ils montrent également qu'un ajout de 0,4% v/v de DIO joue le même rôle que le recuit thermique mais de manière plus efficace. Ainsi, l'ajout de DIO et le recuit thermique ont été étudiés plus en détails dans la section suivante.

4.1.2 Optimisation de la température de recuit de la couche active avec et sans DIO

Comme mentionné précédemment, l'ajout de DIO est important pour obtenir la bonne morphologie de la CA. Afin d'évaluer cela, l'épaisseur de la CA a été fixée à 110 nm ± 10 nm puis recuite 5 min à différentes températures. Ceci a été effectué sur des CA déposées avec seulement du CB (■) et des CA déposées à partir d'une solution contenant 0,4% v/v de DIO (■) (Fig. 4.4). Les résultats obtenus montrent que le recuit optimal est de 90°C pendant 5 min dans le cas d'une CA déposée à partir d'un mélange CB/DIO et de 80°C lorsque cette dernière est déposée à partir de CB pur. Au niveau du PCE, on remarque une évolution similaire en fonction du recuit therique avec ou sans ajout de DIO. On observe une courbe en cloche, avec dans un cas, un maximum à 80°C et dans l'autre un maximum à 90°C. Si l'on observe plus en détails les paramètres photovoltaïques, on observe un comportement similaire au niveau du J_{sc}, avec cependant une variation moindre au niveau de ce paramètre lorsque la CA est déposée à partir de CB contenant 0,4% v/v de DIO. Dans le cas de la CA déposée à partir d'une solution de

CB pur, le J_{sc} augmente avec la température de recuit. Ceci semble indiquer une réorganisation de la CA et une meilleure morphologie. Pour ce qui est des CA déposées à partir de CB/DIO, on remarque que la valeur du J_{sc} sans recuit thermique (signalée par 'ref' sur la figure) est déjà proche de la valeur maximale. Il est également plus de deux fois supérieur à la valeur initiale sans DIO. Cela signifie que la morphologie obtenue au sein de la CA avec ajout de DIO est proche de la morphologie optimale et cela même sans recuit thermique. En revanche, les courbes obtenues avec DIO et sans recuit thermique présentent un FF inférieur à 0,5, ce qui impacte fortement le PCE. Le recuit de 90°C semble dans ce cas nécessaire pour éliminer le DIO de la CA et obtenir un FF proche de 0,6. Au delà de cette température, les performances photovoltaïques se dégradent. En effet, on observe une chute du V_{oc} et du FF indiquant une dégradation de la morphologie de la CA. De plus, l'ajout de 0,4% DIO permet d'atteindre un PCE optimal de 5,2% alors que seulement 2,4% est obtenu sans ajout d'additif. Un PCE de 7% avait été obtenu par VanderPoll *et al.*[94] avec du $PC_{71}BM$. Nous sommes un peu en dessous l'état de l'art avec du $PC_{61}BM$ en tant qu'accepteur. La différence pouvant s'expliquer par la faible contribution à la génération de charges du $PC_{61}BM$ par rapport au $PC_{71}BM$.

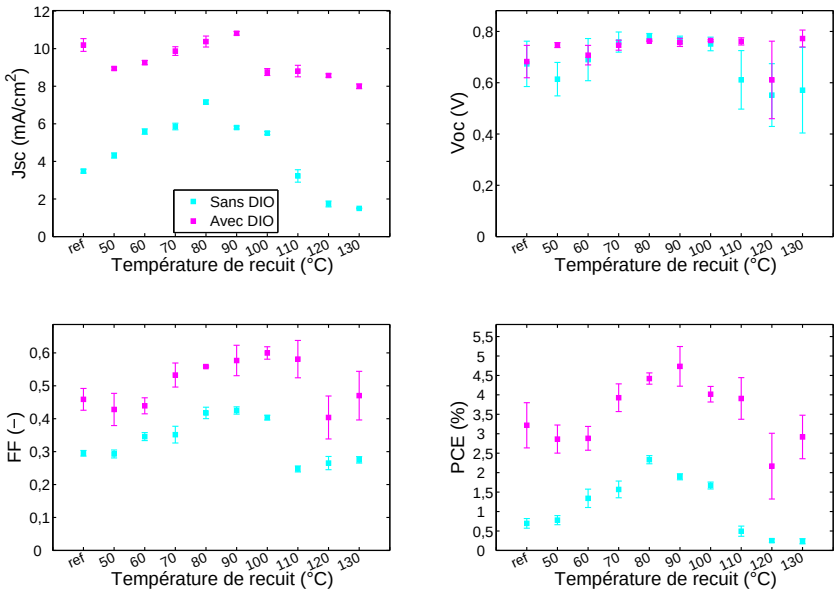


Fig. 4.4: Influence du recuit thermique de la CA sur les performances photovoltaïques des cellules pour une épaisseur fixée à 110 nm ± 10 nm, avec (■) et sans (■) ajout de DIO.

Une fois le recuit thermique de la CA, sans l'électrode supérieure, optimisé, nous avons évalué l'influence du recuit thermique sur le dispositif photovoltaïque complet, c'est-à-dire après dépôt de l'électrode supérieure. Nous avons évalué cela à nouveau sans (Fig. 4.5) et avec (Fig.

4.6) ajout de DIO dans le solvant utilisé pour le dépôt de la CA. Ceci a été effectué pour deux raisons. En effet, lors du procédé industriel, l'électrode supérieure est déposée par voie liquide et nécessite d'être chauffée à une température supérieure à 100°C afin d'éliminer les solvants. Ce qui soumet la cellule à une température relativement élevée pendant quelques minutes et peut entraîner des dégradations du dispositif. C'est pourquoi l'influence du recuit thermique sous atmosphère inerte du dispositif complet a été étudiée. Les dispositifs ont été dans un premier temps réalisés avec les conditions optimales déterminées précédemment puis recuits à différentes températures (allant de 80°C à 120°C par pas de 10°C). Le dispositif est tout d'abord caractérisé une première fois puis recuit 1 min avant d'être mesuré une deuxième fois. Ceci est réalisé successivement jusqu'à atteindre un temps total de 5 min.

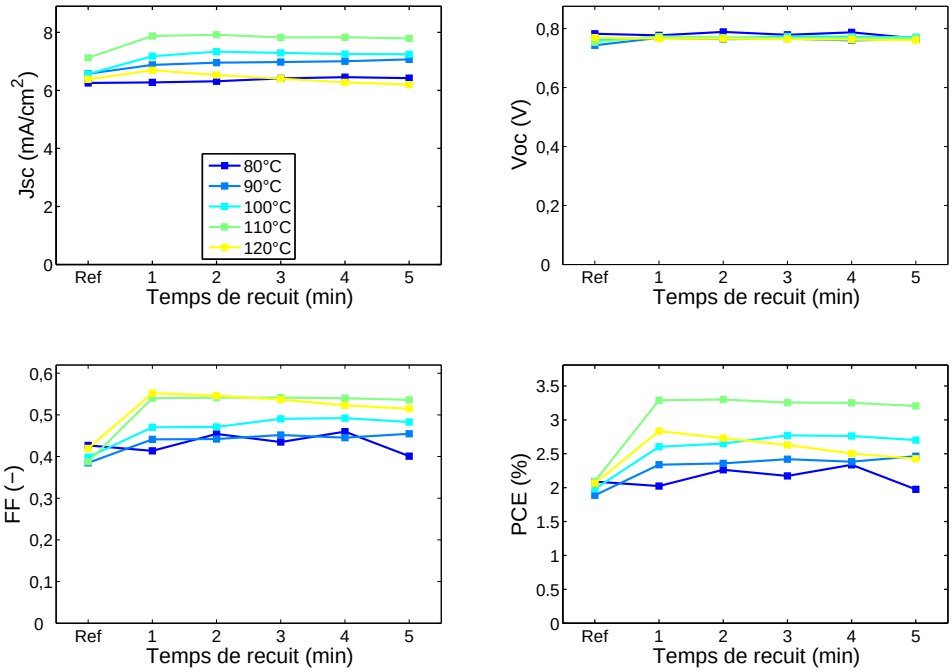


Fig. 4.5: Influence du recuit thermique de la CA sur les performances photovoltaïques des cellules après dépôt de l'électrode supérieure.

Considérons dans un premier temps les cellules réalisées sans ajout de DIO (Fig. 4.5). On remarque qu'un comportement différent est observé lorsque le recuit est effectué après dépôt de l'électrode supérieure. En effet, avant le dépôt de l'électrode supérieure, un recuit thermique supérieur à 100°C entraînait une chute des performances photovoltaïques alors qu'après dépôt de l'électrode supérieure, on note une amélioration des paramètres photovoltaïques. De plus, cette amélioration est maximale lorsque la température appliquée est de 110°C. En revanche,

une faible décroissance, de l'ordre de 0,1% en moyenne, est observée lors des recuits successifs pouvant être liée à une dégradation électrique générée par la répétition des mesures sur un même dispositif. Ce type de recuit permet ainsi d'améliorer globalement les performances photovoltaïques des cellules et permet d'atteindre un *PCE* moyen de 3,3%. Cependant cette efficacité reste inférieure à celle obtenue avec ajout de 0,4% v/v de DIO à la solution.

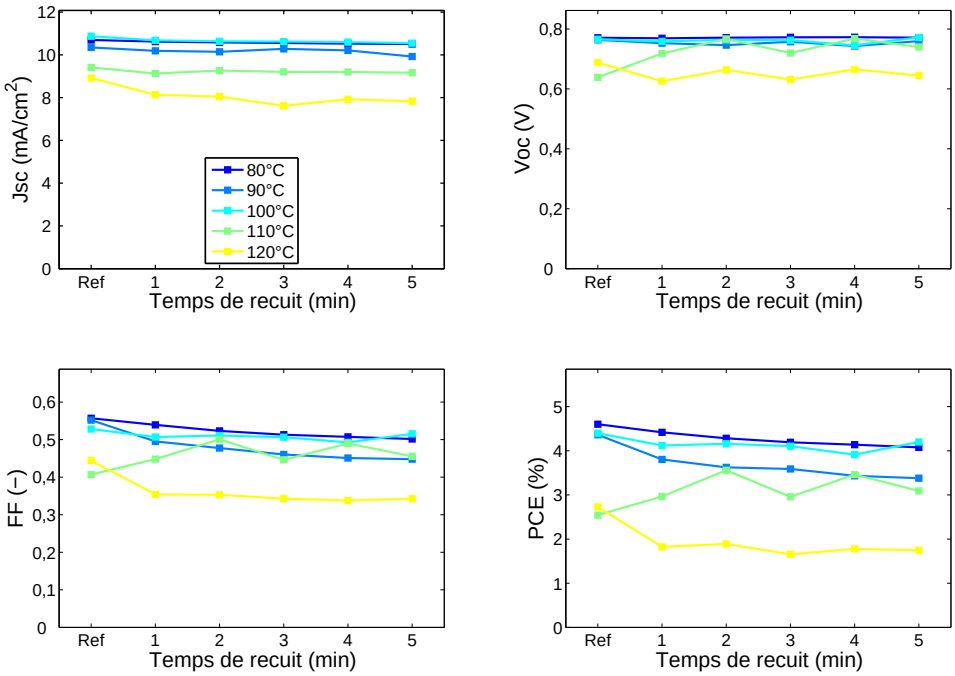


Fig. 4.6: Influence du recuit thermique de la CA déposée à partir de CB contenant 0,4% v/v de DIO sur les performances photovoltaïques des cellules après dépôt des électrodes.

En effet, même si contrairement aux cellules photovoltaïques réalisées sans DIO, le recuit thermique après dépôt de l'électrode supérieure entraîne une chute des performances, les *PCE* obtenus restent globalement supérieurs. Dans le meilleur des cas, après un recuit de 5 min à 100°C, le *PCE* est de 4,2%. En revanche, les performances initiales étant très bonnes, l'application d'un traitement thermique, quelqu'il soit, conduit à une baisse des performances.

Pour la suite de ces travaux de thèse, nous avons utilisé l'ajout de 0,4% v/v de DIO et le recuit thermique avant dépôt des électrodes. Aucun recuit thermique après dépôt des électrodes n'a été réalisé car nous avons montré que, dans ce cas, cela entraînait une légère baisse des performances photovoltaïques. Cette baisse reste cependant acceptable au niveau industriel.

4.2 Réalisation de cellules inverses

Comme mentionné précédemment, pour des raisons de stabilité, l'industrialisation des cellules photovoltaïques n'est envisagé par ARMOR qu'en architecture inverse. ARMOR a, en amont de ces travaux de thèse, choisi de travailler avec des nanoparticules de ZnO (ZnO NPs) comme CTE. Nous avons, dans un premier temps, utilisé la solution fournie par ARMOR. Cependant, les résultats préliminaires n'ont pas été satisfaisants. Les performances photovoltaïques obtenues avec une CTE de ZnO NPS étaient faibles (résultats présentés en section 4.3 de ce chapitre). Nous avons donc choisi deux approches. La première approche consiste à remplacer la solution de ZnO NPs par une solution de ZnO sol-gel pouvant potentiellement être utilisée dans les conditions industrielles. Cette approche sera présentée dans cette section. De plus, toutes les optimisations de la CA ont été faites avec la solution de ZnO sol-gel formulée pour ces travaux de thèse. La deuxième approche consiste à identifier les raisons pour lesquelles les cellules à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM réalisées avec du ZnO NPs ne fonctionnent pas et résoudre ce problème. Cette approche sera présentée en section 4.3 de ce chapitre.

4.2.1 Formulation d'une solution de ZnO sol-gel

Les solutions de sol-gel[205] sont largement utilisées en électronique organique pour réaliser des oxydes métalliques jouant le rôle de CTE[35, 37] ou de CTT[34, 36]. Les oxydes métalliques réalisés par sol-gel sont intéressants car déposables par voie liquide. Cela les rend compatibles avec les techniques d'impression utilisables au niveau industriel pour un procédé rouleau à rouleau. Parmi les CTE, on trouve le TiO$_x$[35] et le ZnO[206, 207] qui sont les oxydes métalliques les plus utilisés en photovoltaïque organique. Cependant, ces oxydes présentent le désavantage de nécessiter des températures de recuit élevées[37] ou de devoir être activés pendant plusieurs minutes sous éclairement ultra violet. Au laboratoire IMS, des solutions de ZnO sol-gel et de TiO$_x$ sol-gel avaient déjà été formulées avant le début de ces travaux de thèse. Cependant, la couche de TiO$_x$ nécessite une activation sous rayonnement UV de plusieurs minutes[35] et la couche de ZnO sol-gel ne peut être utilisée qu'après un recuit de 180°C pendant 30 min. Il a donc été nécessaire d'effectuer un travail de reformulation pour adapter l'une de ces solutions à ces travaux de thèse.

Plusieurs groupes de recherches ont montré l'impact du pH sur les propriétés électriques des couches de ZnO[208, 209]. Nous avons donc choisi d'utiliser cette approche pour formuler une solution de ZnO sol-gel répondant aux exigences industrielles en termes de température et

temps de recuit, c'est-à-dire nécessitant un recuit inférieur à 150°C pendant un temps maximum de 1 min.

L'influence des pH acides et basiques sur les performances photovoltaïques des cellules solaires a été étudiée en utilisant l'architecture présentée en figure 4.8. Par souci de simplification, les tests des différentes formulations de ZnO sol-gel ont, dans un premier temps, été réalisés avec une CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$. La formulation la plus performante a été validée par la suite avec une CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$, une CA robuste dont nous connaissons bien la mise en œuvre.

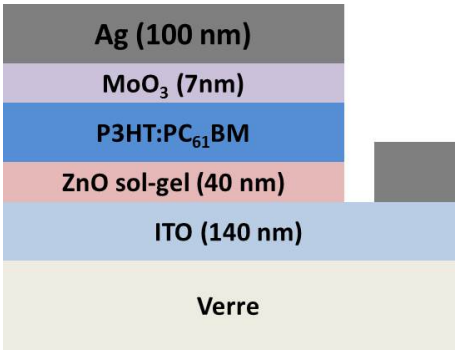


Fig. 4.7: Type de cellule utilisée pour l'optimisation de la formulation de ZnO sol-gel

La formulation du ZnO sol-gel a été réalisée en mélangeant de la poudre d'acétate de zinc (Zinc acétate dihydrate, Sigma-Aldrich) avec de l'éthanol absolu afin d'obtenir une concentration de 0,18 M. Les différents pH ont été obtenus en faisant varier le ratio molaire (acide ou base)/ZnAc. Les pH acides et basiques ont respectivement été produits avec de l'acide chloridrique (HCl) (Sigma Aldrich) et de la monoéthanolamine (MEA) (Sigma Aldrich). Les solutions ont ensuite été agitées à 60°C pendant 2 heures, puis à température ambiante pendant 48 heures. Elles ont finalement été diluées par 2 avec de l'éthanol absolu puis déposées à la tournette (2000 rpm, 60 s) sur les substrats d'ITO afin d'obtenir une épaisseur moyenne de 40 nm. Dans le but de respecter les contraintes industrielles, les films obtenus ont été recuits seulement 1 min à 140°C à l'air. Le dépôt à la tournette (1000 rpm, 60s) de la CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$ a ensuite eu lieu sous atmosphère inerte en boîte à gants. Finalement, les couches de MoO_3 (7 nm) et d'argent ont été déposées à l'aide d'un évaporateur thermique. Les cellules ont été testées juste après cette étape, les résultats obtenus sont présentés en figure 4.8. Il est important de noter que les performances photovoltaïques sont faibles, si on les compare à l'état de l'art[210]. Ceci est lié au fait qu'aucun traitement de la CA n'a été effectué et, par conséquent, la morphologie de la CA n'est pas optimale. Il est tout de même possible de tirer des conclusions,

car toutes les cellules ont été effectuées dans les mêmes conditions. On remarque que lorsque le pH de la solution est inférieur à 5 ou supérieur à 8, la couche de ZnO est très résistive et les performances photovoltaïques obtenues sont nulles. En revanche, lorsque le pH est compris entre 5 et 8, les cellules fonctionnent avec un *PCE* maximum atteint pour un pH de 6, correspondant à un ratio molaire MEA/ZnAc de 0,45.

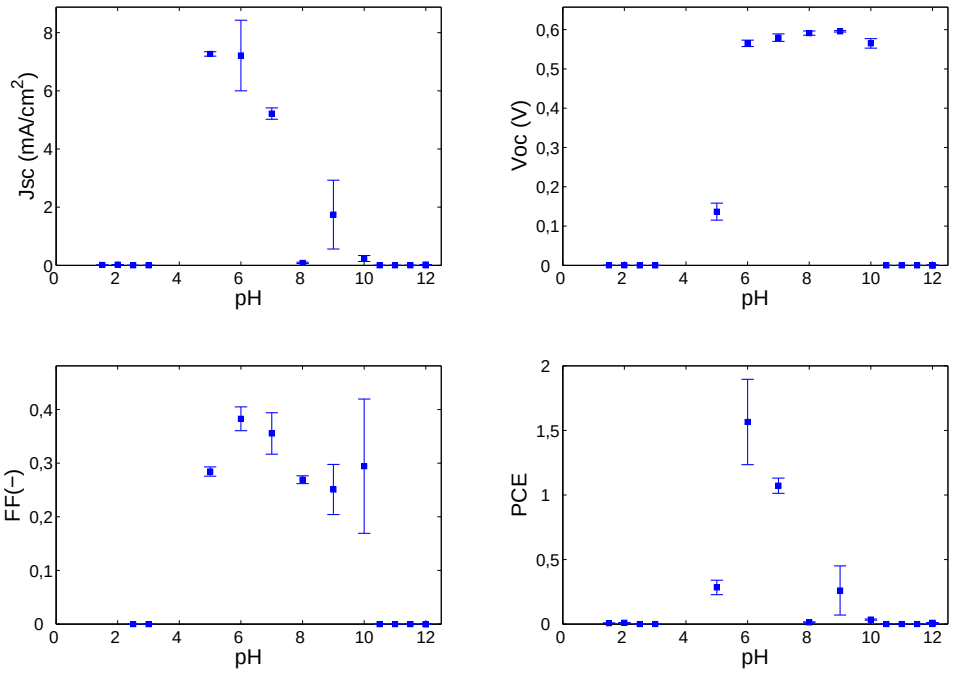


Fig. 4.8: Influence du pH de la solution de ZnO sol-gel sur les performances photovoltaïques de cellules à base de P3HT : $PC_{61}BM$.

De plus, cette formulation a montré une activation à la lumière quasi instantanée. Cette CTE a été introduite dans une cellule inverse à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$. Les performances obtenues sont proches de l'optimum en cellules directes (Fig. 4.9) (4,76%).

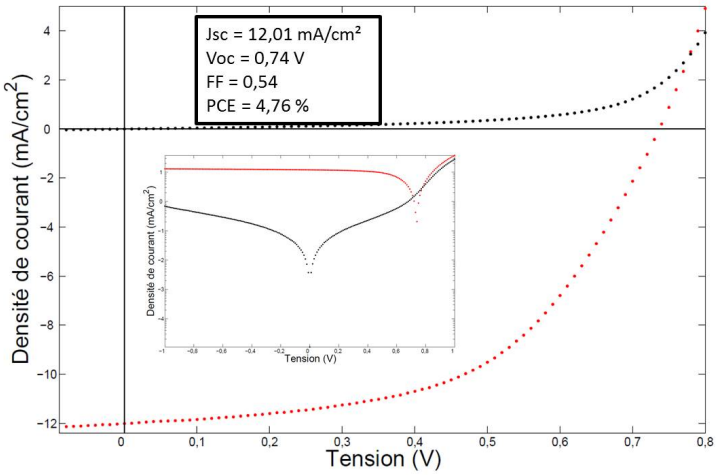


Fig. 4.9: Courbe caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM réalisée avec une solution de ZnO sol-gel à pH égal 6.

Cette formulation a donc été utilisée pour l'optimisation du ratio donneur : accepteur et l'épaisseur de la CA présentée dans la section suivante.

4.2.2 Optimisation du ratio donneur : accepteur et de l'épaisseur de la couche active

De nombreux travaux réalisés avec du PC$_{71}$BM en tant qu'accepteur ont montré que le ratio donneur : accepteur optimal était de 6 : 4 et que l'épaisseur optimale se situait aux alentours de 100 nm [211, 188, 196, 94]. Il a également été montré par Ko Kyaw *et al.*[212] que ces optimums étaient les mêmes lorsqu'on remplaçait le PC$_{71}$BM par autre dérivé du fullerène, l'indène-C60 bisadduit (ICBA). Dans cette section, nous nous proposons d'optimiser le ratio donneur : accepteur ainsi que l'épaisseur de la CA, simultanément. Pour cela, nous avons utilisé l'architecture inverse présentée en figure 4.10.

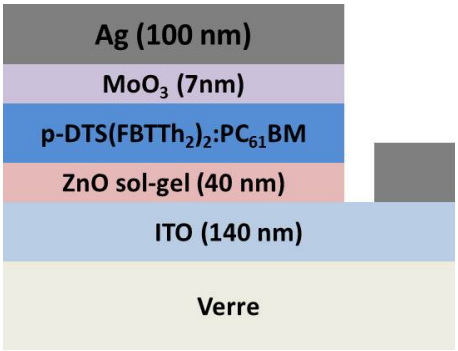


Fig. 4.10: Architecture inverse utilisée pour l'optimisation du ratio donneur : accepteur et l'épaisseur de la CA.

Dans le but de réaliser cette étude, 3 ratios donneur : accepteur ont été testés (Fig. 4.11) : 5 :

5 (■), 6 : 4 (■) et 7 : 3 (■). Pour chaque ratio donneur : accepteur, 9 solutions ont été préparées avec une concentration totale variant de 15 mg/ml à 60 mg/ml. Les solutions de CA ont ensuite été déposées sur la couche de ZnO sol-gel sous atmosphère inerte, puis recuites 5 min à 90°C avant le dépôt de la CTT et de l'électrode supérieure par évaporation thermique.

Les résultats obtenus (Fig. 4.11) montrent que le ratio donneur : accepteur influe sur les performances photovoltaïques. On trouve que le ratio optimal est de 6 : 4 comme cela a été montré dans la littérature pour les autres accepteurs dérivés du fullerène. Un maximum de *PCE* est obtenu pour une épaisseur de 110 nm. De plus, on remarque que même si les performances photovoltaïques pour les ratio 5 : 5 et 7 : 3 sont moindres, la tendance reste la même avec cependant un maximum de *PCE* légèrement décalé, obtenu vers 140-150 nm. Ces maximums de *PCE* sont principalement liés au J_{sc}, le *FF* et le V_{oc} n'étant pas grandement modifiés par l'épaisseur ou le ratio.

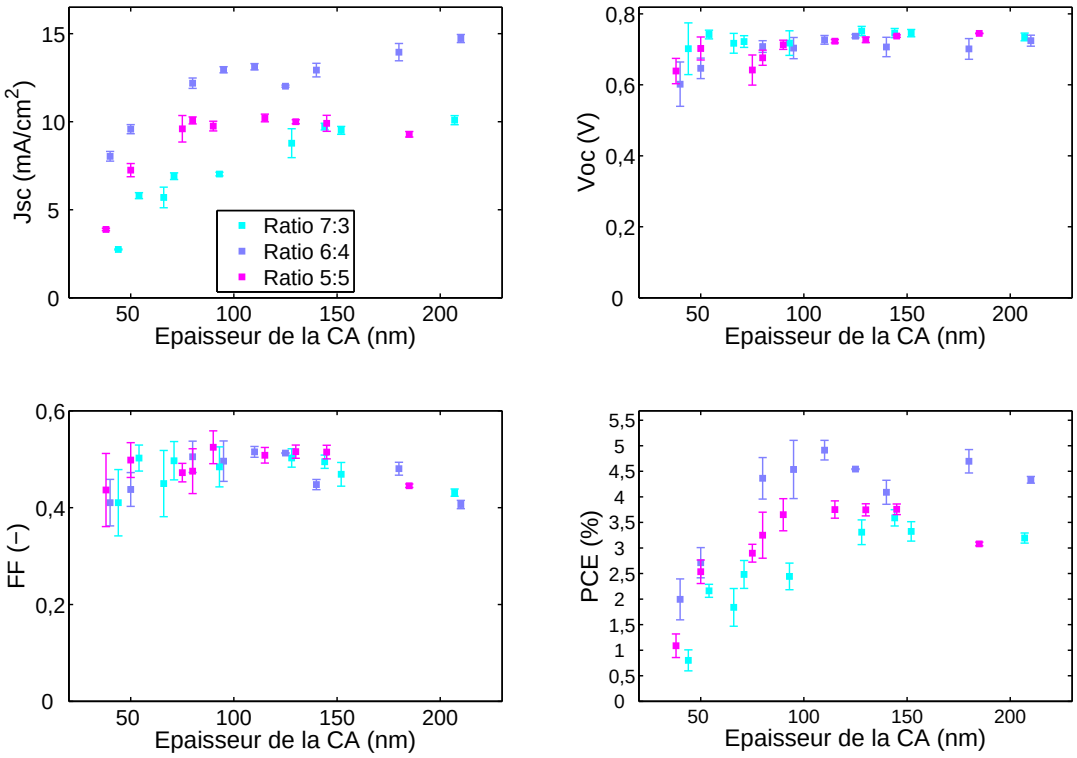


Fig. 4.11: Performances photovoltaïques obtenues en fonction de l'épaisseur et du ratio donneur : accepteur pour le couple p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM.

Afin de comprendre ces résultats, une étude approfondie de la CA a été réalisée combinant une étude cristallographique, spectroscopique et microscopique des différentes CA. Cette étude

est présentée dans la section suivante.

4.2.3 Influence de l'épaisseur de la couche active et du ratio donneur : accepteur

Dans cette section, nous avons tenté d'identifier les paramètres influant sur les performances photovoltaïques des cellules. Pour cela, une étude des matériaux donneur et accepteur purs a, dans un premier temps, été réalisée. Dans un deuxième temps, l'influence du ratio donneur : accepteur ainsi que l'épaisseur de la CA sur les propriétés cristallographiques, spectroscopiques et microscopiques a été étudiée. Enfin, ces résultats ont été corrélés aux performances photovoltaïques obtenues précédemment.

4.2.3.1 Analyse des matériaux donneur et accepteur purs

Afin d'étudier le comportement des matériaux donneur et accepteur au sein de la CA, ils ont dans un premier temps été caractérisés purs. Les couches ont été observées à l'AFM 4.12.a et b et au microscope optique 4.12.c et d.

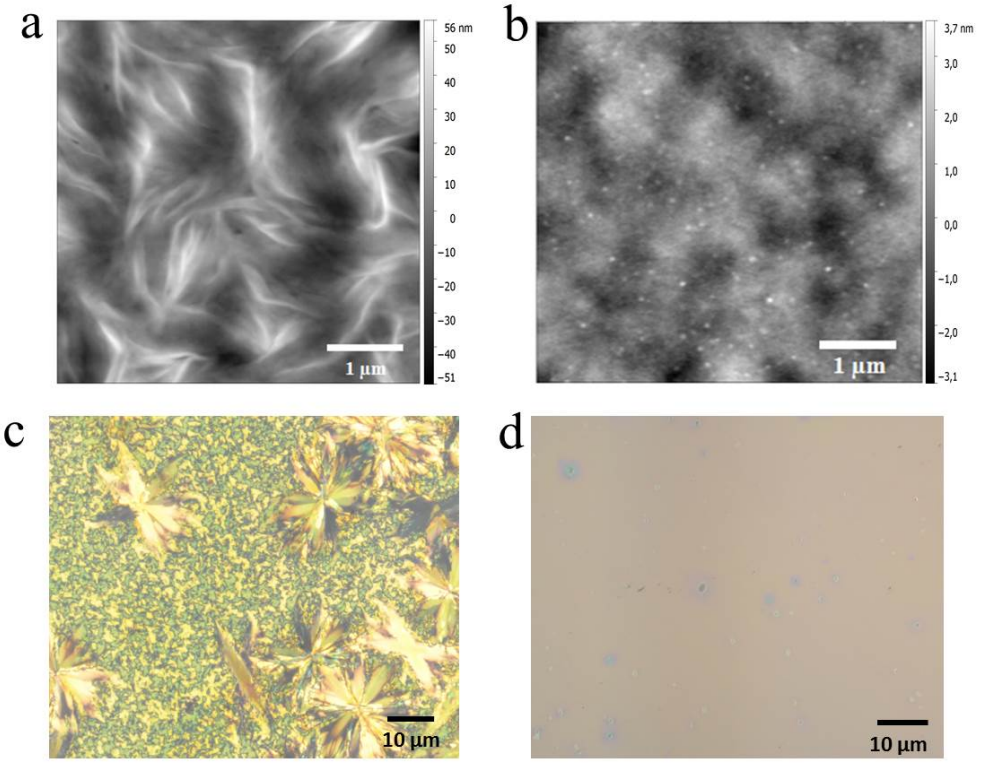


Fig. 4.12: Images AFM d'une couche de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pur (a) et d'une couche de PC$_{61}$BM pur (b). Images réalisées au microscope optique d'un film de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pur (c) et de PC$_{61}$BM pur (d)

Ces images montrent que la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ possède une forme cristalline (Fig. 4.12.a). En AFM, on trouve une structure fibrillaire déjà décrite dans la littérature[188]. En effet, Love *et al.* montrent que la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ s'arrange selon une structure fibrillaire observée au microscope électronique en transmission (TEM) que l'on retrouve ici en AFM. Cette structure cristalline a été caractérisée à l'aide de la diffraction des rayons X (4.13).

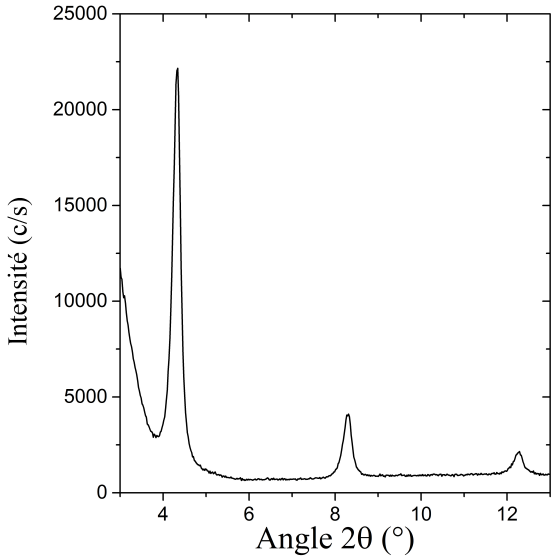


Fig. 4.13: Diffractogramme des rayons X d'un film de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposé à partir d'une solution de CB.

Le diffractogramme obtenu montre une structure de type triclinique décrite par Love *et al.*[188] dans laquelle deux molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ correspondent à une unité de maille cristalline. Le pic le plus intense à 4,4°, correspondant au plan d_{001}, observé sur le diffractogramme correspond à l'espacement orthogonal entre les chaînes éthyle hexyle portées par le dithiénosilole. Après calcul, un espacement de 2,17 nm est trouvé, ce qui est en accord avec la valeur rapportée par Love *et al.*[188] de 2,21 nm. les deux autres pics d'intensité moindre représentent les harmoniques (d_{002} et d_{003}) de la raie la plus intense. Concernant le PC$_{61}$BM, les images réalisées à l'aide de l'AFM (Fig.4.12.b) et du microscope optique (Fig.4.12.d) ne montrent pas l'évidence d'une structure cristalline. Ceci a été confirmé par l'absence de pics en DRX. Le procédé de dépôt à la tournette a donc permis d'obtenir une couche de PC$_{61}$BM amorphe. Les matériaux ont ensuite été caractérisés séparément en spectroscopie UV-visible. Les spectres obtenus sont présentés en figure 4.14. La molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a été caractérisée sous forme de film mince (.) déposé à partir d'une solution de CB. Ce spectre montre l'existence de 3 pics d'absorption situés à 578 nm, 628 nm et 688 nm. Le pic à 628 nm correspond à la molécule isolée alors que les pics situés à 578 nm et 688 nm sont caractéristiques

de 2 styles d'empilements connus des molécules π-conjuguées, l'agrégat de type H et celui de type J. De manière générale, ces empilements reflètent l'arrangement[213, 214, 215] des molécules. En effet, un agrégat de type H est généralement représentatif d'un empilement face à face des molécules alors qu'un agrégat de type J est représentatif d'un empilement tête à queue[216]. Il a été montré que le déplacement bathochrome était lié aux agrégats de type J alors que le déplacement hypsochrome était lié aux agrégats de type H[217, 218, 219, 220]. Ainsi, le pic d'absorption situé à 578 nm est lié aux agrégats de type H alors que celui à 688 nm est lié aux agrégats de type J. Ces pics d'absorption seront dans la suite de ces travaux respectivement notés H et J.

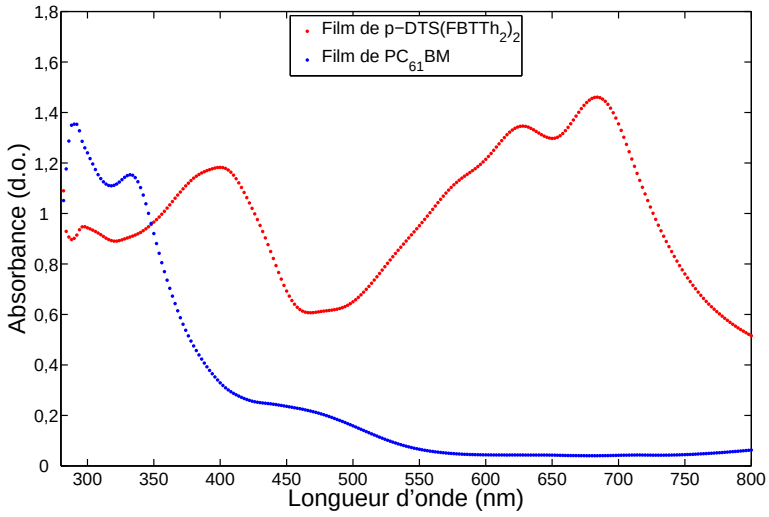


Fig. 4.14: Spectres UV-visibles des films de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et de $PC_{61}BM$.

Au sein des agrégats de type H la durée de vie des excitons est plus grande que dans les agrégats de type J mais la quantité de ces excitons est moindre[221]. Au contraire, les agrégats de type J sont intéressants car ils permettent de créer un plus grand nombre d'excitons mais ayant une durée de vie plus faible[214]. Enfin, selon l'empilement des molécules la mobilité des charges sera différente. En effet, il a été montré qu'un trou pouvait se déplacer plus rapidement dans la direction de l'empilement π-π dans les agrégats de type H grâce au recouvrement des orbitales π-π plus grand que dans les agrégats de type J[213]. Le fait que ces deux types d'agrégats coexistent est intéressant pour les performances photovoltaïques car il permet d'élargir l'absorption du matériau donneur. Cependant, la quantité de chacun des types d'agrégats joue un rôle important sur le performances finales des cellules photovoltaïques. Des études ont montré qu'il existait un ratio optimal à atteindre pour ces types d'agrégats, et que ce ratio pouvait être atteint en ajoutant un additif, en jouant sur le pH de la solution ou encore en réalisant des trai-

tements thermiques[222]. Dans la suite de ces travaux de thèse, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur de la CA et du ratio donneur : accepteur sur le ratio entre les agrégats de type J et ceux de type H.

4.2.3.2 Comportement des matériaux donneur et accepteur au sein de la couche active

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la CA et du ratio donneur : accepteur sur le ratio entre les agrégats de type J et ceux de type H, nous avons effectué les spectres UV-visibles pour les ratios donneur : accepteur et les épaisseurs étudiés en section 4.2.2 de ce chapitre. De cette façon, il est possible de corréler le ratio entre les agrégats de type H et ceux de type J directement avec les performances photovoltaïques. On remarque que plus la quantité de $PC_{61}BM$ est grande, plus la quantité d'agrégats de type J est faible. En effet, le pic d'absorption J apparaît moins prédominant. La même observation peut être réalisée au niveau de l'épaisseur. En effet, plus la CA est épaisse, plus le pic d'absorption J tend à diminuer.

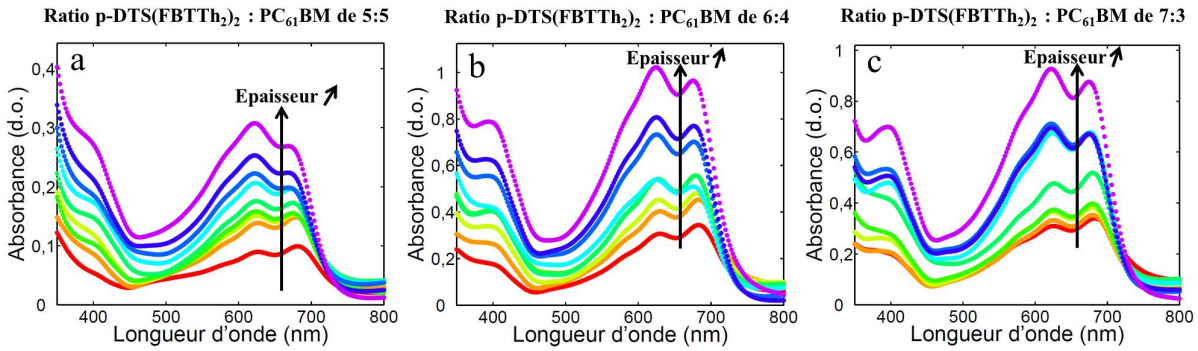


Fig. 4.15: Spectres UV-visibles des CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$ pour différentes épaisseurs et différents ratios donneur : accepteur 5 : 5 (a), 6 : 4 (b) et 7 :3 (c).

Il est donc intéressant de calculer le ratio entre ces deux pics d'absorption noté H/J et de regarder son évolution en fonction de l'épaisseur de la CA et du ratio donneur : accepteur (Fig. 4.16). On remarque tout d'abord que plus la quantité de $PC_{61}BM$ au sein de la CA augmente plus le ratio H/J augmente. Ceci confirme ce qui avait été observé sur les spectres d'absorption UV-visibles, c'est-à-dire que lorsque la quantité de $PC_{61}BM$ augmente, des agrégats de type H ont tendance à se former au détriment de ceux de type J. Les récents travaux réalisés par Zhao *et al.*[223] sur une molécule analogue, la DTS$(PTTh_2)_2$, ont montré que la distance entre deux agrégats de type H était plus grande qu'entre deux agrégats de type J. Nous faisons l'hypothèse raisonnable que la molécule p-DTS$(FBTTh_2)_2$ s'arrange de la même façon. De plus, les agrégats de type J sont plus stables d'un point de vue thermodynamique et de manière naturelle, les

molécules tendent à s'organiser dans cette forme, qui donne un niveau excité plus bas en énergie. En considérant ces informations, nous avons pu formuler deux hypothèses. Lorsque la quantité de $PC_{61}BM$ est importante, les agrégats de type H sont favorisés car ils permettent d'intercaler une plus grande quantité de $PC_{61}BM$ bien que ces agrégats ne sont pas thermodynamiquement les plus favorables. Au contraire, lorsque la quantité de $PC_{61}BM$ est faible alors les agrégats de type J peuvent plus facilement se former. Ainsi le ratio H/J le plus élevé est obtenu pour le ratio donneur : accepteur de 5 : 5, alors que le ratio H/J le plus faible est obtenu pour le ratio donneur : accepteur de 7 : 3. Cependant, les meilleures performances photovoltaïques sont cependant obtenues pour le ratio 6 : 4 qui est un compromis entre les deux autres ratios. Il semblerait donc d'après ces résultats, que pour obtenir des performances optimales, il soit nécessaire d'avoir un mélange d'agrégats J et d'agrégats H.

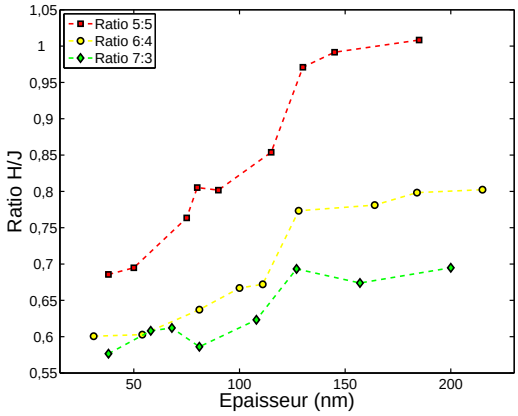


Fig. 4.16: Ratio entre le pic H et J des spectres UV-visibles en fonction de l'épaisseur et du ratio de la CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$.

Intéressons nous maintenant à l'effet de l'épaisseur sur le ratio H/J. On remarque que plus l'épaisseur de la CA augmente plus le ratio H/J augmente. Ainsi une forte épaisseur de CA favoriserait la formation d'agrégats de type H. Un spectre UV-visible a alors été réalisé sur deux films de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: l'un étant fin et l'autre épais (Fig. 4.17). Une première observation des spectres montre que l'épaisseur du film influe sur la formation des agrégats de type J et H. En effet, si l'on calcule le ratio H/J pour ces deux films, on obtient 0,77 dans le cas du film épais et 0,73 dans le cas du film mince. Ceci prouve que l'épaisseur de la CA joue un rôle important sur la formation des agrégats et ce même sans considérer l'ajout de $PC_{61}BM$. Pour conclure, nous avons montré dans cette partie que des performances optimales (4,91%) sont obtenues avec la coexistence de deux types d'agrégats et une épaisseur moyenne de 110 nm correspondant à un ratio H/J de 0,68.

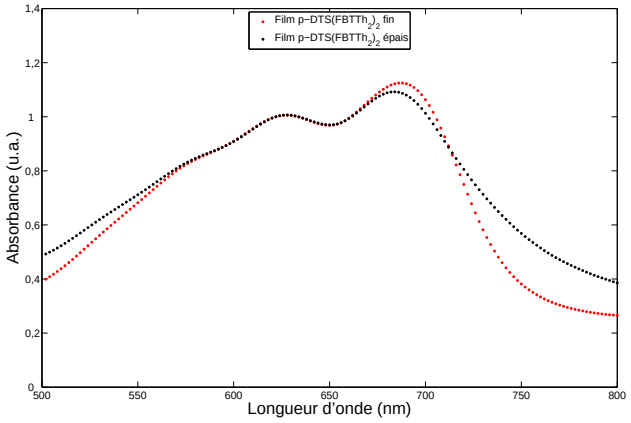


Fig. 4.17: Spectres UV-visibles normalisés d'un film de molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ fin et épais.

Dans cette étude, nous avons aussi montré qu'un recuit de 90°C pendant 5 min sur plaque chauffante sous atmosphère inerte était nécessaire pour obtenir les performances photovoltaïques optimales. De nombreux groupes de recherche ont montré que ce recuit thermique était réalisé afin d'éliminer le DIO de la CA[190]. Les courbes UV-visibles présentées en figure 4.18.a et b comparent l'absorption de la CA avant et après recuit thermique pour trois différentes épaisseurs.

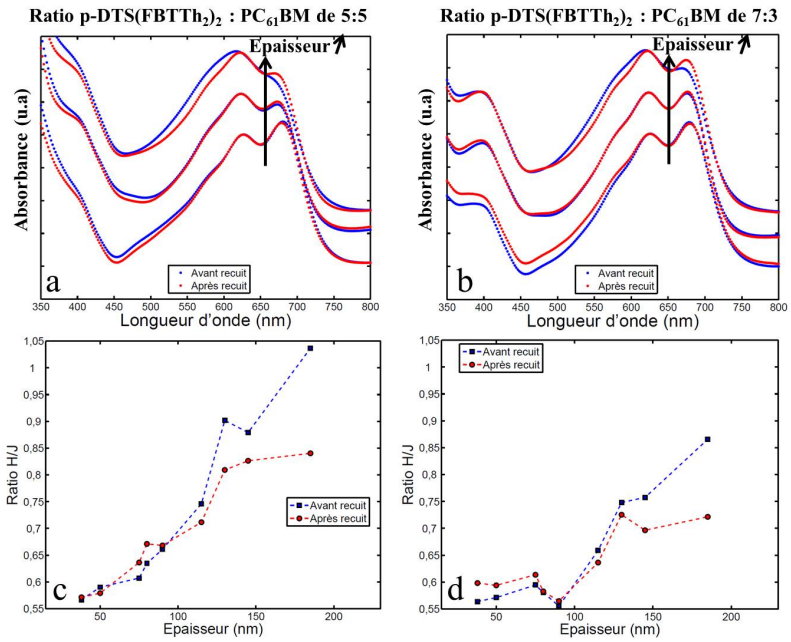


Fig. 4.18: Comparaison des spectres Uv-visibles obtenus avant et après recuit de la CA pour différentes épaisseurs (a et b). Ratios H/J obtenus avant et après recuit de la CA pour différentes épaisseurs (c et d)

Les courbes ont été normalisées par rapport au pic de la molécule isolée situé à 628 nm. On remarque qu'à forte épaisseur le recuit thermique permet de favoriser la formation d'agrégats de type J. Ceci est confirmé par le calcul du ratio H/J avant et après recuit thermique présenté en figure 4.18.c et d.

Nous avons également analysé ces films à l'aide de la DRX. Les résultats sont présentés en figure 4.19. On remarque que les pics caractéristiques de la structure triclinique de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ tendent à disparaître avec l'épaisseur de la CA et le ratio donneur : accepteur pour les ratios 6 : 4 et 5 : 5. Dans le cas du ratio 7 : 3 on remarque que les pics sont toujours présents même à forte épaisseur. Ceci indique que la cristallinité de la CA est également fortement affectée par l'épaisseur de cette dernière et le ratio donneur : accepteur. En effet, on note que plus la quantité de PC$_{61}$BM est grande, moins le film est cristallin. La même observation peut être faite concernant l'épaisseur de la CA.

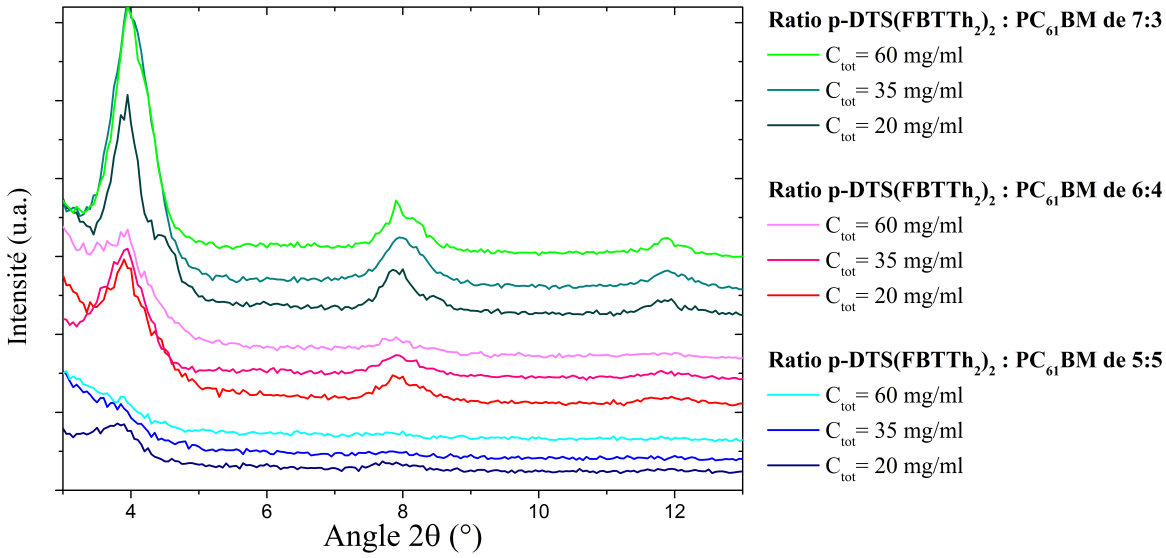


Fig. 4.19: Diffractogrammes des rayons X des CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM. Étude de l'influence de l'épaisseur et du ratio donneur : accepteur.

Des images AFM ont également été effectuées pour 3 différentes épaisseurs, aux 3 ratios étudiés (Fig.4.20). On remarque une évolution de la morphologie de la CA avec le ratio et l'épaisseur. De plus, un ratio de 7 : 3, on peut distinguer des petites fibres ressemblant à celles observées dans un film de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pure (Fig. 4.12). Ce type de fibres tend à disparaître lorsque l'épaisseur et la quantité de PC$_{61}$BM augmentent.

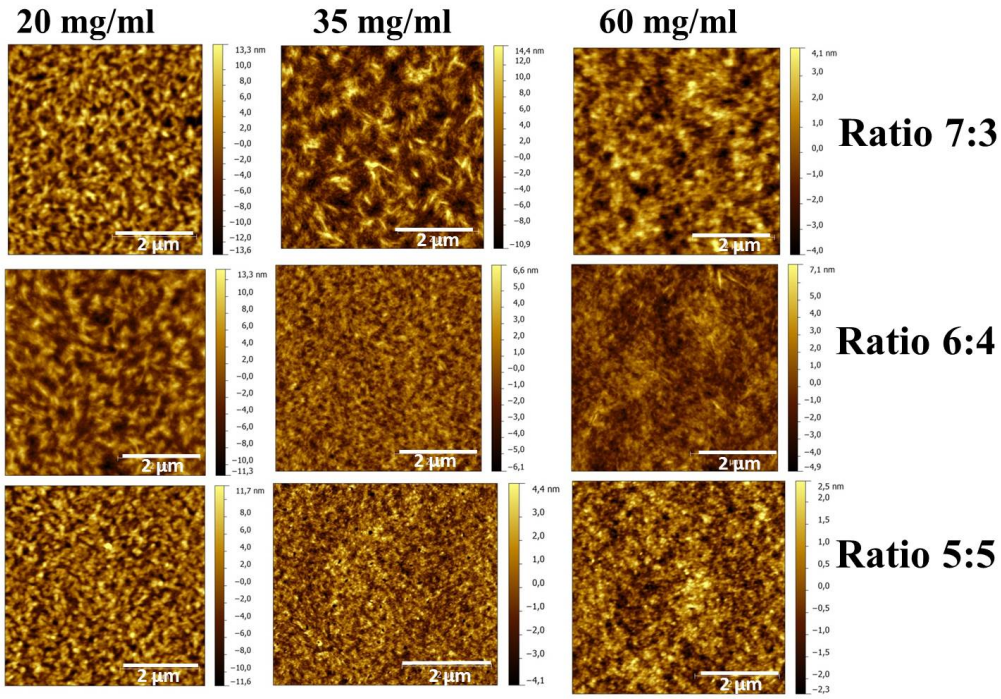


Fig. 4.20: Images topographiques de la CA réalisées à l'AFM, en fonction de la concentration initiale et du ratio donneur : accepteur.

Ces fibres génèrent une rugosité au sein du film qui tend également à diminuer lorsque l'épaisseur de la CA et la quantité de $PC_{61}BM$ augmentent (Fig. 4.21).

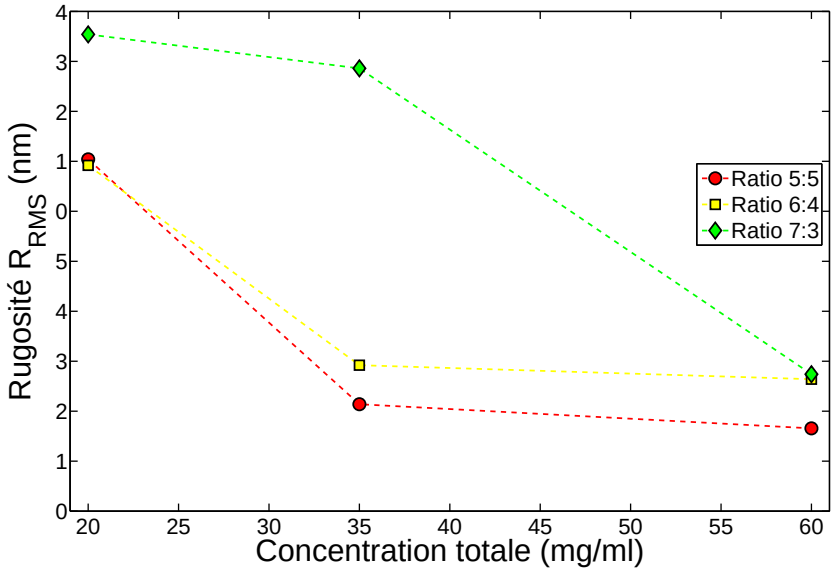


Fig. 4.21: Rugosité R_{RMS} des CA en fonction de la concentration totale de la solution de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$.

Tous ces résultats montrent que le ratio et l'épaisseur de la CA sont des critères influant fortement la formation d'agrégats de type J et H au sein de la CA. De plus, ces paramètres jouent également un rôle important sur la cristallinité de la couche. Afin, d'obtenir des performances photovoltaïques optimales, il est important de trouver le bon équilibre entre cristallinité et agrégats de type H et J. Nous avons ainsi montré qu'une CA présentant un ratio H/J de 0,68 et une épaisseur de 110 nm permettait d'obtenir un *PCE* de 4,91% en structure inverse.

4.3 Comparaison entre deux types de couche active : à base de P3HT et à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$

Dans cette étude, nous nous proposons de comparer les propriétés filmogènes de deux types de CA : une faite avec un polymère donneur (P3HT) et une autre avec la petite molécule donneuse (p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$) choisie pour ces travaux de thèse. Pour cela, des cellules en structure directe, avec du PEDOT : PSS comme CTT, mais aussi en structure inverse, avec du ZnO comme CTE (Fig 4.22) ont été réalisées. Concernant la structure inverse deux types de CTE ont été étudiées, une à base de ZnO NPs fournie par ARMOR et une autre à base de ZnO sol-gel formulée lors de ces travaux de thèse. L'objectif de cette étude étant de comprendre les raisons des mauvaises performances obtenues lors des premiers tests réalisés en structure inverse avec la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ afin de résoudre le problème rencontré. Dans ce but, chaque surface de dépôt de la CA a été examinée ainsi que l'état de la CA elle-même.

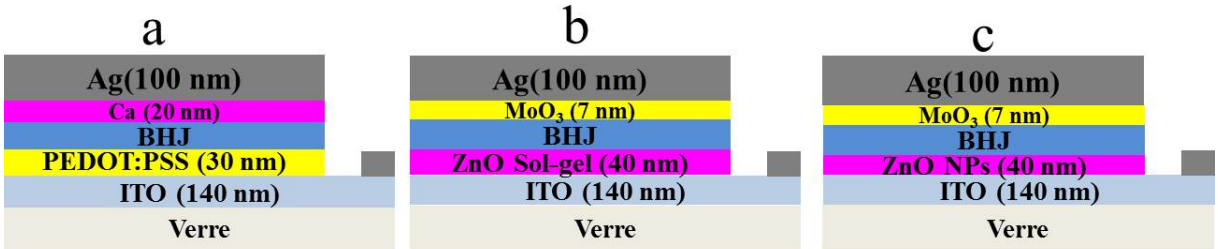


Fig. 4.22: Structures des trois différents types de cellules solaires étudiés. a. Structure directe utilisant du PEDOT :PSS comme CTT. b. Structure inverse utilisant une CTE à base de ZnO sol-gel. c. Structure inverse utilisant une CTE à base de ZnO NPs.

4.3.1 Comparaison des performances photovoltaïques dans 3 types d'architecture

Les performances photovoltaïques obtenues avec les 3 différentes architectures (Fig. 4.22) sont présentées dans le tableau 4.1. Avec une CA à base de P3HT : PC$_{61}$BM, on remarque que

des performances similaires sont obtenues que ce soit en structure directe ou inverse donnant lieu à un PCE aux alentours de 3,5%, ce qui correspond à l'état de l'art[210]. Une CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM permet d'obtenir un PCE moyen de 5,57% en structure directe avec un FF de 69%. Ceci est également en accord avec la littérature[94]. En revanche, dans le cas des cellules réalisées avec une structure inverse, les performances photovoltaïques obtenues avec la petite molécule sont plus faibles. Les cellules inverses utilisant du ZnO sol-gel en tant que CTE, montrent une baisse simultanée du FF et du V_{oc} respectivement de 0,12 et 40 mV (par comparaison avec les résultats obtenus en structure directe). Ces chutes du FF et du V_{oc} deviennent encore plus prononcées lorsque la CTE est faite avec du ZnO NPs. En effet, un FF et un V_{oc} respectifs de seulement 44% et 0,45 V sont mesurés. Ces deux paramètres très faibles, conduisent alors à une efficacité de seulement 2,14%. Une baisse simultanée du FF et du V_{oc} peut être attribuée à une augmentation des courants de fuite au sein de la cellule photovoltaïque[224]. Pour cette raison, nous avons examiné les courants de fuite pour les 2 types de CA et ce pour les 3 types d'architecture étudiés (Fig. 4.23).

Type de CA	Type de couches interfaciales	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (-)	PCE (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (kΩ)
P3HT : PC$_{61}$BM	PEDOT : PSS	8,0 ± 0,2	0,57 ± 0,01	0,69 ± 0,01	3,2 ±0,1	89	1370
	ZnO sol-gel	11,1 ± 0,7	0,53 ± 0,01	0,60 ± 0,01	3,5 ± 0,3	76	4952
	ZnO NPs	11,8 ± 0,4	0,52 ± 0,01	0,56 ± 0,01	3,4 ± 0,1	75	387
p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM	PEDOT : PSS	10,3 ± 0,1	0,78 ± 0,01	0,69 ± 0,01	5,6 ± 0,1	55	52
	ZnO sol-gel	11,3 ±0,3	0,74 ± 0,03	0,57 ± 0,01	4,7 ± 0,3	120	17
	ZnO NPs	10,8 ± 1,0	0,45 ± 0,16	0,44 ± 0,01	2,1 ± 0,9	172	1,4

Tab. 4.1: Tableau répertoriant les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec une CA à base de P3HT : PC$_{61}$BM ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM déposée à la tournette sur 3 types d'interface.

Tout d'abord, on observe que les cellules photovoltaïques réalisées avec la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en tant que donneur présentent des courants de fuite de 2 ordres de grandeur supérieurs à ceux observés au sein des dispositifs réalisés avec un polymère tel que le P3HT. Par ailleurs, les cellules faites avec une CTE à base de ZnO NPs montrent des courants de fuite ayant au moins un ordre de grandeur de différence par rapport à celles réalisées avec du PEDOT : PSS comme CTT. La présence de courants de fuite au sein des cellules réalisées avec un donneur de type petite molécule impacte fortement la résistance parallèle (R_{sh}). Les courants

de fuite étant très importants dans le cas des cellules réalisées avec du ZnO NPs comme CTE, les composants présentent donc une très faible R_{sh} (1,4 kΩ). Ces résultats suggèrent fortement que la baisse de performances, observée pour les cellules inverses à base de petites molécules, est liée à la présence d'importants courants de fuite. Or, un tel phénomène n'a pas été observé au sein des cellules faites avec un polymère donneur, ici le P3HT, pour lequel des performances comparables ont été obtenues avec les 3 types d'architecture étudiés. Dans le but de comprendre pourquoi de telles différences sont observées, les propriétés physico-chimiques des différentes interfaces ont été étudiées en détails.

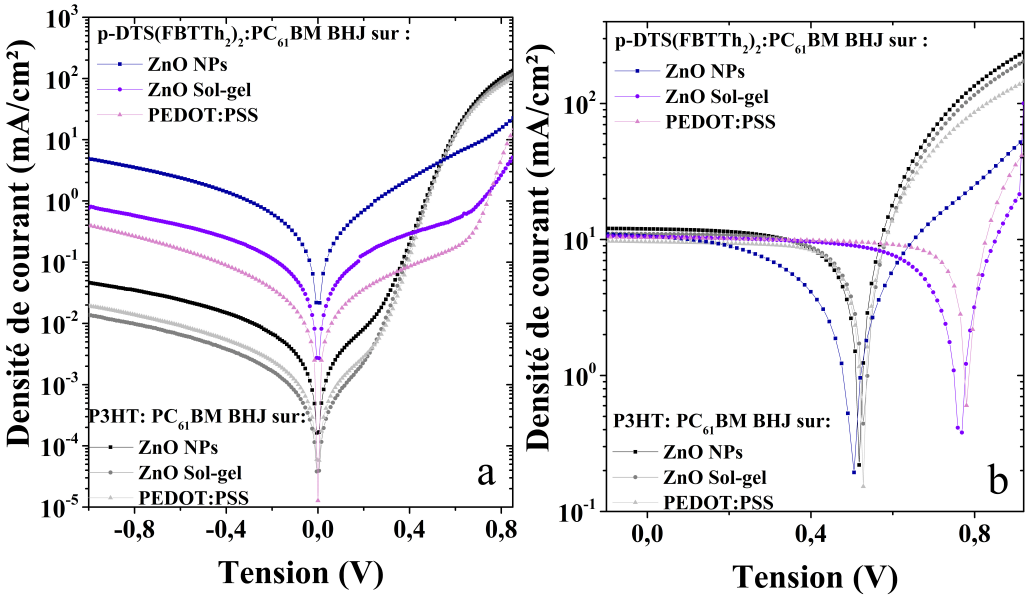


Fig. 4.23: a. Comparaison des courants dans le noir obtenus avec une BHJ à base de P3HT ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et déposée à la tournette sur 3 différentes interfaces : ZnO NPs, ZnO sol-gel et PEDOT :PSS. b.Comparaison des courbes J(V) obtenues sous éclairement avec une BHJ à base de P3HT ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et déposée à la tournette sur 3 différentes interfaces : ZnO NPs, ZnO sol-gel et PEDOT :PSS.

4.3.2 Analyses des différentes surfaces de dépôt

Tout d'abord, le travail de sortie des deux types CTE à base de ZnO a été déterminé à l'aide d'une sonde de Kelvin. Des valeurs comparables ont été trouvées pour les deux différentes couches de ZnO (Tab. 4.2). Les différences observées, entre les deux structures inverses pour les cellules à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM, ne peuvent donc pas s'expliquer par une différence de travail de sortie.

L'homogénéité des CA a alors été étudiée par microscopie optique. Des différences signifi-

catives ont été observées entre la CA déposée sur une surface de ZnO sol-gel et une CA déposée sur une surface de ZnO NPs (Tab. 4.2 et Fig. 4.24).

Type de couches interfaciales	Travail de sortie	Rugosité		Énergie de surface		Points de démouillage dans la CA		
				Composante dispersive	Composante polaire	Nombre de points	Surface	Fraction surfacique
	W_F (eV)	R_{RMS} (nm)	R_{PV} (nm)	γ_d (mN/nm)	γ_p (mN/nm)	N_P (mm^{-2})	S (μm^2)	F (%)
PEDOT : PSS	4,95 ± 0,01	1,4 ± 0,2	1,8 ± 0,3	41,8 ± 0,5	8,0 ± 0,3	7	32	0,02
ZnO sol-gel	4,50 ± 0,01	1,69 ± 0,04	2,3 ± 0,7	36,4 ± 1,9	6,9 ± 0,1	10	100	0,08
ZnO NPs	4,48 ± 0,01	1,92 ± 0,03	3,9 ± 0,6	39,2 ± 0,9	4,6 ± 0,1	17	113	0,19

Tab. 4.2: Propriétés physiques et chimiques des différentes couches interfaciales utilisées pour la fabrication des cellules solaires et mesures des points de démouillage au sein de la couche active à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée à la tournette sur 3 types d'interface.

En effet, la CA déposée sur la surface de ZnO NPs montrent la présence de nombreux points de démouillage. Ces derniers ont également été observés avec un profilomètre optique (Fig. 4.25). Afin de quantifier ces points de démouillage, pour chaque CA déposée sur les 3 types d'interfaces, les points de démouillage ont été comptabilisés et mesurés à l'aide du logiciel *Image J* (Tab. 4.2). On remarque, que le fait de déposer la CA à base de petites molécules sur une surface de ZnO NPs multiplie par 2,5 le nombre de points démouillage par mm^2 comparé à une CA déposée sur une couche de PEDOT : PSS. Ces points de démouillage ont une surface moyenne 4 fois plus grande, ce qui conduit à une fraction surfacique couverte par ces points de démouillage 10 fois plus grande que dans le cas du PEDOT : PSS. Le même phénomène est observé dans le cas d'une CA déposée sur un couche de ZnO sol-gel mais dans des proportions moindres. En effet, la fraction surfacique couverte par les points de démouillage est seulement 4 fois plus grande, par comparaison avec une CA déposée sur une couche de PEDOT : PSS.

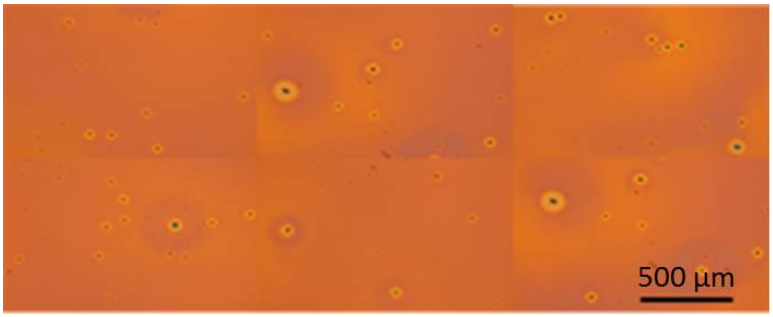


Fig. 4.24: Images réalisées au microscope optique avec un grossissement X10 de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une interface de ZnO NPs. Cette image est constituée de 6 images juxtaposées.

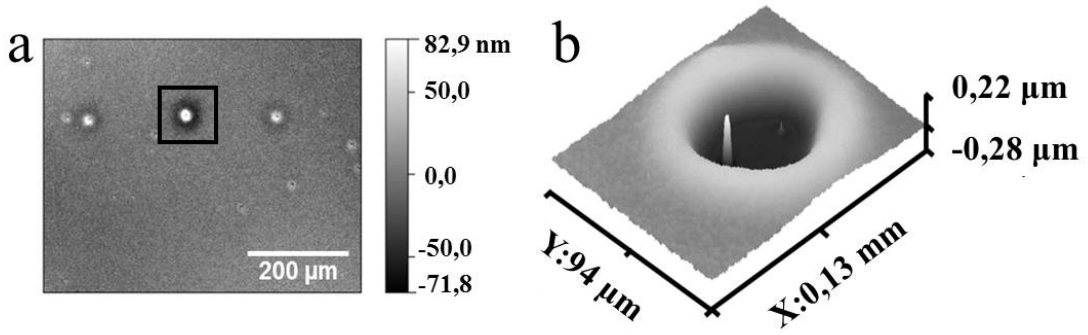


Fig. 4.25: Images réalisées au profilomètre optique. a. CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une couche de ZnO NPs. b. Détails d'un point de démouillage.

Nous avons alors cherché l'origine de ces points de démouillage. Tout d'abord, l'énergie de surface des couches de dépôt (Tab. 4.2) a été mesuré. De ces valeurs, les enveloppes de mouillabilité pour chaque surface de dépôt ont été tracées (Fig. 4.26). La tension de surface de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ a également été mesurée et placée sur la figure 4.26. Les résultats montrent que la solution de CA est mouillante sur toutes les surfaces étudiées. Cette observation a également été vérifiée expérimentalement. En effet, l'angle de contact mesuré entre la solution de CA et la surface de dépôt était inférieur à 10°.

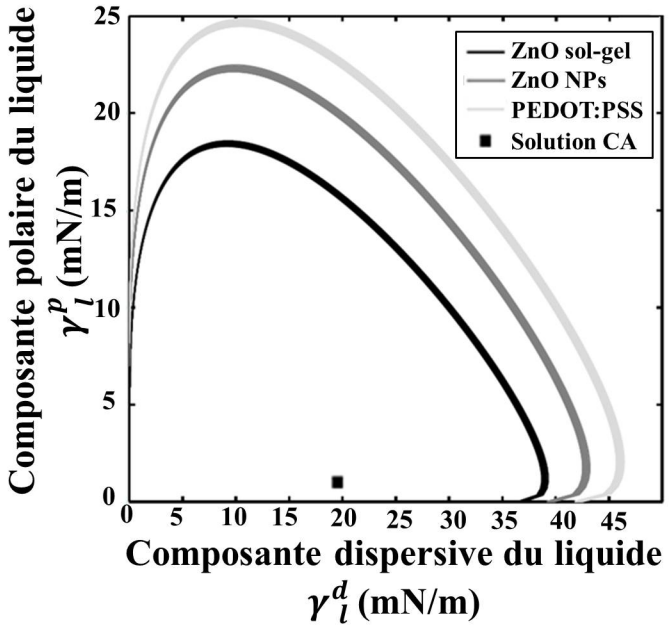


Fig. 4.26: Enveloppes de mouillabilité des différentes interfaces, ZnO sol-gel, ZnO NPs et PEDOT : PSS et position de l'énergie de surface de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (■) par rapport à ses enveloppes.

Comme la tension de surface n'était pas la cause des points de démouillage observés, les 3 types de surface (PEDOT : PSS, ZnO sol-gel et ZnO NPs) ont été examinés par AFM (Fig. 4.27). Les images obtenues montrent que chaque surface de dépôt est très différente. La couche de ZnO NPs montre une structure très fine avec une taille de NPs comprise entre 10 et 20 nm.

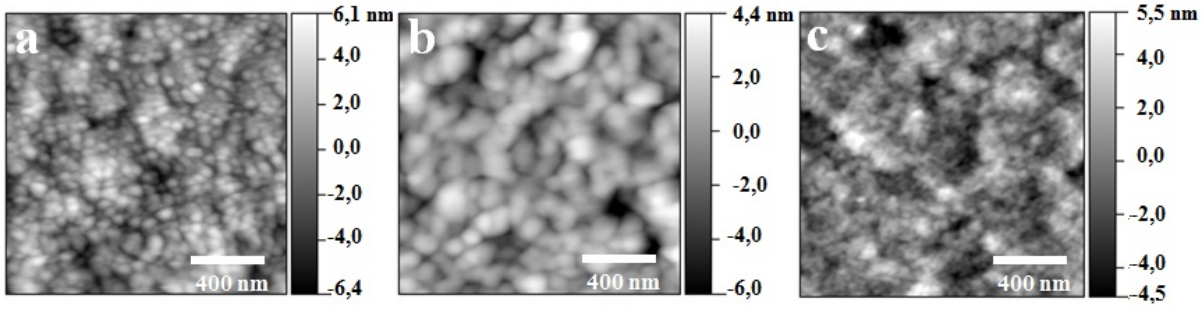


Fig. 4.27: Images AFM d'une couche de ZnO NPs (a), de ZnO sol-gel (b) et de PEDOT : PSS (c).

Des images AFM, la rugosité R_{RMS} ainsi que la rugosité pic-vallée (R_{pv}) ont été extraites. Les valeurs, présentées dans le tableau 4.2, montrent que la couche de ZnO NPs possède la plus grande valeur de R_{RMS} mais aussi de R_{pv} par rapport aux couches de PEDOT : PSS et de ZnO sol-gel. Ces données démontrent clairement que la couche de ZnO NPs est plus rugueuse que les autres.

Ces résultats suggèrent donc qu'une augmentation de rugosité conduit à une élévation du nombre et de la taille des points de démouillage au sein de la CA à base de petites molécules. De plus, l'observation des points de démouillage montre qu'ils se forment autour d'un petit agrégat (Fig. 4.25) qui semble être directement lié à la largeur du point de démouillage. Il est bien connu dans la littérature qu'un agrégat peut être généré par nucléation hétérogène[225]. La surface de ZnO NPs est le meilleur candidat pour ce genre de phénomène avec ces nanoparticules d'une taille de 10 à 20 nm, agissant comme des points de nucléation. Pour éviter la formation de ce type de points de démouillage et améliorer les propriétés filmogènes de la CA à base de petites molécules, plusieurs additifs ont été considérés et caractérisés. Ces travaux sont présentés dans la section suivante.

4.3.2.1 Identification d'additifs pour la couche active

Concernant les CA à base de petites molécules, l'utilisation de DIO est connue pour avoir un effet positif sur les performances photovoltaïques des cellules, et tout particulièrement dans le cas de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$[196]. Cependant, dans certains cas, le DIO peut s'avérer

inefficace[226], alors l'ajout d'additifs supramoléculaires peut être envisagé pour améliorer les performances photovoltaïques. Principalement, le polydiméthilsiloxane (PDMS)[103, 61, 226] a été utilisé montrant une légère amélioration de la morphologie de la CA. L'utilisation de polyéthylène et polystyrène (PS) haute densité a également été étudié dans des CA à base de P3HT : PC$_{61}$BM par le groupe de l'Imperial College London[227]. Leur travail a montré qu'il était possible d'ajouter jusqu'à 50% de polymère isolant sans dégrader drastiquement les performances des cellules. D'autres groupes ont également démontré l'utilité des polymères isolants dans les transistors[228, 229, 230]. Récemment, Huang *et al.* ont montré qu'ajouter un polystyrène ayant une grande masse molaire (2.10^7 M) pouvait améliorer les performances photovoltaïques des cellules en favorisant la cristallisation de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et la séparation de phase[231].

Notre but étant d'améliorer la qualité des films de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, nous avons caractérisé les propriétés rhéologiques et tensiométriques de plusieurs types de polymères. Deux polymères isolants électriquement ont été testés (PDMS et PS), un polymère connu pour être un bon conducteur de trous, le polyvinylcarbazole (PVK)[232, 233], et enfin le P3HT ont été caractérisés. Concernant le PDMS (Alfa aesar), 4 différentes masses molaires ont été testées : 6000 M, 14 000 M, 63 000 M et 139 000 M, respectivement noté PDMS-6000, PDMS-14000, PDMS-63000 et PDMS-139000. Concernant le PS, seul celui ayant une masse molaire de 280 000 M a, dans un premier temps, été évalué (Fig. 4.28.a et b).

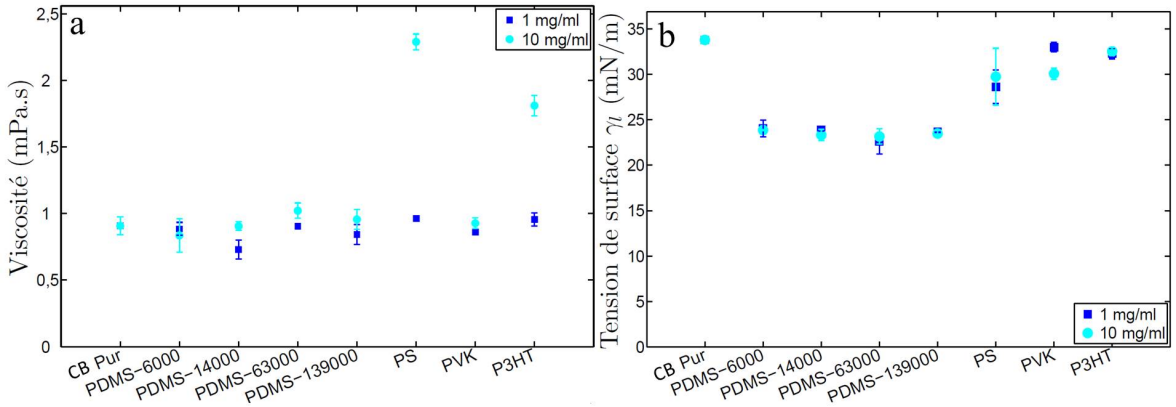


Fig. 4.28: a. Viscosité dynamique à 1000 s^{-1} des différents additifs dilués dans du CB. b. Tension de surface des différents additifs dilués dans du CB.

Deux concentrations pour chaque additif (1 mg/ml et 10 mg/ml) ont été testées. Les propriétés de chaque solution ont été comparées à celles du solvant pur qui, dans notre étude, est le CB (noté CB pur sur la figure 4.28). On remarque que le PDMS n'est pas un agent viscosifiant

mais un agent tensio-actif et ce quelque soit la masse molaire du polymère testée. On remarque également que le PVK n'influe ni sur la viscosité ni sur la tension de surface de la solution. Seuls, le P3HT et le PS ont des propriétés viscosifiantes. Afin d'améliorer les propriétés filmogènes sans altérer la séparation de phase de la CA à base de petites molécules, nous avons donc décidé d'incorporer deux types de PS, un noté LMPS ayant une masse molaire de 280 000 M et un autre ayant une masse molaire plus grande (750 000 M), noté HMPS.

4.3.2.2 Utilisation du polystyrène dans la couche active

Plusieurs ratios massiques calculés par rapport à la masse totale de matériaux donneur et accepteur ont été testés, allant de 1% à 20%. Des cellules photovoltaïques ont été préparées avec ces différentes solutions, les performances photovoltaïques sont présentées en figure 4.29.

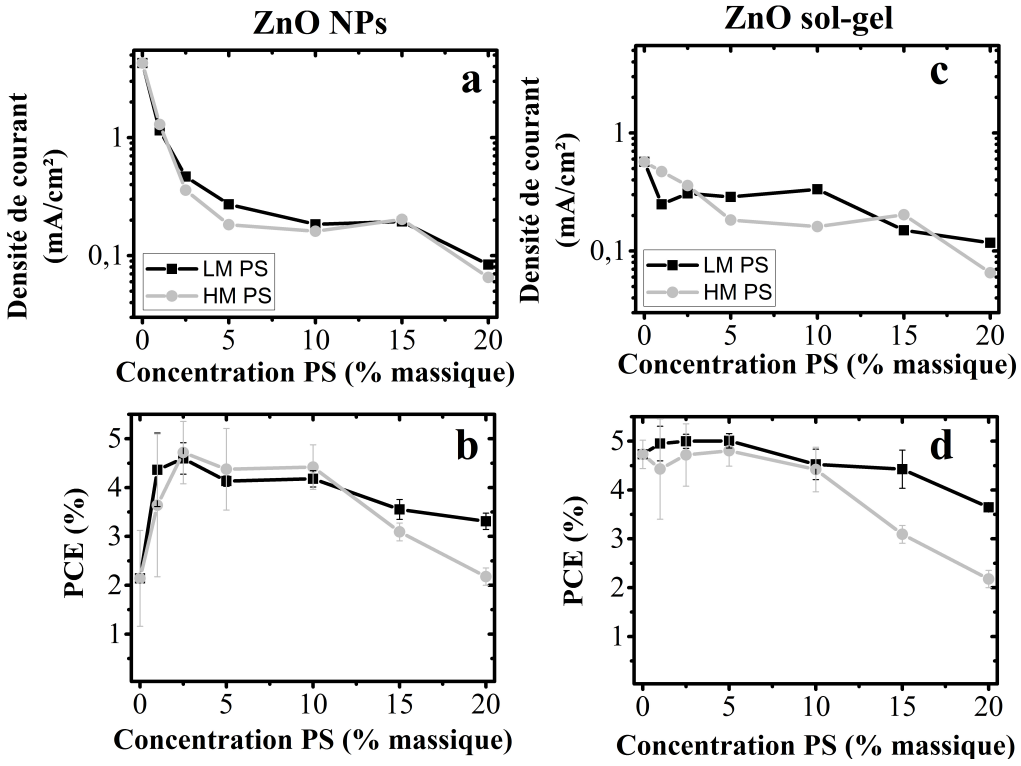


Fig. 4.29: Densité de courant mesurée dans le noir à -0,9V pour des cellules faites à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM avec du ZnO NPs (a) ou du ZnO sol-gel (c) comme CTE. PCE des cellules faites à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM avec du ZnO NPs (b) ou du ZnO sol-gel (d) comme CTE.

On remarque qu'un simple ajout de 1% de PS dans la CA à base de petites molécules est suffisant pour réduire significativement les courants de fuite des cellules solaires inverses faites avec une CTE de ZnO NPs. En augmentant la proportion de PS dans la CA jusqu'à 2,5%, les

courants de fuite sont abaissés de plus d'un ordre de grandeur. Si l'on continuer d'augmenter le pourcentage de PS au sein de la CA, il est possible de réduire de deux ordres de grandeur les courants de fuite. Dans le cas des cellules faites avec une CTE de ZnO sol-gel, une légère réduction des courants de fuite est aussi observée. Cet abaissement des courants de fuite a pour conséquence directe d'améliorer les performances photovoltaïques des cellules faites avec une CTE de ZnO NPs. En effet, un *PCE* de 4,7% est obtenu avec ajout de 2,5% de PS contre 2,1% sans PS. Cette valeur de *PCE* est alors comparable à celle obtenue avec une CTE de ZnO sol-gel. L'amélioration des performances photovoltaïques est liée à la baisse des courants de fuite qui est, elle-même liée à une meilleure qualité de film. Pour confirmer cette hypothèse, la CA déposée sur une surface de ZnO NPs a été à nouveau observée au microscope (Fig. 4.30). Les CA faites avec 0%, 2,5% et 15% de HMPS ont été observées. Il est important de noter qu'une image correspond en réalité à la juxtaposition de 6 images microscopes réalisées avec un grossissement x10. Ceci a été réalisé afin d'obtenir une bonne estimation des points de démouillage situés au niveau de la CA.

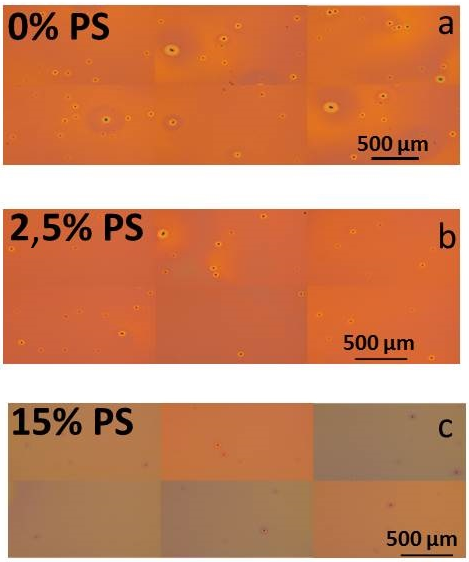


Fig. 4.30: Images réalisées au microscope optique de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une surface de ZnO NPs. a. Images de la couche active contenant 0% de HMPS. b. Images de la couche active contenant 2,5% de HMPS. c. Images de la couche active contenant 15% de HMPS.

Les points de démouillage de la CA déposée sur une surface de ZnO NPs ont également été caractérisés comme précédemment. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.3. On remarque que l'ajout de 2,5% de HMPS réduit significativement le nombre de points de démouillage au sein de la CA et permet d'atteindre un nombre comparable à celui obtenu avec une

CTE de ZnO sol-gel. L'ajout de 15% de HMPS permet d'obtenir un film très homogène, comparable alors à celui obtenu sur une couche de PEDOT : PSS. Cependant, une si grande quantité de polymère isolant tel que le PS abaisse les performances photovoltaïques des cellules. Ainsi, afin d'obtenir un bon compromis entre la qualité du film et les performances photovoltaïque, il est préférable d'utiliser une plus faible quantité de PS, entre 1 et 5%.

Pourcentage massique de HMPS	**Points de démouillage dans la CA**		
	Nombre de points	**Surface**	**Fraction surfacique**
	(mm^{-2})	**(μm^2)**	**(%)**
0%	17	113	0,19
2,5%	11	102	0,11
15%	10	59	0,06

Tab. 4.3: Caractérisations des points de démouillage au sein de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée à la tournette en fonction du pourcentage massique en HMPS dans la CA.

Intéressons nous plus particulièrement à l'effet de la masse molaire du PS sur les performances photovoltaïques. Entre 1% et 5% de PS dans la CA, un effet similaire sur les courants de fuite et les performances est observé. Dans cette gamme de pourcentage, pas d'effet significatif sur la viscosité a été observé. De même que l'épaisseur de la CA reste sensiblement la même (Fig. 4.31).

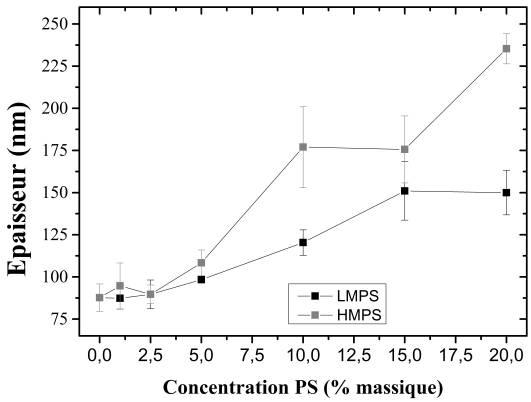


Fig. 4.31: Effet du type et de la concentration en PS sur l'épaisseur de la CA.

Cependant, au delà de 10% de PS dans la CA, un comportement différent est observé. Dans le cas d'un ajout de HMPS, le *PCE* est altéré de manière importante. En effet, les dispositifs préparés avec 20% de LMPS ont permis d'obtenir un *PCE* de 3,4% tandis que ceux fabriqués avec le même pourcentage de HMPS ont conduit à un *PCE* de seulement 2,1%. L'ajout de 20%

de PS dans la CA conduit à des épaisseurs respectives de 165 nm et 235 nm. L'examen des paramètres photovoltaïques montrent que les cellules faites avec 20% de HMPS présentent un faible PCE dû à une chute du Jsc et du FF (Fig. 4.32 et Fig. 4.33). La perte de performances photovoltaïques pourrait être causée par une modification de la morphologie et/ou un mauvais transport de charge au sein de la couche épaisse. Plusieurs travaux ont déjà été conduits sur l'ajout de polymères isolants dans la CA de cellules à base de polymères donneurs[234, 134, 235] et le même phénomène a déjà été observé par Rodrigues *et al.*[235] qu'un ajout inférieur à 10% de poly(4-vinylpyridine) (PVP) permet d'améliorer légèrement le V_{oc} de cellules faites avec du APFO-3 : PC$_{61}$BM. Cependant, au delà de cette valeur, l'ajout de PVP altére radicalement la morphologie de la CA et donc les performances photovoltaïques. L'intégration de MDMO-PPV : PC$_{61}$BM dans une matrice de PS[234] a également été étudiée. Il a été montré qu'il était possible d'ajouter 10% de PS dans la CA sans altérer les performances photovoltaïques des cellules. Cependant, au delà de 10% de PS dans la CA, les performances chutent. Un autre travail réalisé par Lamont *et al.*[134] visant à régler la viscosité de solutions de CA sans solvants halogénés, a montré qu'une trop grande quantité de PS pouvait conduire à une chute des performances. Nous montrons dans ces travaux, que les mêmes conclusions peuvent être tirées concernant l'ajout de PS dans des cellules à base d'une petite molécule donneuse telle que la p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$.

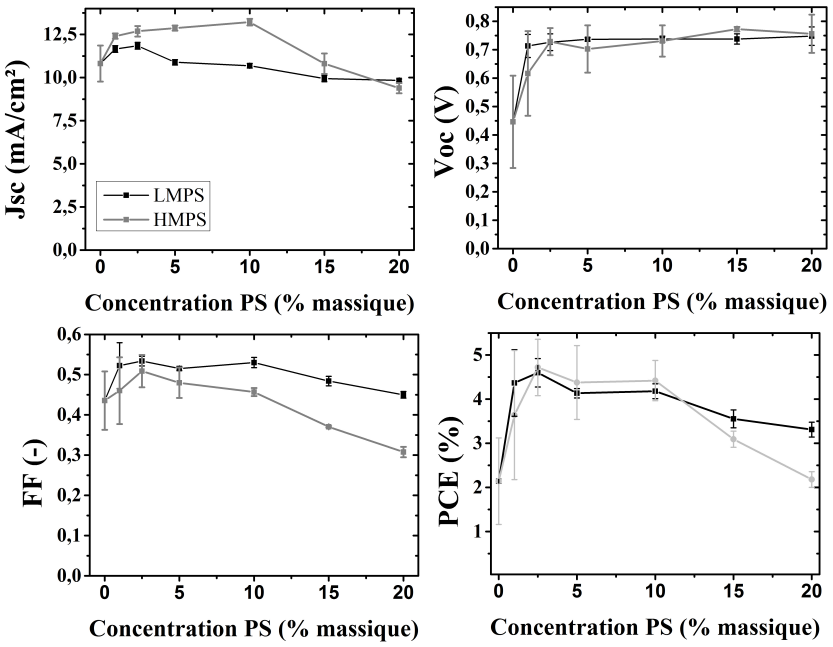


Fig. 4.32: Paramètres photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec différents ratios de PS en structure inverse avec du ZnO NPs comme CTE

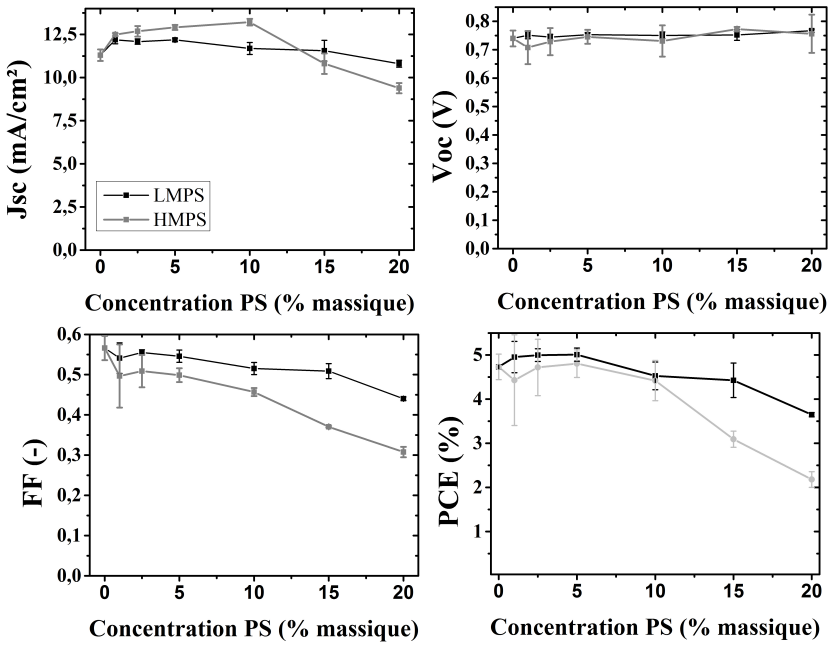


Fig. 4.33: Paramètres photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec différents ratios de PS en structure inverse avec du ZnO sol-gel comme CTE

Dans cette section, nous avons montré que les faibles propriétés filmogènes de la petite molécule pouvait induire des problèmes de démouillage lorsqu'elle était utilisée sur des surfaces relativement rugueuses. Il a également été montré que la morphologie de l'interface utilisée pour le dépôt de CA à base de petites molécules peut être un paramètre critique. Ainsi, la couche à base ZnO NPs accroît la formation de points de démouillage dans la CA, ce qui entraîne d'importants courants de fuite au sein des cellules et donc des performances photovoltaïques faibles. Nous avons alors montré que le problème rencontré sur de telles surfaces pouvait être résolu en améliorant les propriétés filmogènes de la solution de petites molécules. Un simple ajout de polymère isolant, tel que le PS, est un moyen efficace d'améliorer la qualité des films réalisés avec des petites molécules. De ce fait, l'addition de PS à la CA peut résoudre les problèmes de dépôt de la petite molécule sur les surfaces rugueuses comme celle de ZnO NPs, utilisée dans ces travaux. Cependant, même si ajouter une grande quantité de PS diminue considérablement les courants de fuite, cela entraîne également une importante chute des performances photovoltaïques. Un compromis entre un effet filmogène et de bonnes performances photovoltaïques a donc été trouvé autour de 2,5% de PS.

4.4 Réalisation de cellules à base de solvants verts

Dans cette section, les 6 mélanges de solvants binaires déterminés à l'aide de la méthode de Hansen exposée en chapitre 3 ont été utilisés pour la réalisation de cellules solaires inverses. Nous avons également testé l'effet de l'ajout de MNA, additif potentiel aussi déterminé avec la méthode de Hansen, sur les performances photovoltaïques des cellules. L'architecture employée pour cette étude est la même que celle utilisée pour les différentes optimisations présentées en amont. Elle est rappelée en figure 4.34.

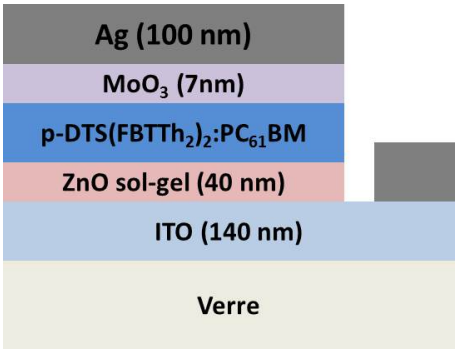


Fig. 4.34: Architecture inverse utilisée pour le test des solvants binaires non toxiques.

Pour rappel, les mélanges binaires pouvant solubiliser une concentration totale de matériaux actifs de 35 mg/ml avec un ratio donneur : accepteur de 6 : 4, sont les suivants :

— MX(46%)/B(54%)
— M(39%)/B(61%)
— DMSO(22%)/MX(78%)
— Acp(44%)/MX(56%)
— CH(41%)/MX(59%)
— Acp(49%)/M(51%)

Chacun des mélanges solvantaires a été utilisé pour préparer un solution de CA (concentration totale 35 mg/ml, ratio donneur accepteur 6 : 4). Les premiers tests ont été réalisés tout d'abord sans ajout de 0,4% de DIO v/v. Les CA ont été déposées à la tournette avec une vitesse de 1000 rpm pendant 60 s. Même si tous les solvants ont permis de solubiliser efficacement les matériaux, lors du dépôt de la CA, seul le mélange composé de cyclohexanone et de m-xylène (CH(41%)/MX(59%)) a conduit à un film exploitable en cellule solaire (Fig. 4.35.a). En effet, les CA réalisées avec les autres couples de solvants ont donné des films très agrégés après séchage (Fig. 4.35.b).

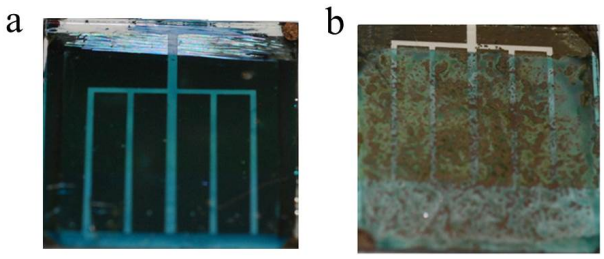


Fig. 4.35: Photos de cellules réalisées avec le mélange cyclohexanone/m-xylène (a) et cellules obtenues avec les autres mélanges déterminés avec la méthode de Hansen (b).

Expérimentalement, cet effet a pu être diminué en augmentant la vitesse de dépôt. Cependant, les films de CA obtenus étaient toujours très agrégés et n'ont pas pu être testés en cellule solaire. Nous nous sommes donc focalisés uniquement sur le mélange CH(41%)/MX(59%). Les performances photovoltaïques obtenues avec ce mélange sont présentées dans le tableau 4.4. Afin de pouvoir évaluer le mélange binaire, les cellules ont été comparées avec des cellules classiques faites au CB. On remarque que dans les mêmes conditions, le mélange CH(41%)/MX(59%) permet sans additif d'obtenir un PCE 1,8 fois supérieur à celui obtenu avec du CB. En effet, l'utilisation du mélange binaire permet d'obtenir à la fois un V_{oc} et un FF largement supérieurs, ce qui explique une telle amélioration des performances photovoltaïques.

	Cyclohexanone/m-Xylène		**Chlorobenzène**	
	Sans additif	**Avec 0,4% de DIO**	**Sans additif**	**Avec 0,4% de DIO**
J_{sc} (mA/cm^2)	**7,7 ± 0,3**	**10,4 ± 0,1**	**7,4 ± 0,2**	**11,3 ± 0,3**
V_{oc} (V)	**0,80 ± 0,01**	**0,73 ± 0,01**	**0,6 ± 0,1**	**0,76 ± 0,03**
FF (−)	**0,49 ± 0,01**	**0,62 ± 0,01**	**0,38 ± 0,04**	**0,56 ± 0,01**
PCE (%)	**3,1 ± 0,1**	**4,8 ± 0,1**	**1,7 ± 0,4**	**4,9 ± 0,3**

Tab. 4.4: Tableau répertoriant les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec une CA à base de P3HT : $PC_{61}BM$ ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: $PC_{61}BM$ déposée à la tournette sur 3 types d'interface.

Les courbes I(V) présentées en figure 4.36 montrent que les cellules fabriquées avec le mélange binaire ont des courants de fuite globalement inférieurs d'un ordre de grandeur par rapport à celles faites avec du CB. L'ajout de 0,4% v/v de DIO a alors été testé, nous constatons que les performances photovoltaïques s'améliorent à la fois dans le cas du CB et du CH(41%)/MX(59%). Les valeurs obtenues sont alors comparables dans les deux cas avec des PCE respectifs de 4,8% et de 4,9% pour les cellules faites avec le mélange binaire et celles faites avec le CB. Enfin, on remarque que l'ajout de DIO permet de diminuer, dans les deux cas, les courants de fuite au sein du dispositif. Ainsi, nous avons montré que le mélange CH(41%)/MX(59%)

est une bonne alternative pour la réalisation de cellules à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM en milieu industriel et permet d'obtenir sans ajout de DIO des efficacités supérieures à celles obtenues avec du CB.

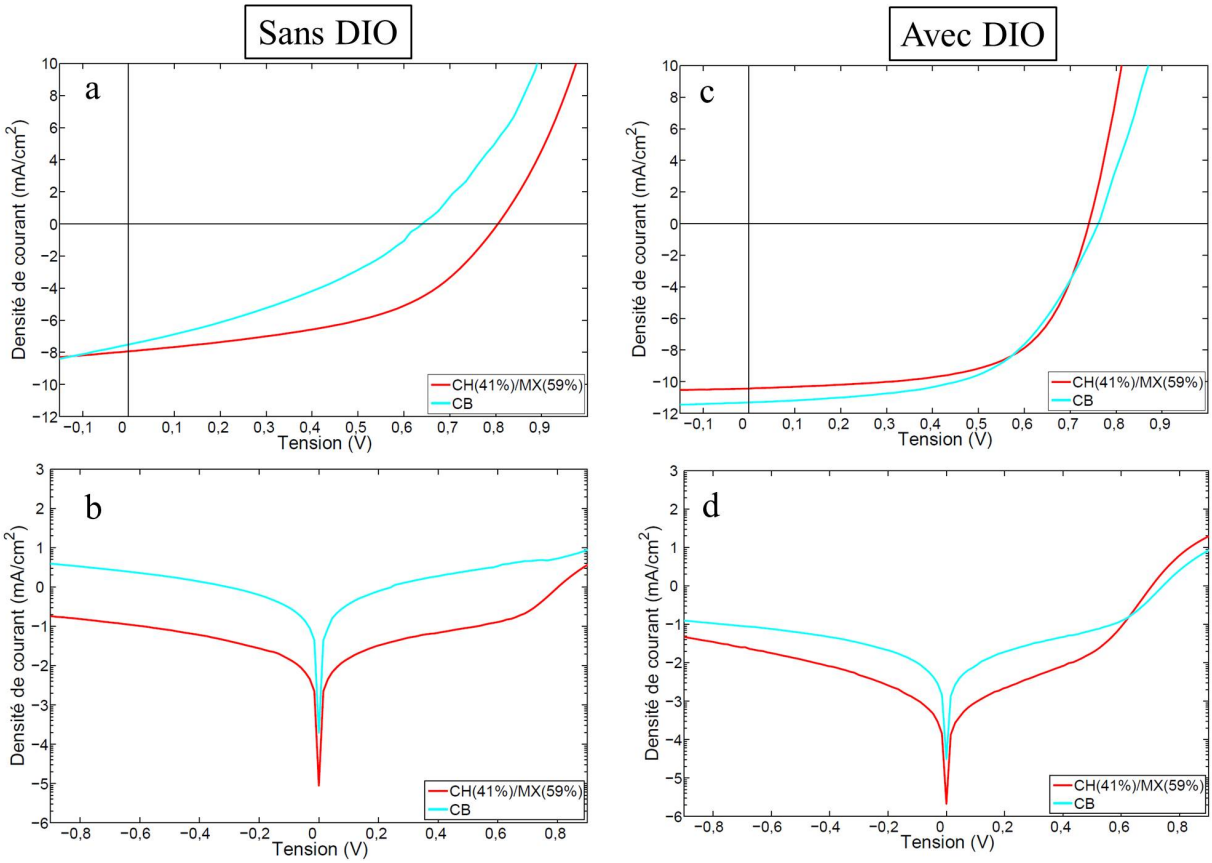


Fig. 4.36: Courbes I(V) à la lumière de cellules réalisées avec le mélange CH(41%)/MX(59%) et le CB sans DIO (a) et avec 0,4% v/v DIO (c). Courbes I(V) dans le noir de cellules réalisées avec le mélange CH(41%)/MX(59%) et le CB sans DIO (b) et avec 0,4% v/v DIO (d).

Afin de s'affranchir de tout solvant halogéné, le MNA identifié lors du chapitre 3 a été utilisé afin de remplacer le DIO. Des solutions de CA ont été préparées en ajoutant ce solvant dans une proportion variant de 0 à 1% v/v. Les résultats obtenus montrent que le MNA n'a pas un effet comparable à celui du DIO (Fig. 4.37). Il semble même que l'ajout de ce composé à la CA entraîne une plus grande disparité des résultats. Cet additif n'a donc pas été retenu pour la suite de ces travaux de thèse.

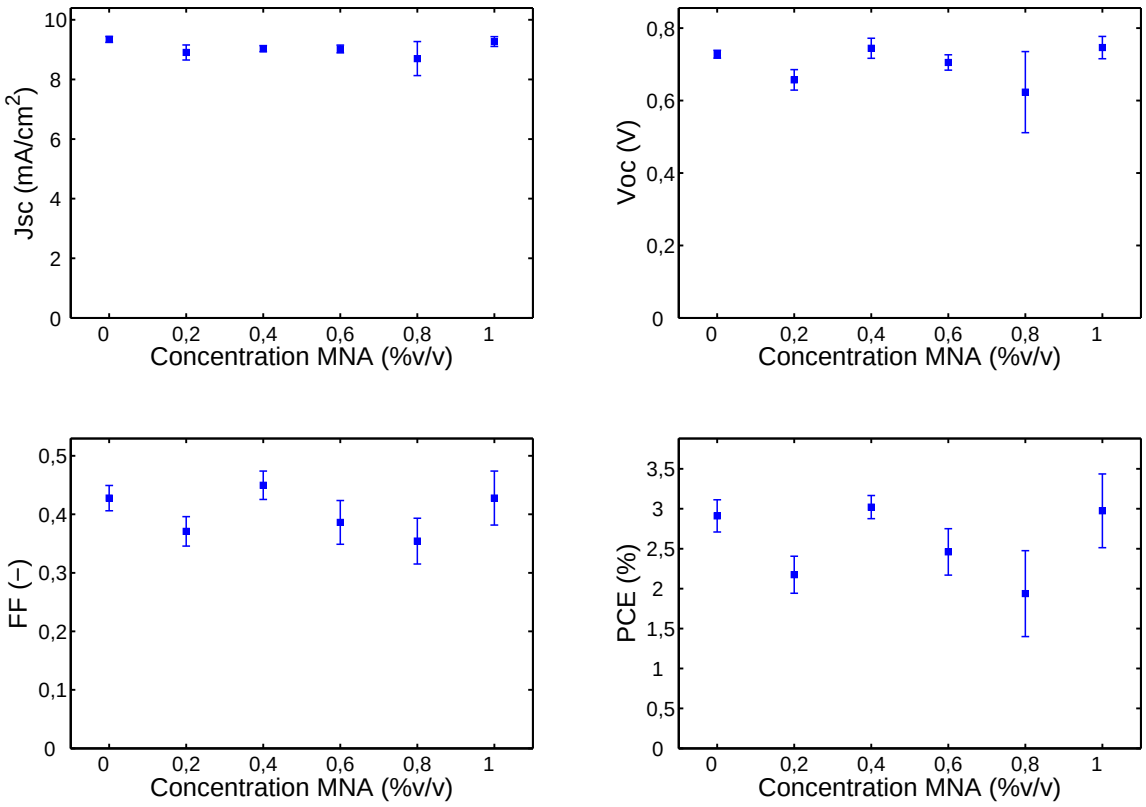


Fig. 4.37: Influence de l'ajout du MNA sur les performances photovoltaïques des cellules réalisées avec p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM.

4.5 Stabilité à l'air

Au niveau industriel, l'enduction des différentes couches composant une cellule solaire est réalisée à l'air. Dans cette section, nous nous proposons d'étudier l'influence d'un procédé de fabrication à l'air sur les performances d'une cellule à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM. Tous les résultats présentés dans cette section ont été obtenus en cellules inverses ayant une CTE à base de ZnO sol-gel ou en cellules directes avec une CTT de PEDOT : PSS. De plus, les cellules ont été fabriquées avec du CB, une concentration totale en matériaux actifs de 35 mg/ml et un ratio donneur : accepteur de 6 : 4.

4.5.1 Protocole utilisé

Afin d'évaluer l'effet de l'air sur la CA, nous avons mis en place un protocole qui a été utilisé pour chacun des différents tests présentés dans cette section (Fig. 4.38).

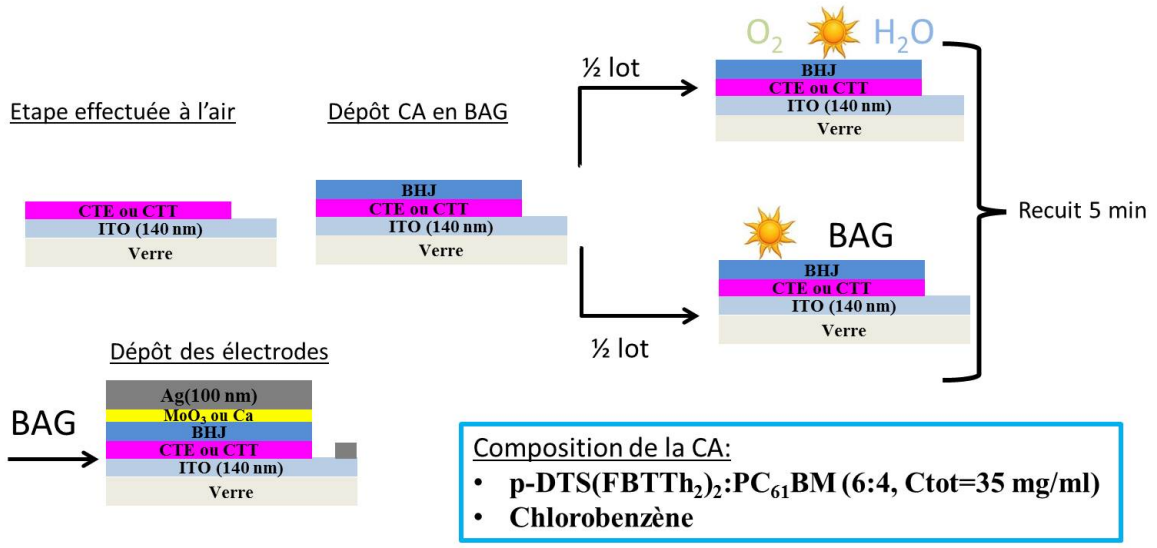


Fig. 4.38: Protocole mis en place pour étudier l'influence de la température et de la lumière sur la CA lorsque celle-ci est exposée à l'air.

Considérons un lot de 30 lames de verre recouvertes d'ITO composées chacune de 4 cellules. Toutes ces lames ont, dans un premier temps, été recouvertes avec un couche de ZnO sol-gel. A la suite de cette étape, elles sont toutes mises en boîte à gants (BAG), où la CA est alors déposée. A ce moment, le lot est séparé en deux. La moitié du lot reste en BAG. L'autre moitié est sortie de la BAG. Chaque lot va alors subir les mêmes traitements thermiques sous différentes longueurs d'onde d'illumination. A la fin de cette étape, le lot situé à l'extérieur de la BAG est alors rentré à nouveau. La CTT et l'électrode supérieure sont alors déposées sur toutes les lames avant de les caractériser selon le protocole classique.

4.5.2 Cellules inverses avec une couche active contenant 0,4% v/v de DIO

Lors d'un procédé industriel, la CA nécessite non seulement d'être déposée à l'air, mais aussi de subir un traitement thermique. En effet, cette étape est indispensable, car elle permet d'éliminer les solvants utilisés pour l'enduction. Afin d'évaluer le recuit à l'air de la CA, des cellules inverses ont été réalisées avec du CB contenant 0,4% de DIO (pour obtenir les performances optimales). Les cellules ont ensuite été recuites à différentes températures pendant 5 min à l'air ou en BAG (selon le lot), en veillant à respecter le protocole énoncé précédemment. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.39.

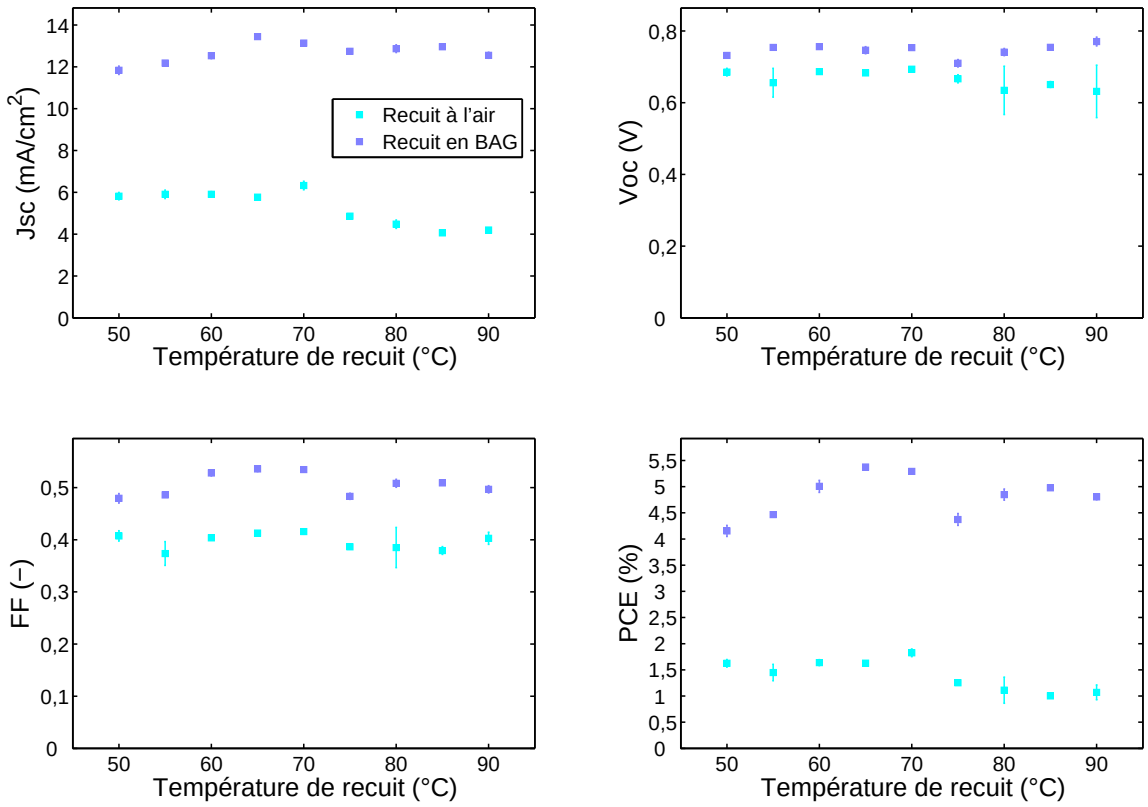


Fig. 4.39: Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% v/v de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■).

Les résultats montrent que les performances photovoltaïques chutent dramatiquement après un recuit de 5 min à l'air et ce quelque soit la température de recuit (50°C - 90°C). On observe que cette chute est principalement due à une baisse de J_{sc}.

4.5.3 Cellules inverses avec une couche active sans DIO

Le DIO étant connu pour ses effets néfastes sur stabilité de la CA, la même expérience a alors été réalisée mais sans ajouter 0,4% v/v de DIO. Les résultats sont présentés en figure 4.40.

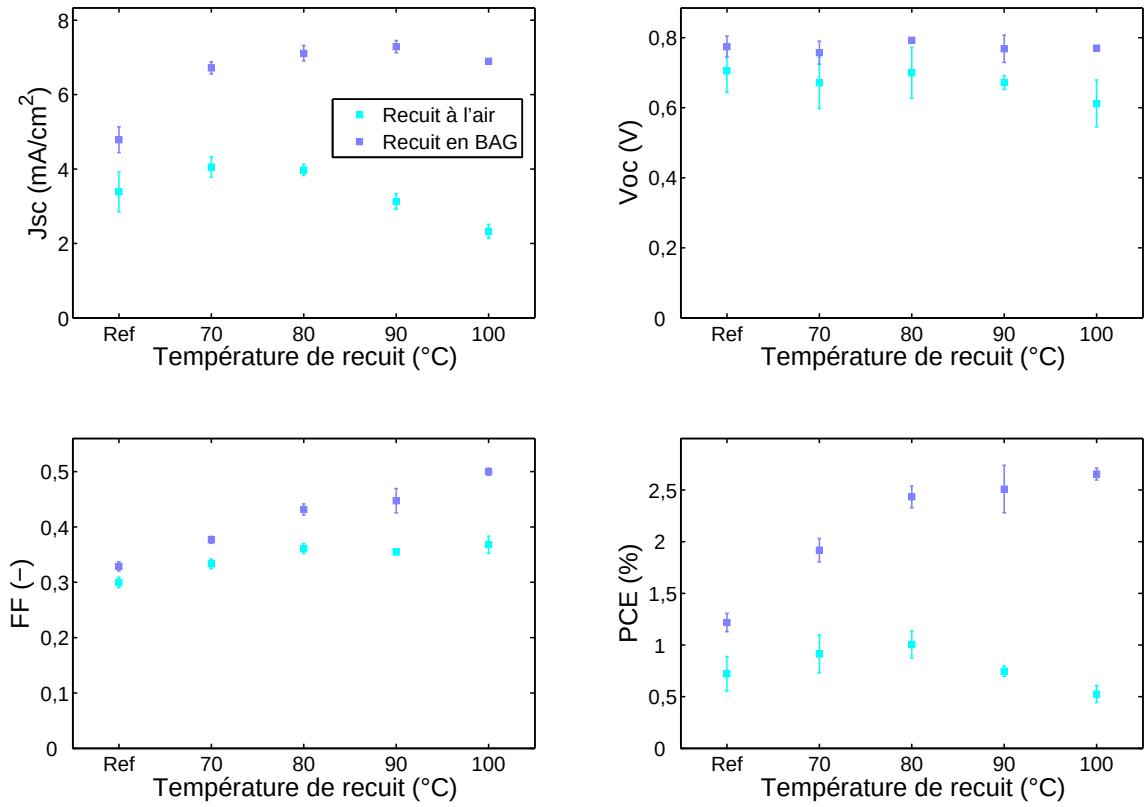


Fig. 4.40: Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB ne contenant pas de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■).

Les cellules recuites en BAG montrent une augmentation des performances photovoltaïques lié à une amélioration de la morphologie de la CA avec le traitement thermique. Cependant, les cellules recuites à l'air ne présentent pas cet effet, les rendements de conversion photovoltaïque mesurés sont tous situés autour de 1%. On peut donc conclure que le DIO n'est pas responsable de cette dégradation. Avec ou sans sa présence, la CA se dégrade à l'air.

4.5.4 Influence de la lumière

Afin de savoir si la cause de la dégradation était seulement due à de la thermo-oxydation, des cellules inverses ne contenant pas de DIO ont été à nouveau fabriquées puis selon le protocole, la moitié du lot a été recuit 5 min dans le noir à l'air et l'autre moitié 5 min en BAG. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.41.

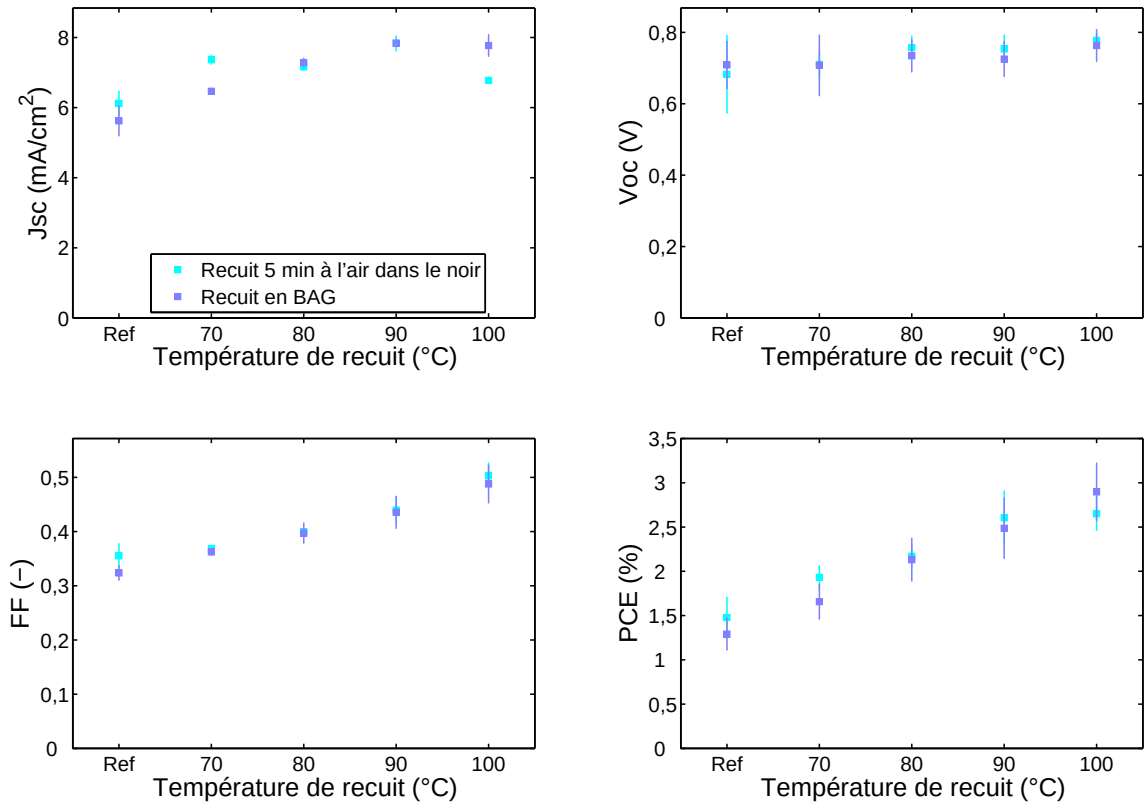


Fig. 4.41: Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB ne contenant pas de DIO puis recuites 5 min à l'air dans le noir (■) ou en BAG (■).

Les résultats montrent que les cellules recuites 5 min dans le noir ne se dégradent pas. On peut donc conclure que la dégradation n'est pas due à de la thermo-oxydation mais que nous sommes en présence d'une dégradation liée à un phénomène photo-oxydatif. Ainsi, en éliminant soit l'air, c'est-à-dire en travaillant sous atmosphère inerte, soit la lumière, c'est-à-dire en travaillant dans le noir, les cellules ne se dégradent pas.

4.5.5 Recuit thermique avec une couche de PEDOT : PSS

La réalisation de cellules dans le noir complet n'est pas envisageable au niveau industriel, nous avons donc essayé d'identifier le type de longueur d'onde pouvant générer la dégradation. Travaillant en structure inverse avec une couche de ZnO, nous avons émis l'hypothèse que les rayonnements responsables de la dégradation pouvaient être les UV. En effet, les oxydes métalliques sont connus et utilisés pour catalyser la photo-dégradation UV de polluants organiques contenus dans l'air et dans l'eau[236, 237, 238, 239, 240]. Pour cette raison, nous avons réalisé des cel-

lules directes avec du PEDOT : PSS. Suivant le protocole énoncé en début de cette section, La moitié du lot de cellules a été recuite 5 min à l'air sans prendre la précaution de se mettre dans le noir et l'autre moitié en BAG. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.42.

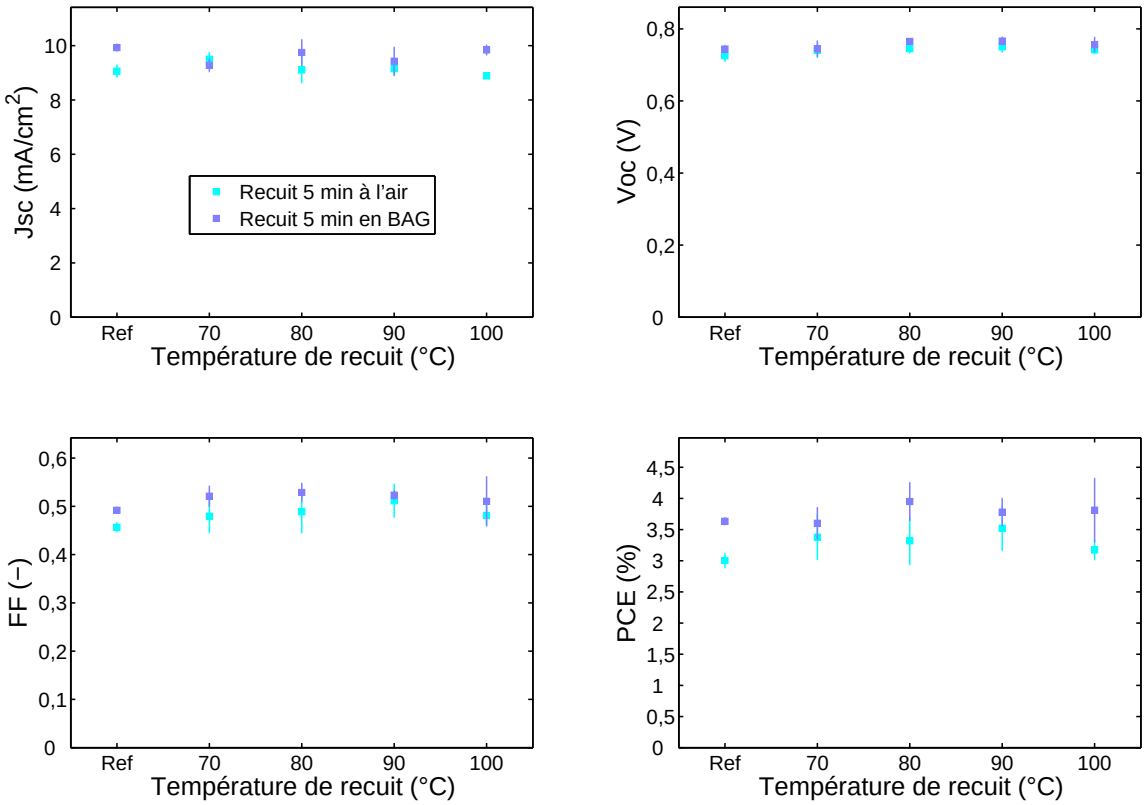


Fig. 4.42: Performances photovoltaïques de cellules directes obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■).

Les résultats montrent que lorsque la CA est déposée sur une couche de PEDOT : PSS puis recuite à l'air, les performances photovoltaïques obtenues sont faiblement impactées. Ceci confirme que la dégradation des performances photovoltaïques est due à un effet conjoint de la couche de ZnO, de la lumière et de la présence de l'oxygène.

4.5.6 Recuit thermique avec un filtre UV

Des cellules inverses ont alors été fabriquées puis le protocole de recuit a de nouveau été appliqué. Cependant, le recuit du lot à l'air a été fait avec le filtre UV utilisé par ARMOR pour encapsuler les cellules. Le spectre de transmittance de ce filtre est présenté en figure 4.43.

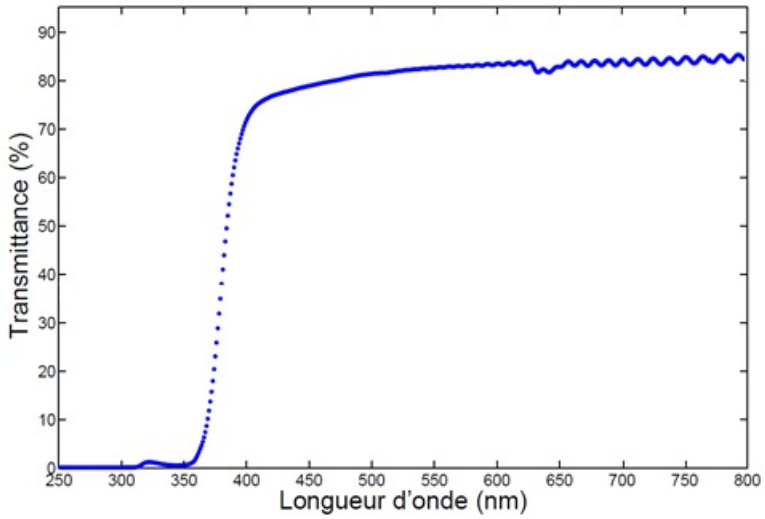


Fig. 4.43: Spectre de transmittance du filtre UV utilisé pour protéger les cellules lors du recuit à l'air.

On remarque que toutes les longueurs d'onde situées en dessous de 350 nm sont coupées. L'utilisation de ce filtre pour protéger les cellules lors du recuit à l'air, a conduit aux résultats présentés en figure 4.44.

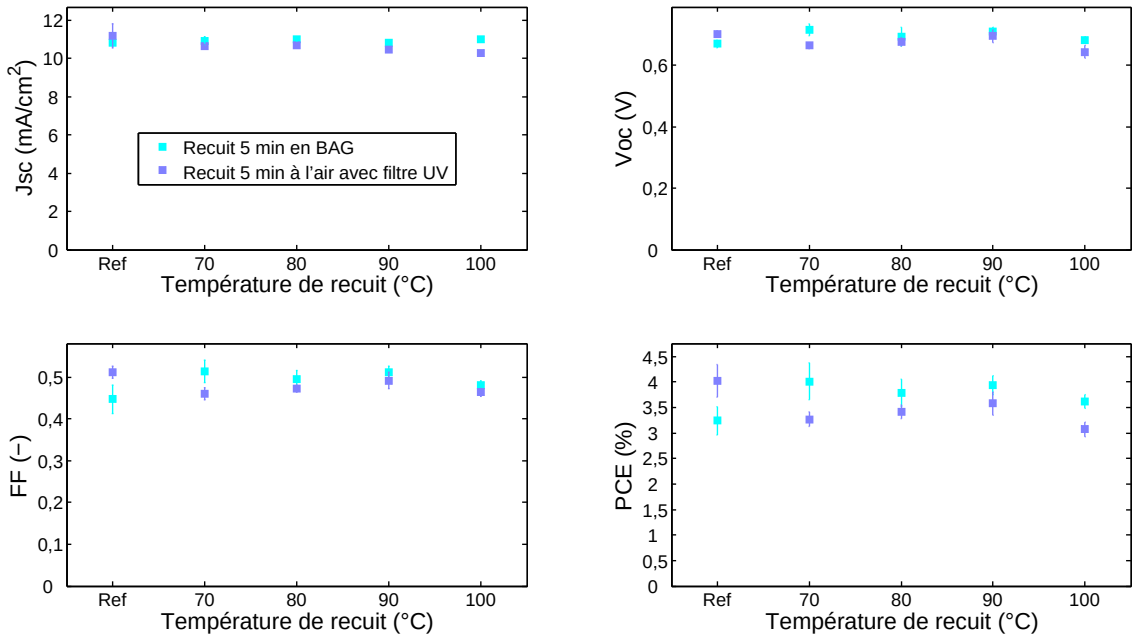


Fig. 4.44: Performances photovoltaïques de cellules inverses obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air avec un filtre UV (■) ou en BAG (■).

Au regard des performances photovoltaïques obtenues, nous pouvons affirmer que la composante UV de la lumière naturelle est responsable de la dégradation de la CA. Cependant, comme nous l'avons montré précédemment, celle-ci est due à l'oxygène et à la présence de ZnO. L'utilisation de la molécule au niveau industriel peut tout de même être envisagée avec l'utilisation d'une lumière inactinique ou avec une lumière générée par une diode électroluminescente (LED) sans UV.

4.5.7 Recuit thermique avec une lumière bleue

Afin de confirmer la responsabilité des UV, nous avons utilisé une LED bleue possédant un maximum d'émission à 421 nm pour travailler. Des cellules inverses ont été réalisées puis recuites à l'air sous cet éclairage. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.45.

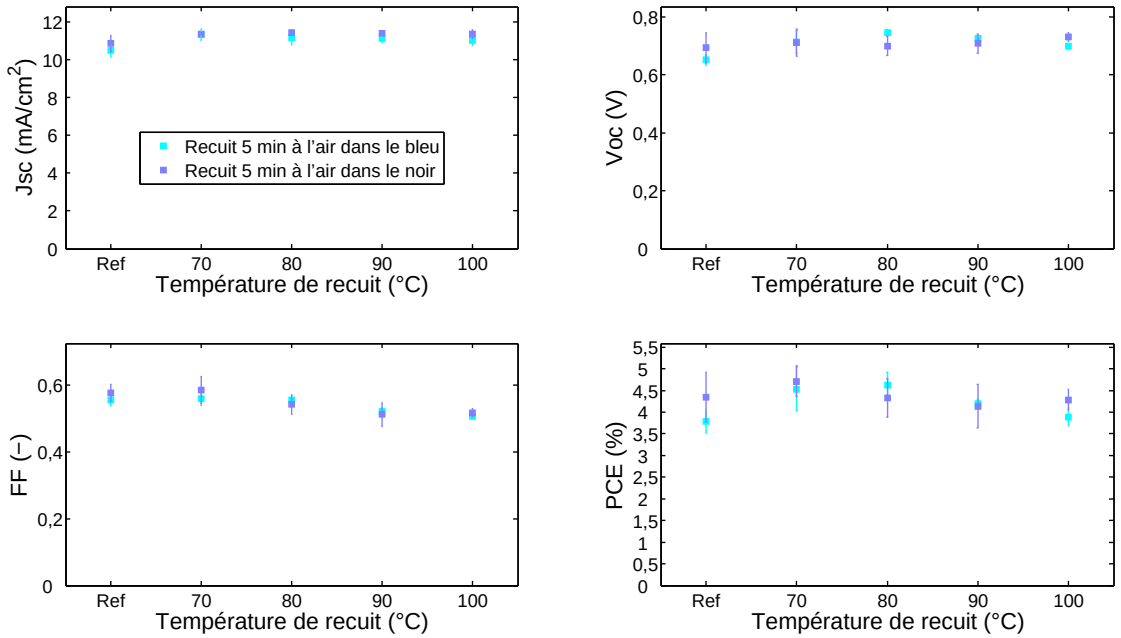


Fig. 4.45: Performances photovoltaïques de cellules inverses obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air sous lumière bleue (λ = 421 nm) (■) ou en BAG (■).

Les résultats obtenus montrent effectivement qu'un type d'éclairage ne contenant pas d'UV permet de recuire la CA à l'air sans la dégrader. Ce type d'éclairage sera utilisé pour la réalisation de cellules solaires à l'aide d'un procédé d'enduction à racle. Des mesures avec la

spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) ont été réalisées sur les différents films. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à détecter les modifications chimiques engendrées par la photo-oxydation à l'interface. En revanche, ce phénomène a déjà été observé par Yamane *et al.*[241]. En effet, ils ont récemment publié des travaux portant sur la molécule étudiée, associée à du $PC_{61}BM$. Ils ont montré la rapide dégradation de cette dernière à l'air et à la lumière. Ils affirment que cette dégradation est corrélée à la cristallinité du film. En effet, ils démontrent que moins le film est cristallin, plus la CA se dégrade rapidement.

4.6 Vieillissement sous atmosphère inerte

Avant de réaliser des cellules grandes surfaces, des vieillissements en thermique et sous illumination de la CA ont été réalisés sous atmosphère inerte. L'idée est d'étudier la stabilité des cellules lorsque ces dernières sont soumises à une température de 85°C ou un rayonnement de 100 mw/cm^2 (AM 1.5 G). Ces deux études ont été menées en suivant les protocole ISOS-D-2 High Temp. et ISOS-L-1 Laboratory établis à la suite des 3 premières années du sommet international sur la stabilité du photovoltaïque organique[201].

4.6.1 Vieillissement thermique

Des demi-cellules inverses, c'est-à-dire sans l'électrode supérieure ont été soumises à une température de 85°C jusqu'à 600 heures. Ceci a été réalisé avec 3 types de CA, des CA ne contenant pas de PS, des CA contenant 5% de LMPS, et enfin des CA contenant 5% de HMPS. Pour chaque type de CA, 2 lames qui comporteront 4 futures électrodes supérieures chacune, ont été vieillies. Ce qui permet de réaliser une statistique raisonnable sur 8 cellules. Les performances photovoltaïques des cellules fabriquées avec chaque type de CA sont présentées en figure 4.46. On remarque qu'une chute rapide des performances a lieu au cours des 50 premières heures puis au-delà, une stabilisation est observée. De plus, la chute apparaît légèrement plus importante lorsque du PS se trouve au sein de la CA. Il semble également que plus la masse molaire du PS est grande plus les performances chutent. Enfin, la perte de PCE est essentiellement liée à une décroissance du FF.

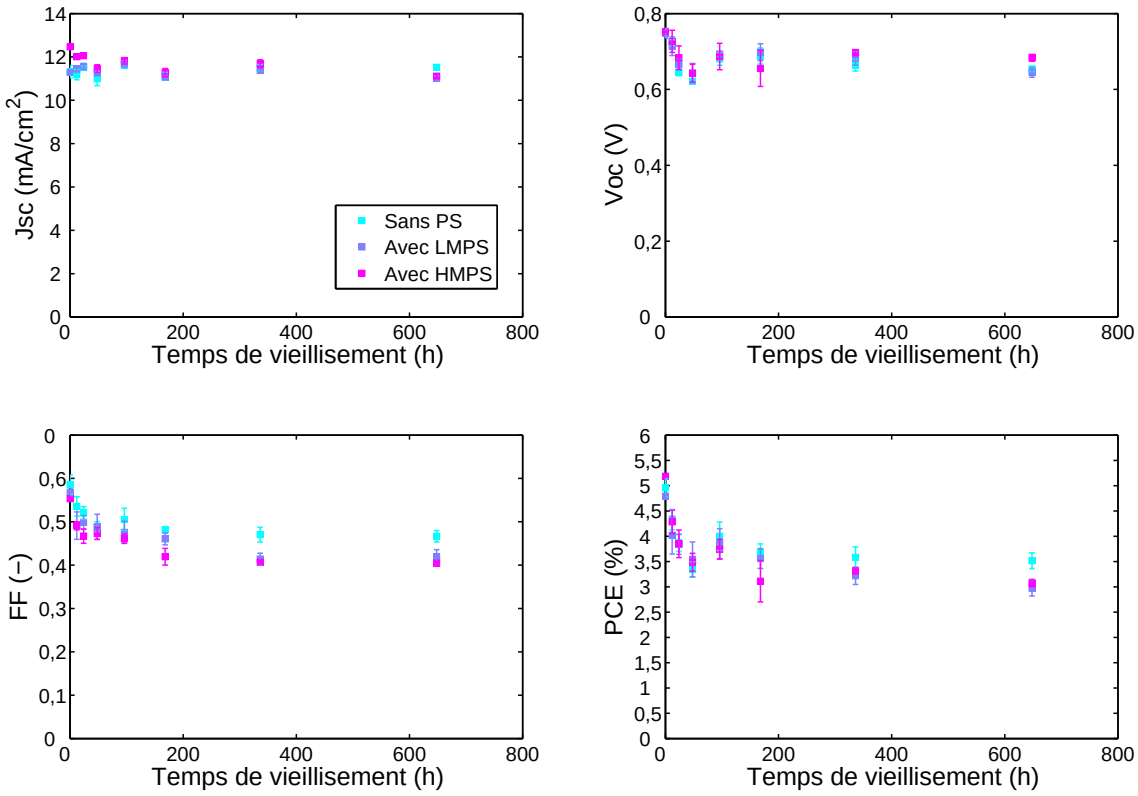


Fig. 4.46: Performances photovoltaïques obtenues après vieillissement thermique (à 85°C) sous atmosphère inerte de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM contenant 0% de PS (■), 5% de LMPS (■), 5% de HMPS (■).

Les courbes I(V) (Fig. 4.47.a, b et c) ainsi que les spectres UV-visibles (Fig. 4.47.a, b et c) ont été tracés pour chaque type de CA après différents temps de vieillissement thermique. Les courbes I(V) montrent le début de courbe en S (S-shape)[242] qui s'accentue lorsque la CA contient du PS. De plus, il semble que cet effet soit d'autant plus prononcé lorsque la masse molaire du PS augmente.

Les spectres UV-visibles montrent que le pic représentatif des agrégats de type J est moins intense lorsque la CA contient du PS. Ce pic diminue aussi quand la masse molaire du PS augmente. L'ajout de polystyrène semble donc bloquer l'agrégation de type J et favoriser celle de type H. Ceci est confirmé par le calcul du ratio H/J (Fig. 4.48).

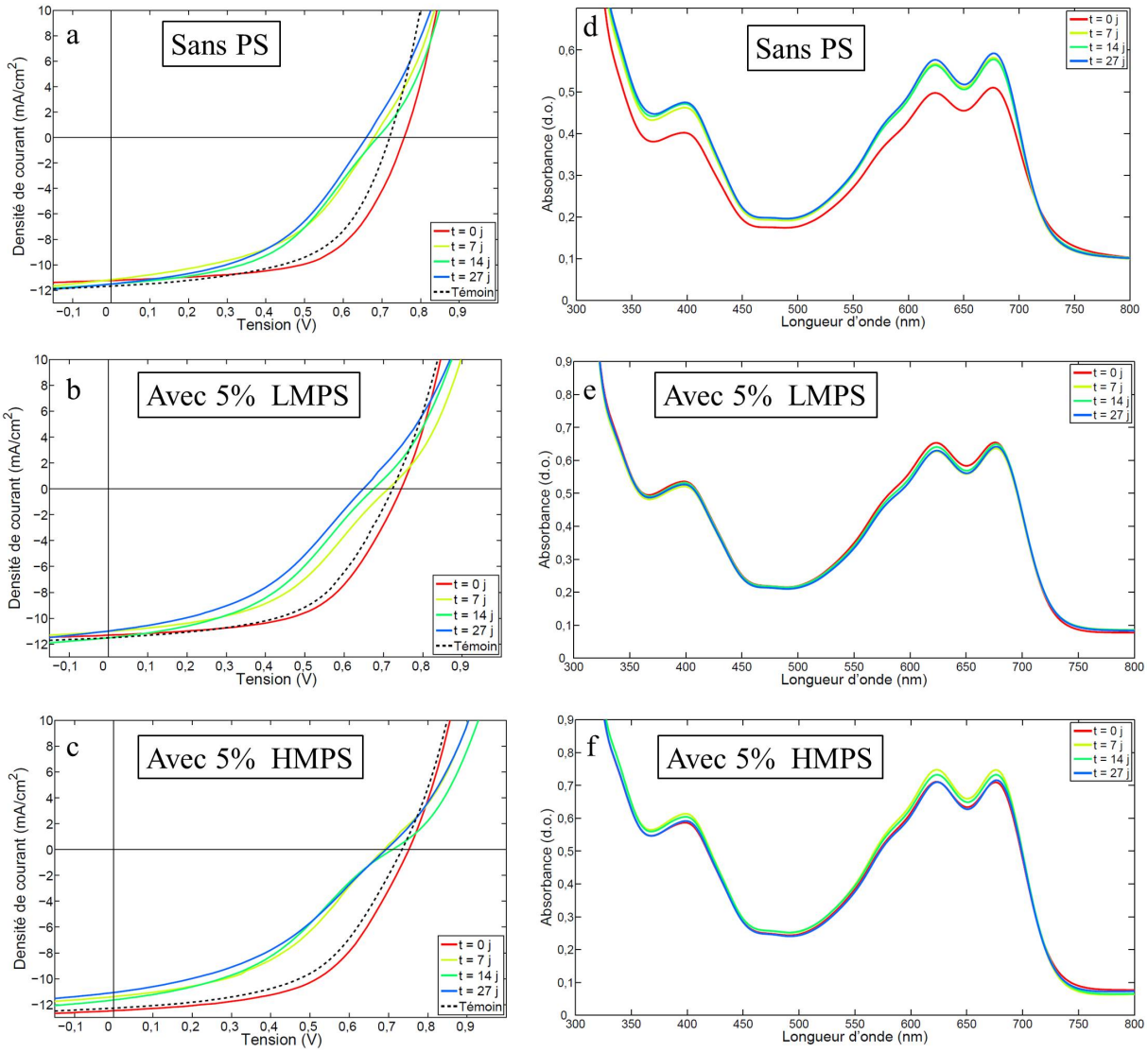


Fig. 4.47: Courbes I(V) et spectres UV-visibles de cellules solaires dont la CA a été vieillie thermiquement (à 85°C) sous atmosphère inerte. a. Courbes I(V) d'une cellule contenant 0% de PS, b. Courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de LMPS, courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de HMPS. d. Spectres I(V) d'une CA contenant 0% de PS, e. Spectres I(V) d'une CA contenant 5% de LMPS, e. Spectres I(V) d'une CA contenant 5% de HMPS.

En effet, le ratio H/J est plus faible dans le cas d'une cellule ne contenant pas de PS et augmente peu à peu lorsque cette dernière en contient. De plus, on remarque que le recuit thermique fait baisser ce ratio, ce qui signifie que le recuit permet de favoriser l'accroissement des agrégats J. Cependant, cela n'explique pas l'apparition de la courbe en S. Des images AFM de la CA avant vieillissement thermique (t = 0 j) et après 27 jours de vieillissement sont présentées en figure 4.49 afin de détecter d'éventuelles modifications de la morphologie de la CA.

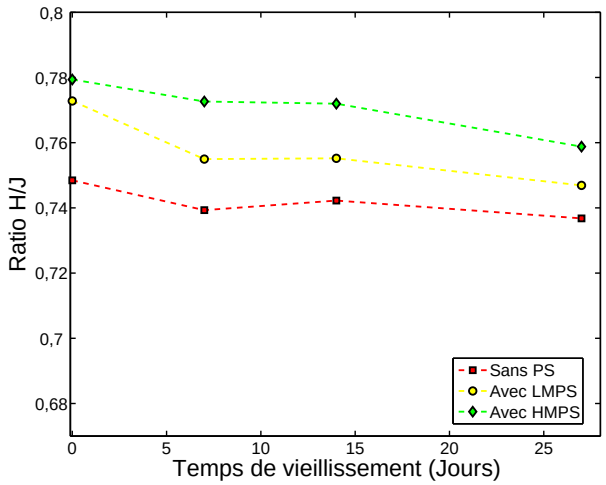


Fig. 4.48: Ratio H/J de CA obtenues avec 0% de PS, 5% de LMPS et 5% de HMPS en fonction du temps de vieillissement thermique à 85°C.

On remarque que lorsque la CA ne contient pas de PS, il y a très peu de différences sans traitement thermique et après 27 jours de traitement thermique. En revanche, plus la masse molaire du PS est grande plus des différences sont observées avant et après traitement thermique. De petits agrégats se forment à la surface. Ces agrégats paraissent d'autant plus gros que la masse molaire du PS est grande.

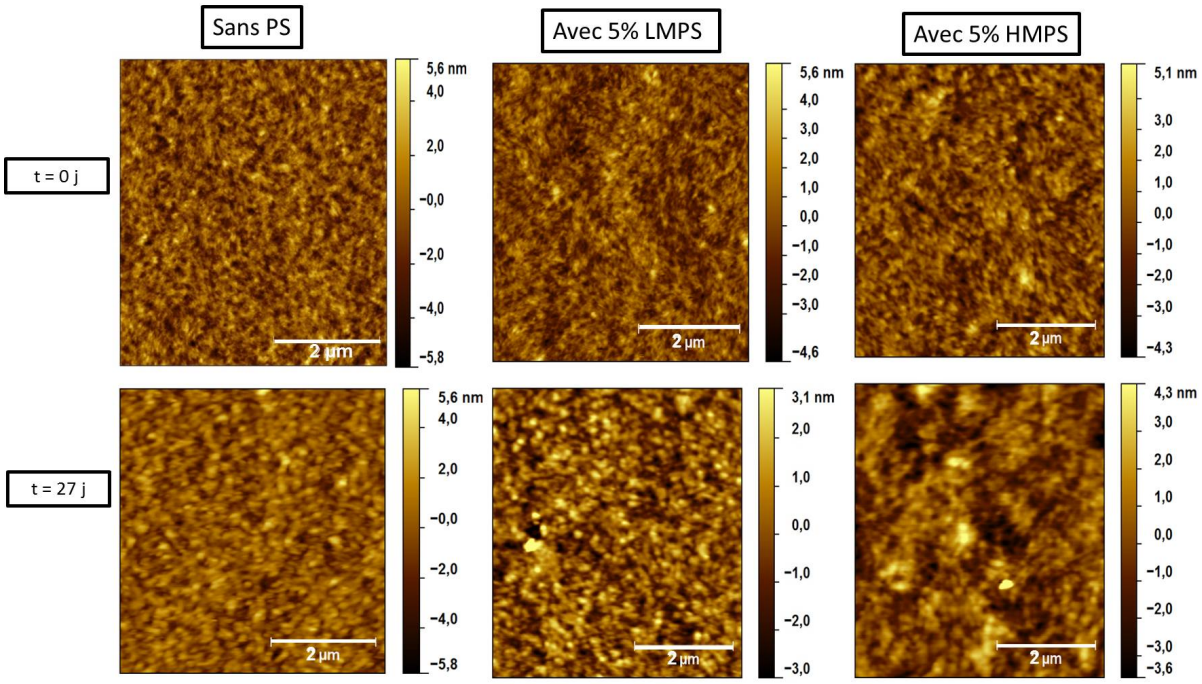


Fig. 4.49: Images AFM topographiques de CA obtenues avec 0% de PS, 5% de LMPS et 5% de HMPS sans vieillissement thermique à 85°C (t = 0 j) et après 27 jours (t = 27 j).

Des expériences complémentaires en conductive AFM (C-AFM) ou en sonde de Kelvin AFM (KP-AFM) doivent être réalisées afin d'identifier la nature de ces agrégats en surface. La présence d'une plus forte proportion de PS expliquerait le début de formation du S-shape.

4.6.2 Vieillissement sous illumination (100 mW/cm^2, AM 1.5 G)

La stabilité des cellules à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM a aussi été étudiée sous illumination. Les cellules ont été éclairées sous 100 mW/cm^2 avec un spectre AM 1.5 G pendant 7 heures. L'expérience a été réalisée sous atmosphère inerte pour des cellules contenant 0% de PS, 5% de LMPS et 5% de HMPS. Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.50.

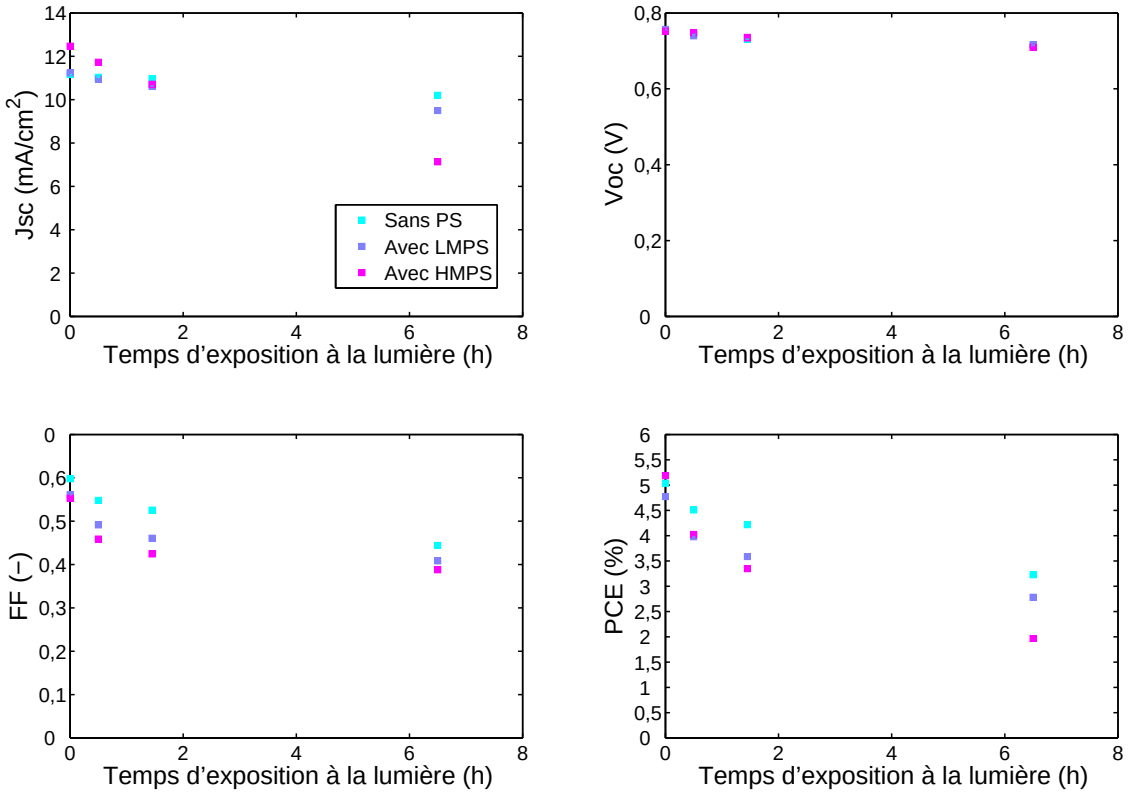


Fig. 4.50: Performances photovoltaïques obtenues après vieillissement sous 100 mw/cm^2 avec un spectre AM 1.5 G en BAG de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM contenant 0% de PS (■), 5% de LMPS (■), 5% de HMPS (■).

On remarque que toutes les cellules subissent un important burn-in[243]. Au cours des deux premières heures, la chute des performances est forte puis tend à se stabiliser. Cependant, la perte de *PCE* observée est plus faible dans le cas des cellules réalisées sans PS. En effet, on observe une chute du *PCE* de 32% sans PS, de 42% avec du LMPS et de 62% avec du HMPS.

Les paramètre impactés les plus lourdement sont dans tous les cas le J_{sc} et le FF. Les courbes I(V) pour chaque type de CA ne montrent pas de S-shape, ce qui suggère que le phénomène de dégradation est bien différent de celui observé lors du vieillissement thermique. Ce type d'étude est très préliminaire et, afin de comprendre le type de dégradation mis en jeu, des travaux complémentaires doivent être réalisés.

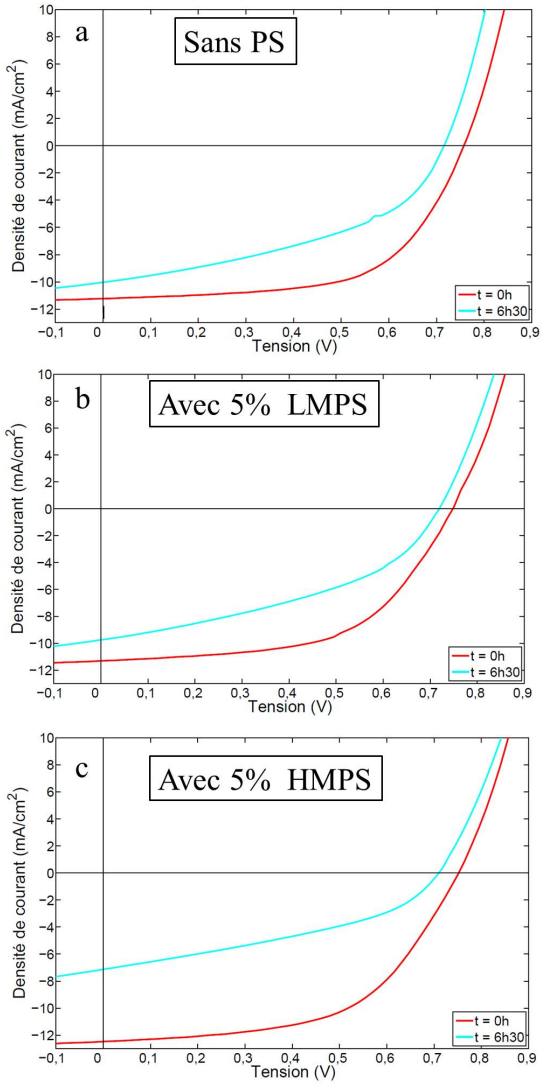


Fig. 4.51: Courbes I(V) de cellules solaires dont la CA a été vieillie sous 1 sun en BAG. a. Courbes I(V) d'une cellule contenant 0% de PS, b. Courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de LMPS, courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de HMPS.

4.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'épaisseur de la CA et le ratio donneur : accepteur sont deux paramètres clés pour produire des cellules performantes. En effet, ils jouent un rôle

important sur la croissance des agrégats de type H et J. Plus la molécule est pure, plus les agrégats de type J se forment et plus le film est cristallin. Cependant, nous avons montré qu'il ne suffit pas d'avoir un ratio H/J le plus faible pour avoir des performances optimales. L'idéal est d'avoir un ratio H/J situé vers 0,67, une épaisseur de 110 nm et un ratio donneur : accepteur de 6 : 4. Il existe tout de même un deuxième optimum correspondant à une épaisseur de CA de 200 nm qu'il sera peut-être intéressant d'exploiter avec le procédé d'enduction à racle.

De plus, nous avons aussi montré que la CA est très sensible à l'interface de dépôt. En effet une interface relativement rugueuse, telle que celle générée par la CTE de ZnO NPs, entraîne la formation de points de démouillage au niveau de la CA. Ces points de démouillage sont largement réduits lorsque l'interface est du type ZnO sol-gel ou PEDOT : PSS. Les points de démouillage causent d'importants courants de fuite au sein du dispositif photovoltaïque. Ceci conduit à une chute drastique des performances. Il est cependant possible de pallier à ce problème en donnant un comportement polymérique à la CA. Pour cela, il est possible d'ajouter un polymère inerte viscosifiant tel que le PS. Il a été montré qu'il était possible d'ajouter jusqu'à 10% de PS par rapport à la masse totale des matériaux actifs sans impacter de manière significative les performances photovoltaïques.

De plus, la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM s'est avérée particulièrement sensible à l'air et à la lumière. Un simple recuit de 5 min à 50°C entraîne une chute des performances moyennes initialement de 5% à 1%. Nous avons pu identifier que la cause de cette dégradation était liée à la combinaison de l'air, des UV et du ZnO. Ainsi, aucune dégradation n'est observée lorsqu'on travaille dans le noir ou sous une lumière de type LED bleue (λ = 421 nm). Ce résultat pourra également être utilisé pour réaliser des cellules avec un procédé d'enduction à racle à l'air.

Enfin, des résultats préliminaires de vieillissement thermique et sous illumination de la CA ont également été réalisés sous atmosphère inerte. Ces premiers résultats ont montré que le PS semble accélérer ces deux types de dégradation mais par des mécanismes différents.

5. LES DIFFÉRENTES OPTIMISATIONS DANS LE BUT DE RÉALISER DES CELLULES PAR ENDUCTION À RACLE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de réaliser des cellules de plus grande surface (30 mm^2) à l'aide d'un procédé d'enduction à racle. En effet, cette technique de dépôt se rapproche le plus de la technique utilisée par ARMOR au niveau industriel, ce qui la rend intéressante pour une étape pré-industrielle. En accord avec un développement industriel, les cellules ont été réalisées en structure inverse. De plus, il a été montré dans le chapitre précédent (Chap. 4) que la rugosité de la couche de ZnO est critique. Pour cette raison, la solution de ZnO NPs développée par ARMOR n'a pas été considérée pour la fabrication des cellules inverses. En revanche, celle développée pour le procédé à la tournette et présentée dans le chapitre précédent a (Chap. 4), dans un premier temps, été adaptée pour le procédé d'enduction à racle. Une fois cette étape validée, des cellules ont été réalisées à l'air. Le CB a d'abord été utilisé pour la réalisation de premières cellules puis les différents mélanges binaires déterminés avec la méthode de Hansen (voir Chapitre 3) ont été testés. Enfin, le meilleur mélange binaire a été retenu pour étudier l'influence du pourcentage de DIO au sein de la CA.

5.1 Formulation d'un ZnO sol-gel pour l'enduction à racle

Dans le chapitre précédent une solution de ZnO sol-gel a été formulée de manière à pouvoir être utilisée en suivant les pré-requis imposés par ARMOR en termes de température et de temps de recuit. Ainsi, un ZnO sol-gel a été développé de manière à ne nécessiter qu'1 min de recuit à 140°C pour être fonctionnel. De plus, l'activation à la lumière de la couche de ZnO produite est instantanée (inférieure à 1 s). Cependant, la solution de ZnO sol-gel a été faite avec de l'éthanol présentant une viscosité faible à température ambiante (0,93 mPa.s) (Tab. 5.1). Afin de réaliser des films par enduction à racle, il a été déterminé par ARMOR qu'il était préférable d'avoir une viscosité approchant les 3 mPa.s. Au niveau du procédé industriel, il est possible de refroidir la solution avant de la déposer. Cependant, même à 13°C la viscosité de la solution d'éthanol est trop faible, ne dépassant pas les 1,5 mPa.s (Tab. 5.1). La même formulation a alors été faite

dans le butanol. En effet, le fait de changer de solvant permet de multiplier la viscosité par 3 et ainsi d'obtenir une viscosité dépassant les 3 mPa.s à 13°C.

Solvant	Viscosité dynamique (mPa.s)	
	à 13°C	à 23°C
Ethanol	1,16	0,93
Butanol	3,52	2,56

Tab. 5.1: Viscosités dynamiques extraites à 1000 s^{-1} des solutions de ZnO sol-gel faites avec de l'éthanol et du butanol.

Pour rappel, la formulation de ZnO sol-gel présentée dans le chapitre précédent était agitée 48 heures à température ambiante avant d'être utilisée. Nous appelons cela le temps de maturation de la solution. D'un point de vue industriel, il est important de connaître l'effet de ce temps de maturation sur la qualité du film de CTE produit par la suite. De plus, il serait intéressant de pouvoir le réduire. Deux solutions de ZnO sol-gel ont donc été préparées, une à base d'éthanol et une autre à base de butanol. Chaque solution a ensuite été utilisée après différents temps de maturation pour faire des cellules inverses. Les tests ont été réalisés à la tournette. Les résultats sont présentés en figure 5.1.

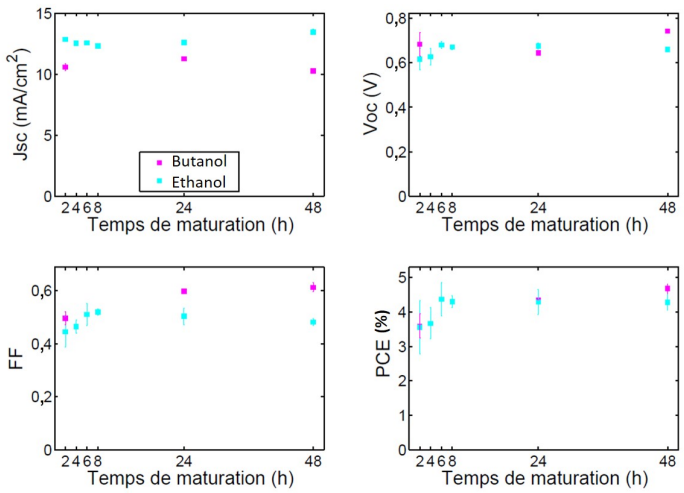


Fig. 5.1: Performances photovoltaïques de cellules inverses à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM (ratio 6 : 4, concentration totale de 35 mg/ml) réalisées avec une CTE de ZnO sol-gel préparée avec du butanol (■) ou de l'éthanol (■) en fonction du temps de maturation de la solution.

Tout d'abord, on note que le fait d'utiliser du butanol pour la formulation du ZnO sol-gel entraîne une légère baisse du J_{sc} de quelques milliampères. Parallèlement, le FF s'améliore légèrement ce qui n'induit pas de changement notable au niveau du PCE. Les efficacités obtenues

avec les deux formulations sont semblables. De plus, les courbes montrent que le *PCE* atteint son maximum après 6 heures de temps de maturation puis se stabilise. Le temps de maturation peut donc être réduit à 6 heures.

De plus, le ZnO est connu pour s'activer à l'aide des UV[35, 244, 245, 246, 247, 248]. Or, le film utilisé pour l'encapsulation de cellules solaires par ARMOR, absorbe les rayonnements situés en dessous de 350 nm ce qui correspond à une grande partie des UV (Fig. 5.4).

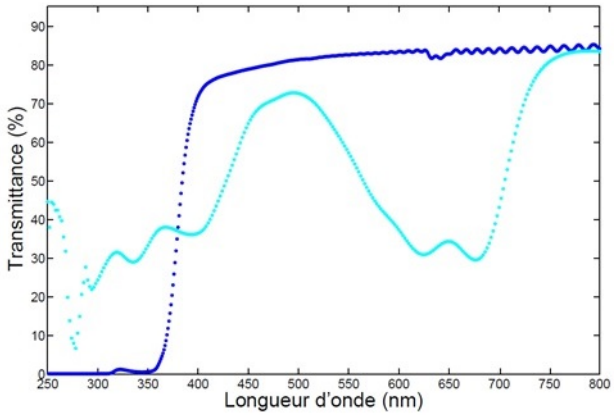


Fig. 5.2: Spectre en transmittance du filtre UV utilisé pour l'encapsulation des cellules réalisées par ARMOR (•) et de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM (ratio 6 : 4, concentration totale de 35 mg/ml) (•).

Des cellules inverses ont donc été réalisées avec chaque formulation puis caractérisées avec le filtre UV (Fig.5.3 et 5.4).

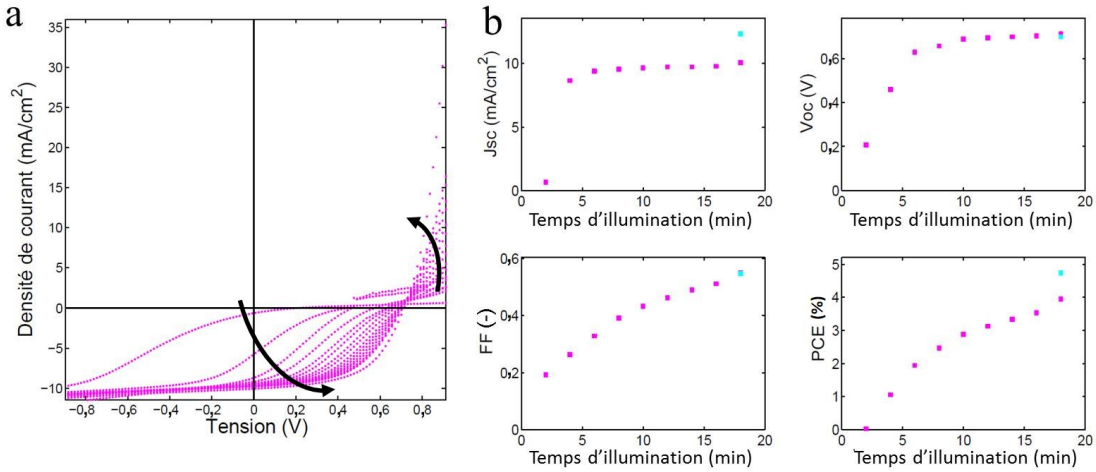


Fig. 5.3: Activation à la lumière des cellules solaires inverses réalisées avec une CTE de ZnO so-gel à base d'éthanol. a. Courbes I(V) des cellules solaires obtenues toutes les deux minutes avec le filtre UV utilisé pour l'encapsulation. b. Performances photovoltaïques en fonction du temps d'illumination avec le filtre UV (■) et sans le filtre UV (■).

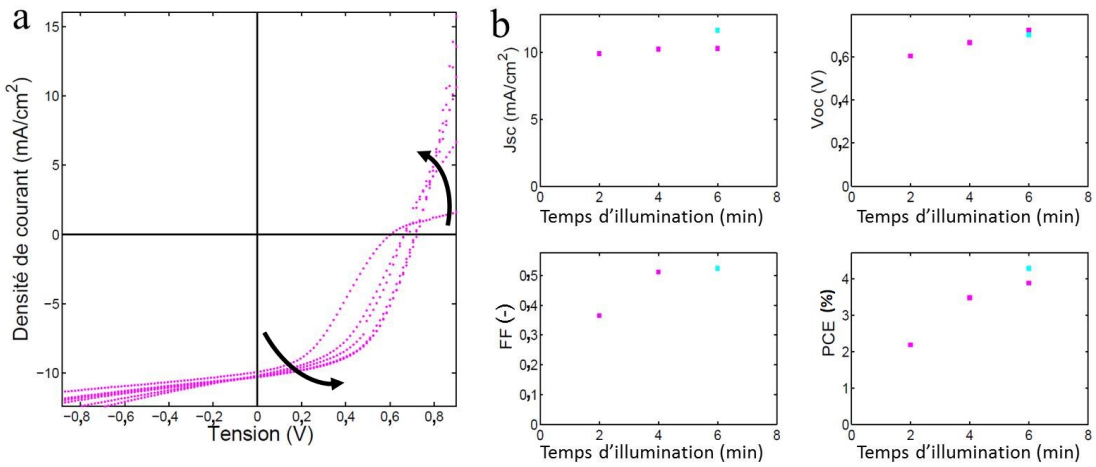


Fig. 5.4: Activation à la lumière des cellules solaires inverses réalisées avec une CTE de ZnO so-gel à base de butanol. a. Courbes I(V) des cellules obtenues toutes les deux minutes avec le filtre UV utilisé pour l'encapsulation. b. Performances photovoltaïques en fonction du temps d'illumination avec le filtre UV (■) et sans le filtre UV (■).

Les cellules dont la couche de ZnO sol-gel a été faite à partir d'une solution de butanol nécessitent un temps d'éclairement plus faible que celles faites avec un sol-gel à base d'éthanol. Ainsi, les cellules ayant un ZnO sol-gel à base d'éthanol s'activent complètement au bout de 18 minutes alors que celles faites avec un ZnO sol-gel à base de butanol s'activent complètement en seulement 6 minutes. L'activation dans le cas du ZnO est généralement due à la présence d'oxygène moléculaire (O_2) absorbé à la surface du ZnO[248, 246, 247, 244, 245]. Le fait que le temps d'activation soit plus court nous laisse penser que la quantité d'O_2 est plus faible dans ce cas là. Ces travaux ont permis de valider l'utilisation de la solution de ZnO sol-gel à base de butanol pour son emploi avec un procédé d'enduction à racle.

5.2 Réalisation de cellules à l'aide d'un procédé d'enduction à racle

Dans cette section, nous avons caractérisé les différentes formulations de CA et mis en place une méthode pour mesurer l'épaisseur de la CA. Des cellules inverses ont ensuite été réalisées avec du CB et les mélanges binaires déterminés en chapitre 3. Les cellules ont été fabriquées en inverse avec une CTE de ZnO sol-gel à base de butanol. Seules la CTE et la CA ont été déposées avec le procédé d'enduction à racle. La CTT et l'électrode supérieure ont été déposées par évaporation thermique sous vide.

5.2.1 Caractérisation des formulations

Dans un premier temps, l'évolution des propriétés rhéologiques et tensiométriques ont été étudiées. En effet, la viscosité et la tension de surface de la solution de CA sont des paramètres importants pour réaliser des dépôts de qualité. Si l'on travaille avec une solution de CA de type polymère donneur : $PC_{61}BM$, alors il est possible de régler la viscosité d'une solution en modifiant la concentration totale de la solution. Dans ces travaux de thèse, la solution de CA est composée uniquement de petites molécules (p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$). Afin de savoir si la concentration de la petite molécule donneuse influe sur la viscosité de la solution comme c'est le cas pour les polymères, la viscosité de la solution de CA a été mesurée pour différentes concentrations totales de matériaux actifs (Fig. 5.5.a). La tension de surface joue également un rôle important pour l'enduction de la CA car elle joue sur la mouillabilité de la solution. Pour cette raison, l'influence de la concentration totale de la CA sur la tension de surface a aussi été évaluée (Fig. 5.5.b).

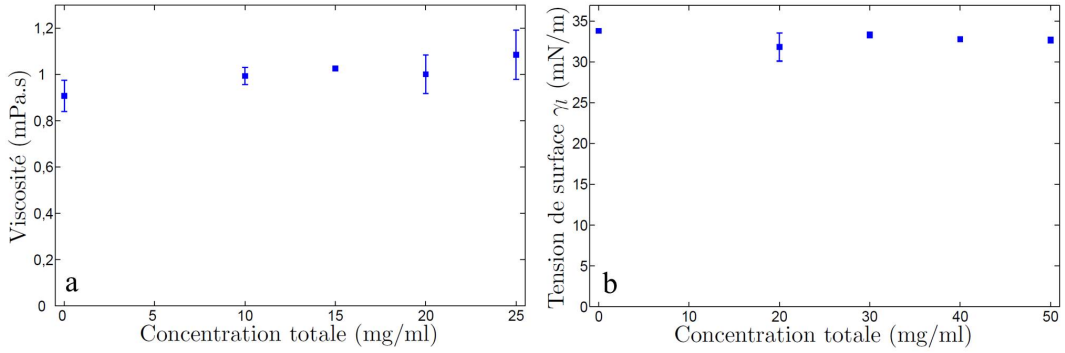


Fig. 5.5: a. Viscosité dynamique extraite à $1000s^{-1}$ des solutions de CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$ en fonction de la concentration totale de la solution. b. Tension de surface de la solution de CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$ en fonction de la concentration totale de la solution.

Les mesures ont été réalisées avec le couple solvantaire Acp(44%)/MX(56%) avec un ratio donneur : accepteur de 6 : 4. On remarque que la concentration totale de la solution n'influe ni sur la viscosité de la solution ni sur la tension de surface de cette dernière. Concernant la tension de surface, ces résultats montrent que la solution reste mouillante même si la concentration totale est augmentée. En revanche, le fait que la concentration totale n'influe pas sur la viscosité de la solution est problématique. En effet, cette grandeur est critique pour la réalisation d'enduction au niveau industriel. Cependant, comme cela a été montré dans le chapitre précédent il est possible d'ajouter jusqu'à 10% de PS dans la CA sans en affecter significativement les performances photovoltaïques. Ce résultat a été mis à profit afin d'influer sur la viscosité

de la solution de CA. La viscosité dynamique a été mesurée pour différentes concentrations massiques de PS au sein d'une solution de CA contenant 35 mg/ml de matériaux actifs avec un ratio donneur : accepteur de 6 : 4. Le solvant utilisé pour ces mesures est le CB (Fig. 5.6.a).

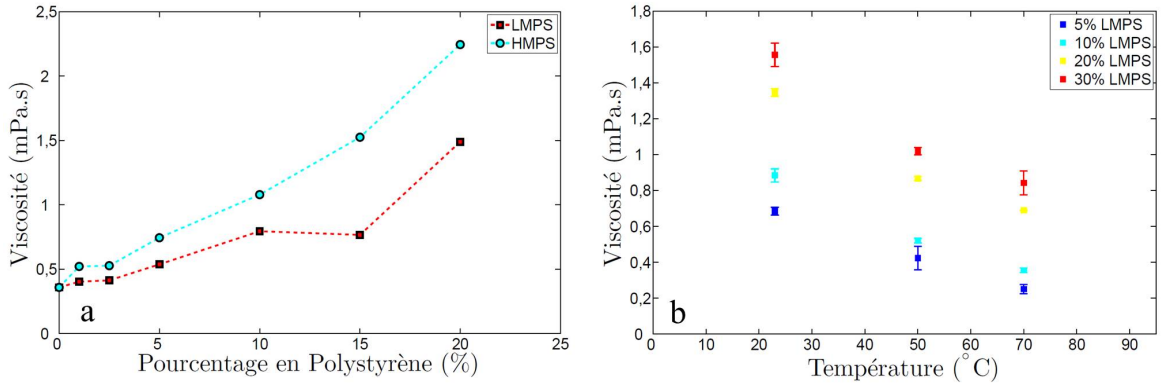


Fig. 5.6: a. Viscosité dynamique de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM extraite à 1000 s^{-1} en fonction du pourcentage massique et du type de PS : LMPS (■) et HMPS (●). b. Viscosité dynamique de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM extraite à 1000 s^{-1} en fonction de la température de la solution pour différentes concentrations massiques en LMPS.

Les courbes obtenues montrent que la viscosité initiale de la solution est respectivement multipliée par 2,2 et 3 lorsqu'on y incorpore 10% de LMPS et de HMPS. De même, il est possible de modifier significativement la viscosité de la solution en jouant sur la température. Cependant, ce paramètre influe aussi fortement sur la solubilité des matériaux. Dans la suite des travaux, la solution sera gardée à 50°C. En effet, cette température est un bon compromis pour avoir une bonne solubilité et une viscosité acceptable.

5.2.2 Caractérisation du film de couche active

Les cellules réalisées à l'aide du procédé d'enduction à racle ont été faites sur des lames de verre recouverte d'ITO de 2,5 cm de large par 5 cm de long. Afin d'estimer l'épaisseur et l'homogénéité des films enduits, le profilomètre mécanique a, dans un premier temps, été utilisé. Cependant, cette méthode est longue et fastidieuse car elle nécessite de réaliser de nombreuses mesures afin d'obtenir des résultats exploitables. Nous avons alors mis au point une méthode d'analyse des films permettant de s'affranchir du profilomètre.

Afin de caractériser l'épaisseur et l'homogénéité des films déposés, des films de CA ont été réalisés pour différentes concentrations de solution et différentes vitesses d'enduction. 10 mesures au profilomètre optique ont d'abord été réalisées avant de numériser à l'aide d'un scanner toutes les lames (Fig. 5.7).

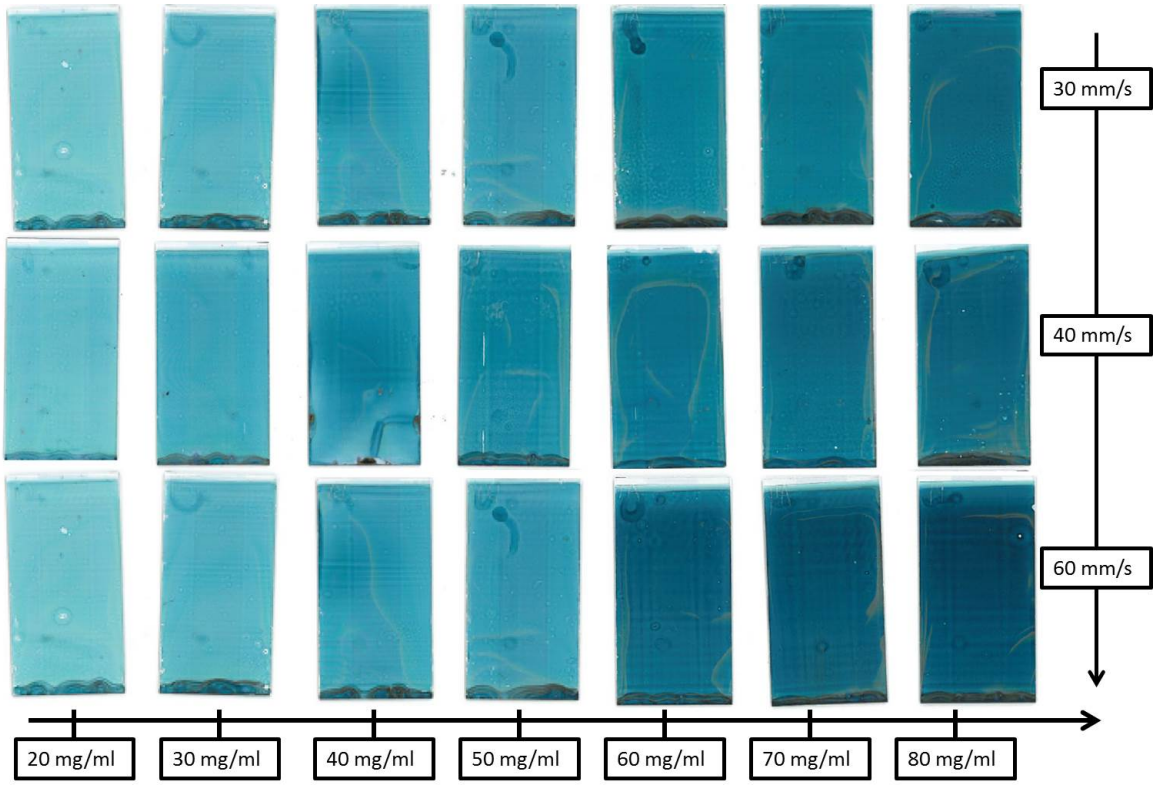


Fig. 5.7: Images numérisées de lames de verre recouvertes de CA réalisées par enduction à racle en fonction de la concentration initiale de la solution et la vitesse d'enduction.

A l'aide du logiciel *Image J*, l'image numérisée des cellules est ensuite passée en noir et blanc. De cette manière, il est possible de quantifier les niveaux de gris, c'est-à-dire si la lame apparaît plutôt gris-clair ou gris-foncé voire noire. Comme on peut le voir sur la figure 5.8, l'épaisseur de la CA est inversement proportionnelle au niveau de gris.

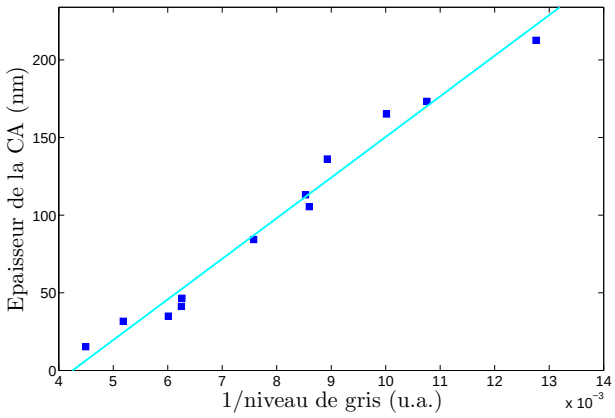


Fig. 5.8: Épaisseur de la CA en fonction de l'inverse des niveaux gris.

En extrapolant les valeurs obtenues, il a donc été possible de définir une droite étalon (avec

un coefficient de corrélation R = 0,9820) dont l'équation est la suivante :

$$E = \left(\frac{1}{niveau\ de\ gris} - 4,39 * 10^{-3}\right).0,28 * 10^{5} \tag{5.1}$$

E étant l'épaisseur sèche du film en nm.

Cette droite sera utilisée pour mesurer l'épaisseur de la CA des cellules mais aussi en évaluer l'homogénéité du dépôt.

5.2.3 Cellules solaires à base de chlorobenzène

Dans cette section, des cellules solaires inverses à base de CB ont été réalisées. Dans un premier temps, une étude a été conduite sans ajout de PS dans la CA. Dans un deuxième temps, des cellules avec 7,5% de PS ayant une masse molaire de 700 000 M et une autre de 2 000 000 ont été réalisées.

5.2.3.1 Cellules solaires réalisées sans ajout de polystyrène

Les premières cellules fabriquées avec le procédé d'enduction à racle ont été faites avec une solution de CA à base de CB. Afin d'évaluer l'effet de la vitesse d'enduction, des solutions de CA avec une concentration allant de 20 à 80 mg/ml ont été déposées sur une couche de ZnO à 3 différentes vitesses : 20mm/s, 40 mm/s et 60 mm/s. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5.9.

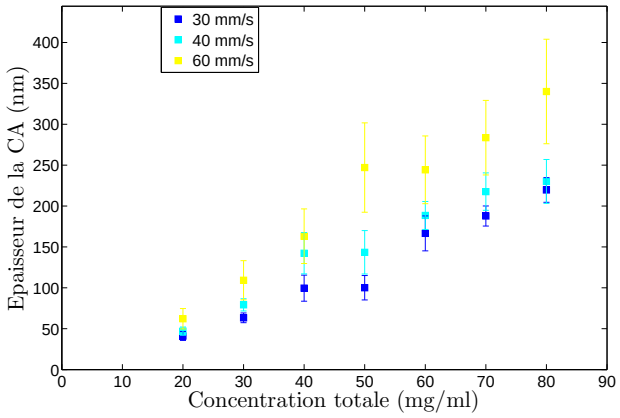


Fig. 5.9: Épaisseur de la CA en fonction de la concentration totale de la solution pour différentes vitesses d'enduction.

On remarque, que plus la vitesse d'enduction est grande, plus l'épaisseur de la CA est grande. Cependant, travailler à une vitesse d'enduction supérieure à 40 mm/s produit des films

inhomogènes. Toutes les lames ont ensuite été utilisées pour faire des cellules photovoltaïques (Fig. 5.10). La courbe de J_{sc} en fonction de l'épaisseur montre une tendance similaire à celle mesurée avec un procédé de dépôt à la tournette. On remarque un premier maximum aux alentours de 110 nm puis un deuxième se dessinant vers les 200 nm (Fig. 5.10). Cependant, les *PCE* moyens des cellules obtenues ne dépassent pas les 1%. En effet, cette étape a été réalisée à l'air et à la lumière sans prendre la précaution de couper les rayons UV. Ce qui explique les efficacités aussi basses.

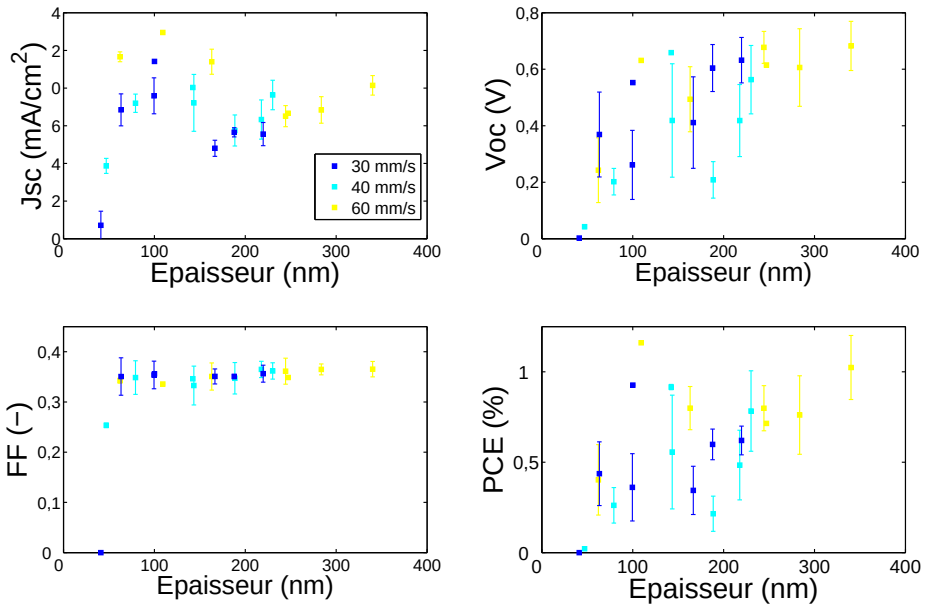


Fig. 5.10: Performances photovoltaïques de cellules réalisées à l'air en fonction de l'épaisseur de la CA.

De plus, pour chaque paramètre, deux lames de 10 cellules ont été réalisées. Il est alors intéressant de calculer le pourcentage de cellules fonctionnant en fonction de l'épaisseur de la CA pour chaque vitesse d'enduction (Fig. 5.11). On remarque que pour une épaisseur inférieure à 200 nm, moins de 50 % des cellules fonctionnent, et ce quelque soit la vitesse d'enduction. Pour la suite de cette étude, il sera préférable de travailler à une épaisseur de CA supérieure ou égale à 200 nm même si ce n'est pas l'optimum en termes de performances photovoltaïques. En effet, il est préférable d'avoir des performances photovoltaïques plus faibles mais, un plus grand nombre de cellules photovoltaïques fonctionnant.

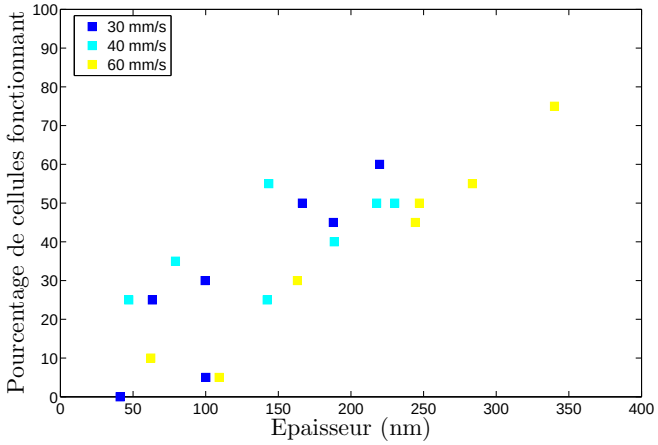


Fig. 5.11: Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction de l'épaisseur de la CA.

Les spectres UV-visibles de chaque couche ont également été réalisés. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.12. On remarque que plus l'épaisseur augmente plus le pic situé à 688 nm correspondant au type d'agrégats J tend à diminuer. Au contraire le pic correspondant au type d'agrégats H augmente.

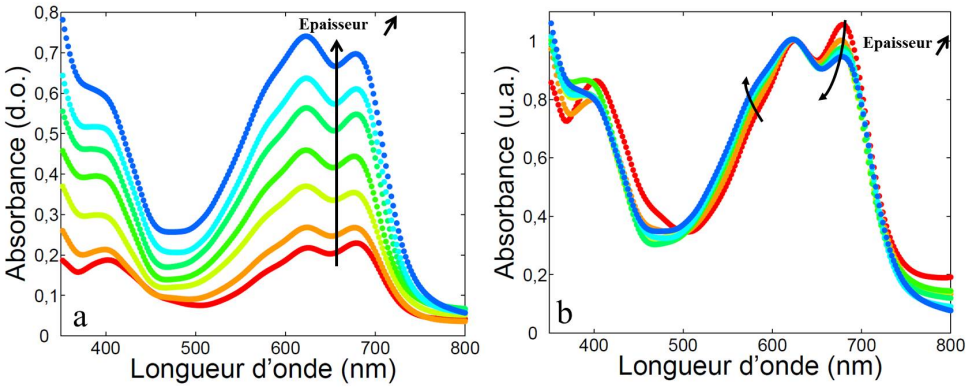


Fig. 5.12: a. Spectres UV-visibles de la CA en fonction de son épaisseur. a. Spectres UV-visibles normalisée à 628 nm de la CA en fonction de son épaisseur.

Ceci est confirmé par le calcul du ratio H/J présenté en figure 5.13. En effet, on remarque que le ratio H/J croît de manière importante lorsque l'épaisseur de la CA augmente.

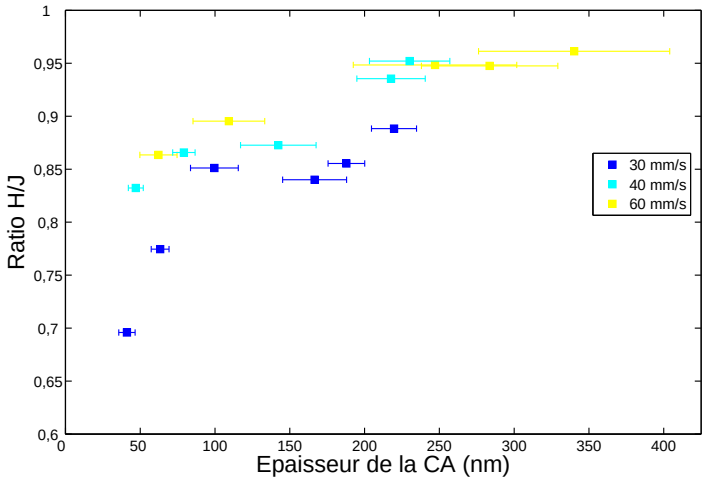


Fig. 5.13: Ratios H/J des spectres UV-visibles en fonction de l'épaisseur de la CA et pour différentes vitesses d'enduction.

Ces premières observations montrent que l'épaisseur de la CA optimale est la même, quelque soit le procédé d'enduction utilisé pour ces travaux. De plus, le comportement de la CA concernant la formation de type d'agrégats H et J est comparable à celui observé avec un procédé à la tournette. En effet, plus l'épaisseur de la CA est grande plus le ratio H/J est élevé.

5.2.3.2 Cellules solaires réalisées avec 7,5% de Polystyrène

Dans cette section, nous avons réalisé des cellules solaires inverses avec du CB, 7,5% de PS et 0,4% v/v de DIO dans la CA (Fig. 5.14).

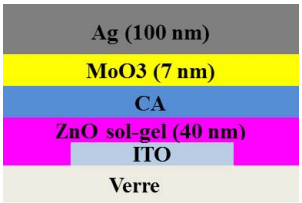


Fig. 5.14: Architecture d'une cellule inverse réalisée avec le procédé d'enduction à racle.

Deux types de PS ont été utilisés, un ayant une masse molaire de 700 000 M et un autre de 2 000 000 M. Les cellules ont été réalisées à l'air mais avec pour seul éclairement une LED éclairant dans le bleu (λ = 421nm) afin d'éviter de dégrader la CA. Les résultats présentés en figure 5.15 montrent que les meilleures performances sont obtenues pour une vitesse de 40 mm/s avec le PS 2 000 000 M permettant d'obtenir une épaisseur de 230 nm ± 20 nm et un PCE moyen de 2,2%.

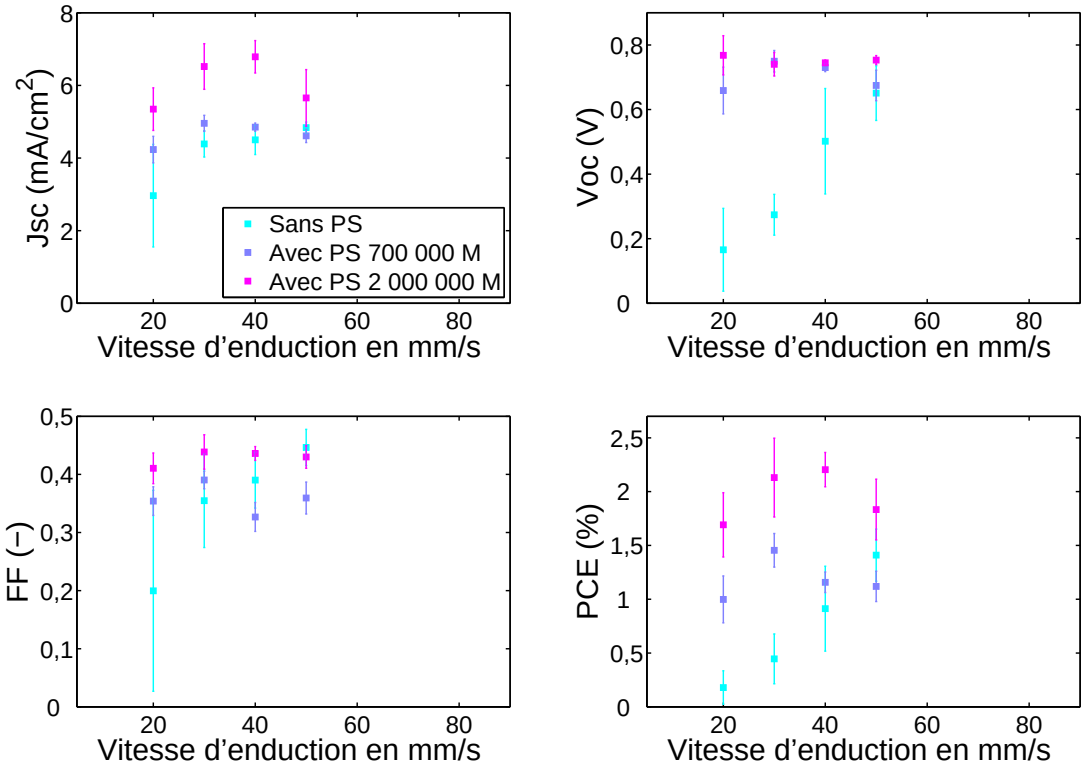


Fig. 5.15: Performances photovoltaïques obtenues en fonction de la vitesse d'enduction. Résultats obtenus sans PS (■), avec 7,5% de PS 700 000 M (■), avec 7,5% de PS 2 000 000 M (■).

De plus, on remarque que l'ajout de 7,5% de PS 2 000 000 M permet d'obtenir 60% de cellules fonctionnant à 40 mm/s (Fig. 5.16).

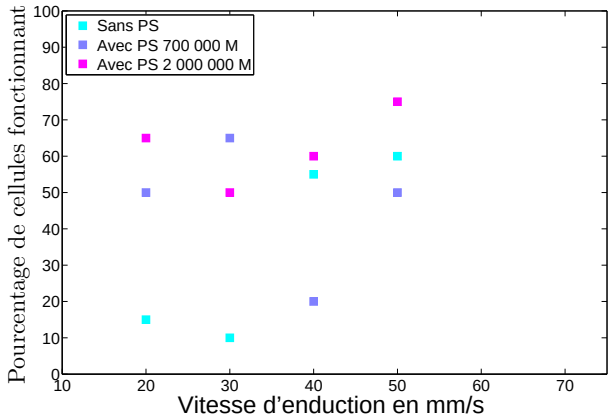


Fig. 5.16: Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction de la vitesse d'enduction. Résultats obtenus sans PS (■), avec 7,5% de PS 700 000 M (■), avec 7,5% de PS 2 000 000 M (■).

Les cellules précédentes ont été réalisées en chauffant le support de l'enducteur à racle à

80°C. Des essais ont été réalisés à différentes températures (Fig. 5.17). Les résultats montrent que le température optimale d'enduction est bien 80°C.

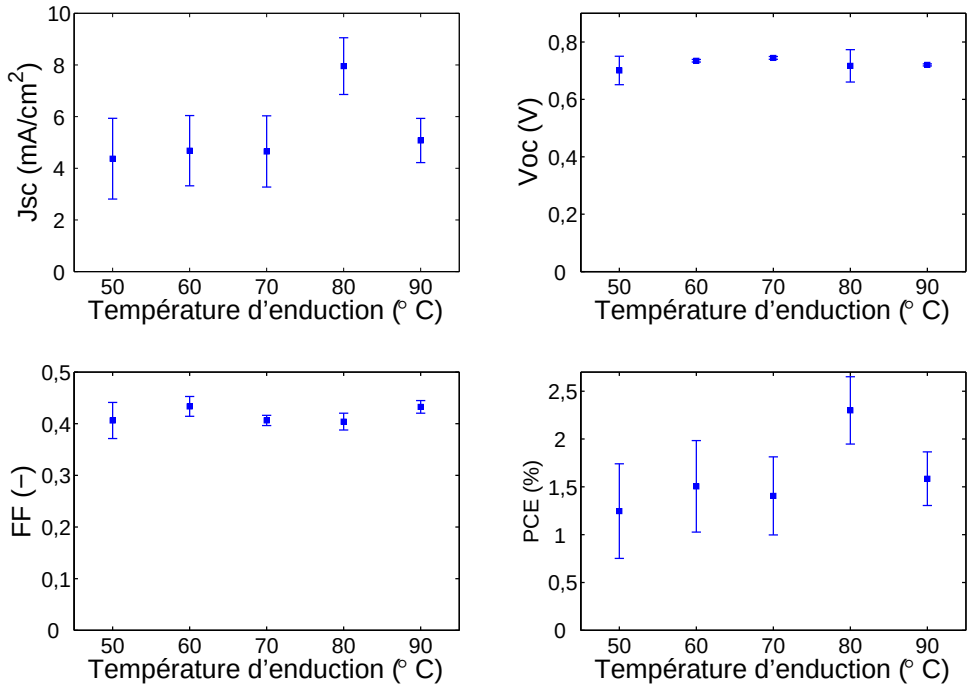


Fig. 5.17: Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de CB contenant 0,4% v/v de DIO et 7,5% de PS 2 000 000 M en fonction de la température d'enduction.

Pour la suite des travaux, nous avons utilisé une température d'enduction de 80°C et concentration en PS 2 000 000 M de 7,5%.

5.2.4 Cellules solaires à base de solvants verts

Des cellules inverses avec 7,5% de PS 2 000 000 M ont été réalisées en utilisant les mélanges binaires déterminés dans le chapitre précédent ainsi que 3 mélanges ternaires : DMSO(9%)/Acp(35%)/M(56%), Eth(1%)/Acp(54%)/M(45%) et OX(32%)/PX(5%)/Acp(63%). La CA a été préparée avec 35 mg/ml de matériaux actifs et un ratio donneur 6 : 4 sans DIO. Tout d'abord, contrairement aux cellules réalisées à la tournette avec la technique d'enduction à racle, il a été possible de réaliser des films utilisables en cellules solaires avec tous les mélanges. Les résultats obtenus sont présentés en figure 5.18. B.1, B.2, B.3, B.4, B.5 et B.6 désignent respectivement les mélanges binaires MX(46%)/B(54%), M(39%)/B(61%), DMSO(22%)/MX(78%), Acp(44%)/MX(56%), CH(41%)/MX(59%) et Acp(49%)/M(51%). T.1, T.2 et T.3 désignent respectivement les mélanges ternaires DMSO(9%)/Acp(35%)/M(56%), Eth(1%)/Acp(54%)/M(45%)

et OX(32%)/PX(5%)/Acp(63%).

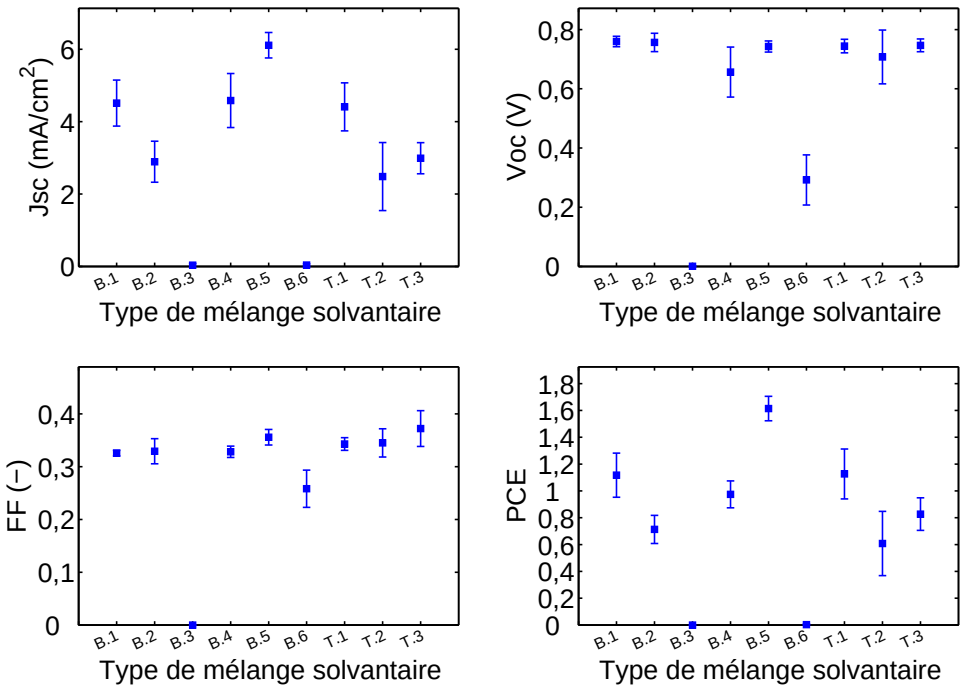


Fig. 5.18: Performances photovoltaïques de cellules solaires en fonction des différents mélanges binaires déterminés avec la méthode de Hansen.

Les cellules ont été réalisées avec une vitesse d'enduction de 40 mm/s et la plaque d'enduction réglée à 80°C ce qui a conduit pour toutes les cellules à une épaisseur moyenne de 230 nm comme dans le cas du CB. Le mélange désigné par B.5 correspondant à CH(41%)/MX(59%) a permis d'obtenir le meilleur *PCE* (1,7%), c'est également le seul mélange qui a pu être testé avec le dépôt à la tournette. On remarque que le mélange ternaire T.1 a également permis d'obtenir un *PCE* moyen supérieur avec 78% des cellules fonctionnant. Il avait conduit sans DIO à un *PCE* supérieur à celui obtenu avec du CB pur. Le pourcentage de cellules fonctionnant a également été calculé, le mélange binaire CH(41%)/MX(59%) permet de faire fonctionner 80% (Fig. 5.19) des cellules alors qu'en CB seulement 50% des cellules fonctionnaient. Au terme de cette étude, un couple de solvants verts efficace (CH(41%)/MX(59%)), a été identifié aussi bien pour le dépôt à la tournette que pour l'enduction à racle.

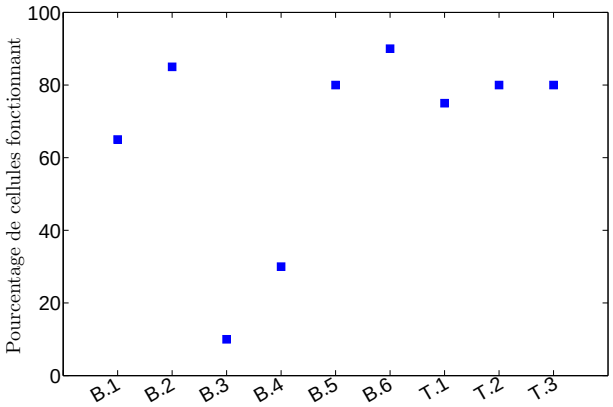


Fig. 5.19: Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction des différents mélanges binaires déterminés avec la méthode de Hansen.

Afin d'optimiser plus finement les performances des cellules, nous avons étudié l'influence de la proportion de m-xylène au sein du mélange (Fig. 5.20). Pour des raisons de solubilité, il n'a pas été possible d'ajouter plus de 70% de m-xylène et d'en mettre moins de 40%. Les résultats montrent qu'en dominant la proportion de m-xylène, les performances photovoltaïques augmentent. Ainsi, un optimum est obtenu lorsque le mélange binaire contient 40% de MX et 60 % de CH.

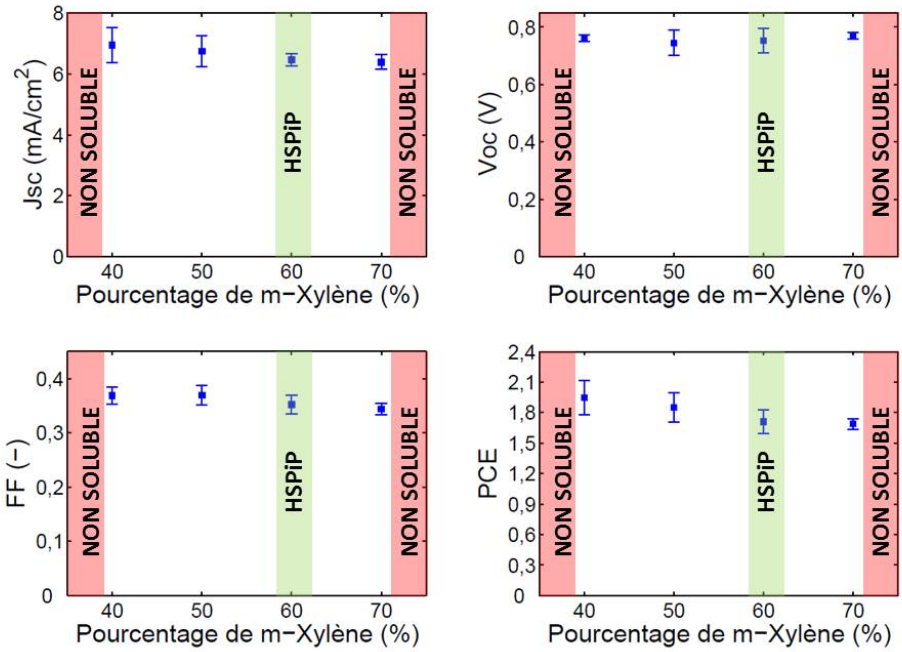


Fig. 5.20: Performances photovoltaïques obtenues en fonction de la concentration en m-xylène dans la solution.

Les spectres UV-visibles (Fig. 5.21) réalisés sur chacune des CA montrent que plus la proportion en MX est grande, plus le pic correspondant aux agrégats de type J diminue. Ceci est confirmé par le calcul du ratio H/J.

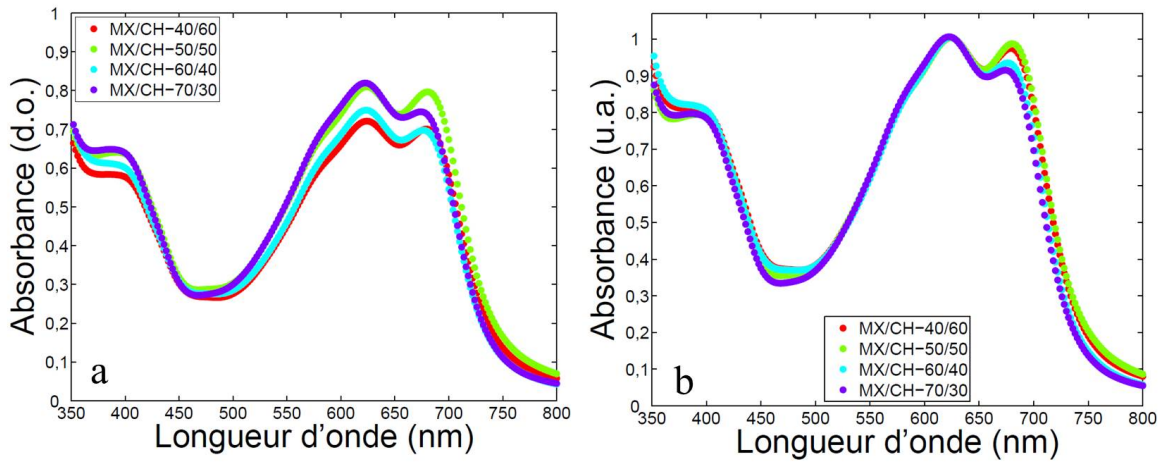


Fig. 5.21: a.Spectres UV-visibles en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA. b.Spectres UV-visibles normalisés à 628 nm en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le CH possède un plus haut point d'ébullition à 155,6°C contre 138°C pour le MX. Le CH s'évaporant plus lentement pourrait donc ainsi favoriser la formation d'agrégats de type J et ainsi contribuer à l'obtention de meilleures performances photovoltaïques.

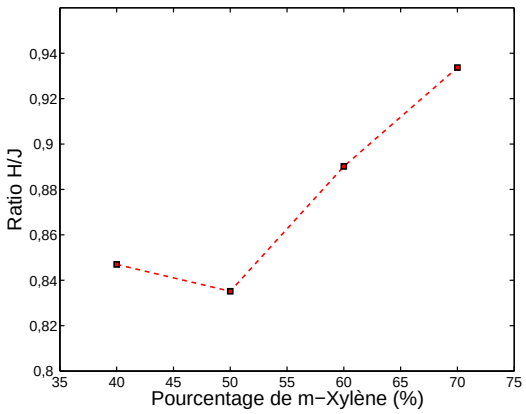


Fig. 5.22: Ratio H/J des spectres UV-visibles en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA.

Afin d'améliorer la morphologie (et d'augmenter le J_{sc}), différents co-solvants ont été testés : DIO, acétophénone et DMSO. Le premier a été utilisé car il s'est avéré efficace en cellules

fabriquées à la tournette. Les deux autres ont été choisis après examen de la littérature. Afin d'évaluer l'effet de chaque co-solvant, nous avons fait varier le pourcentage volumique de ces derniers au sein du mélange CH(60%)/MX(40%) de 0 à 1%, les résultats obtenus sont présentés en figure 5.23.

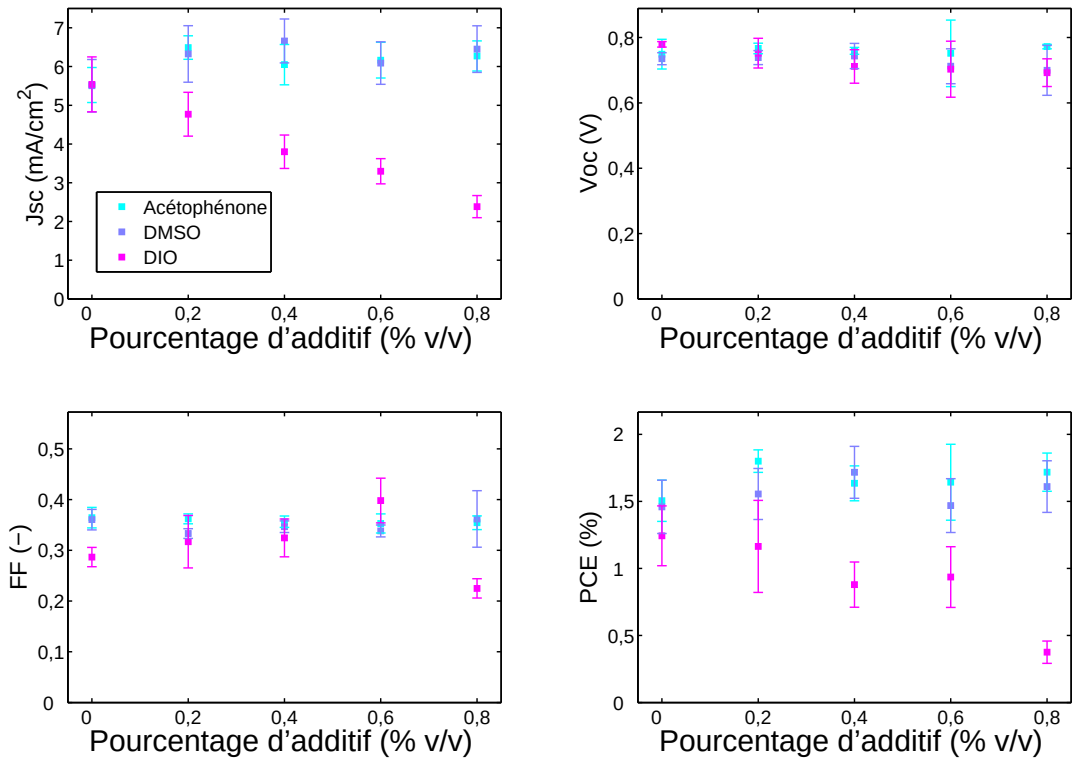


Fig. 5.23: Performances photovoltaïques obtenues en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA.

On remarque que seul le DIO a un effet sur les performances photovoltaïques, tandis que le DMSO et l'acétophénone n'ont pas d'effet notable. Plus la proportion en DIO augmente plus les performances chutent. Le J_{sc} est le paramètre impacté le plus lourdement entraînant une chute du PCE. Ceci indique une dégradation de la morphologie de la CA.

Les spectres UV-visibles réalisés sur la CA montrent que l'ajout de DIO tend à augmenter fortement le pic d'absorption correspondant aux agrégats de type J (Fig. 5.24).

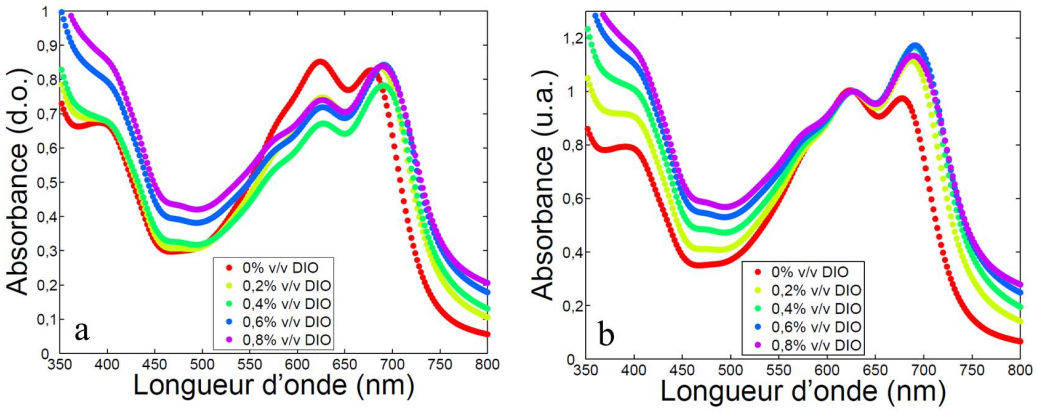


Fig. 5.24: a. Spectres UV-visibles obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA. b.Spectres UV-visibles normalisés à 628 nm obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO au sein de la solution de CA.

Le calcul du ratio H/J (Fig. 5.25) montre que ce dernier décroît jusqu'à 0,4%v/v de DIO dans la CA puis augmente à nouveau. Ceci suggère que les meilleures performances photovoltaïques devraient être obtenues pour les cellules faites avec 0,4% v/v de DIO dans le mélange initial. Or, ce n'est pas ce que nous observons.

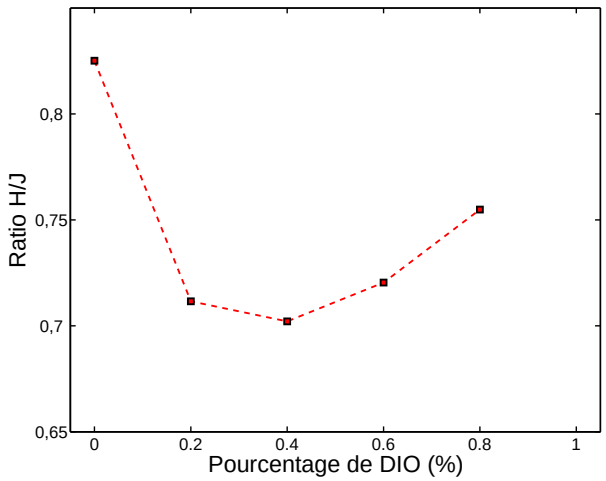


Fig. 5.25: Ratios H/J des spectres UV-visibles obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA.

En figure 5.26.a. et b. sont respectivement présentées des images réalisées au microscope optique d'une couche de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pure et d'une CA faite à la tournette avec 35 mg/ml de matériaux actifs, ratio donneur : accepteur de 6 : 4 déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO v/v (autrement une CA optimale). Le film pur présente de nombreux cristaux en étoile qui disparaissent lorsque la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ est mélangée à du PC$_{61}$BM.

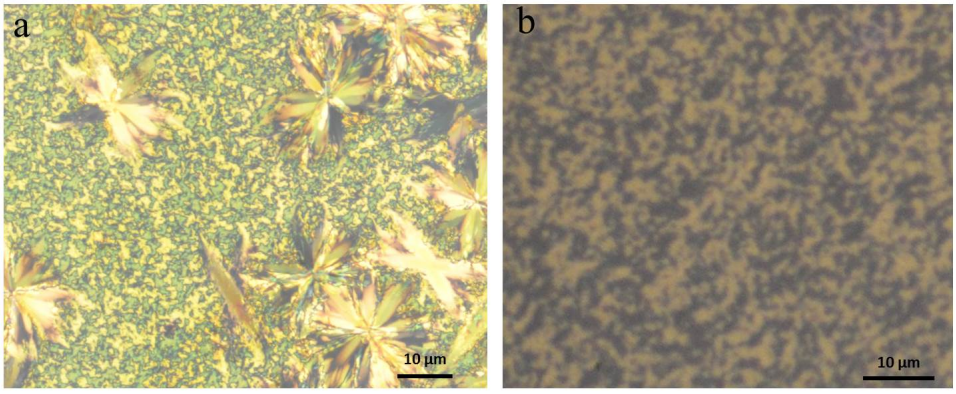


Fig. 5.26: Images microscopes obtenues sous lumière polarisée d'une couche de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (a) et de la CA avec un ratio p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM de 6 : 4 (b).

Nous avons comparé ces images à celles des CA obtenues avec le procédé d'enduction à racle et le mélange binaire MX(40%/CH(60%) en fonction du pourcentage de DIO (Fig. 5.27). On remarque que la couche ayant l'aspect le plus ressemblant à celui de la CA optimale est celle réalisée sans DIO. En effet, plus la proportion en DIO est grande au sein de la couche plus on voit apparaître des cristaux dans la CA. Ceci est particulièrement visible dans la CA comportant 0,8% de DIO v/v.

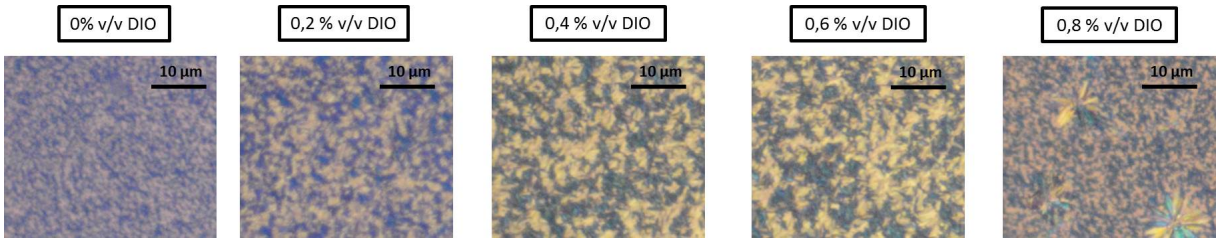


Fig. 5.27: Images microscope de la CA en fonction du pourcentage volumique de DIO.

Ceci pourrait expliquer la chute des performances photovoltaïques, car même si le ratio H/J tend à diminuer, l'ajout de DIO tend à favoriser la cristallisation de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Nous soupçonnons la formation de domaines de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ trop grands et ainsi une mauvaise morphologie de la CA. Des études complémentaires sont à réaliser afin de vérifier cette hypothèse.

5.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible de réaliser des cellules avec un procédé d'enduction à racle à l'air. De plus, on retrouve la même influence de l'épaisseur de la CA

sur la formation d'agrégats de type H ou J que lors de l'étude des cellules à la tournette. Une augmentation de l'épaisseur favorise la formation d'agrégats de type H au détriment de ceux de type J. Il a également été montré que l'influence de l'épaisseur de la CA sur les performances photovoltaïques était similaire. En effet, on retrouve un premier maximum d'efficacité pour une épaisseur de l'ordre de 110 nm et un deuxième aux alentours de 200 nm. Enfin, les cellules réalisées à l'aide d'un procédé d'enduction à racle ont permis d'atteindre un *PCE* moyen de 2,2% dans le cas du CB et de 1,95% dans le cas du mélange MX(40%)/CH(60%) avec incorporation de 7,5% de PS 2 000 000 M. L'épaisseur moyenne pour ces deux optimums est de 230 ± 30 nm. Pour cette même épaisseur, nous avions obtenu une efficacité moyenne de 4,4%. La chute de performances peut s'expliquer par l'ajout de PS qui est indispensable pour obtenir un grand nombre de cellules fonctionnant et réaliser des films homogènes. Il est possible que la morphologie ne soit pas optimale. Des études complémentaires doivent être menées afin de continuer à optimiser la morphologie de la CA. Une piste que nous avons commencé à explorer sans succès est de travailler sur des mélanges ternaires, afin de trouver une alternative au DIO qui ne s'est pas avéré efficace pour l'enduction à racle.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Aujourd'hui, il existe deux catégories de semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons et déposables par voie liquide pour le photovoltaïque organique : les polymères et les petites molécules. Les polymères, utilisés depuis les débuts du photovoltaïque organique, ont montré qu'ils pouvaient être utilisés pour des procédés d'enduction grande surface. Les petites molécules solubles ont à nouveau suscité l'intérêt de la communauté récemment avec l'apparition de matériaux à hauts rendements photovoltaïques. ARMOR, s'étant focalisé sur la fabrication de panneaux solaires avec des polymères donneurs, s'est alors posé la question suivante : est-il possible de réaliser des panneaux solaires à base de petites molécules avec un procédé industriel ?

Dans le but de répondre à cette question, une petite molécule efficace et commercialement disponible a été choisie : le p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. Une première étude visant à s'affranchir des solvants chlorés a été réalisée en utilisant la méthode de Hansen. Ceci a permis de déterminer les sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et PC$_{61}$BM pour plusieurs concentrations à une température de 50°C. Des mélanges solvantaires binaires et ternaires en mesure de solubiliser à la fois la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM aux concentrations souhaitées (respectivement 21 mg/ml et 14 mg/ml) ont été identifiés en utilisant le logiciel HSPiP mais également en réalisant un programme Matlab permettant de trier efficacement les mélanges déterminés en amont par le logiciel HSPiP. Parmi les mélanges binaires retenus, celui constitué de cyclohexanone/m-xylène a permis d'obtenir les meilleures performances photovoltaïques, que ce soit par dépôt à la tournette ou par enduction à racle.

De plus, il a été montré que l'épaisseur de la CA et le ratio donneur : accepteur sont deux paramètres clés pour produire des cellules performantes. En effet, ils jouent un rôle important sur la croissance des agrégats de type H et J. Plus la molécule est pure, plus les agrégats de type J se forment et plus le film est cristallin. Cependant, nous avons montré qu'il ne suffit pas d'avoir un ratio H/J le plus faible pour avoir des performances optimales. Au contraire, l'idéal est d'avoir un ratio H/J situé vers 0,67, une épaisseur de 110 nm et un ratio donneur : accepteur de 6 : 4. Ces paramètres ont conduit en cellules inverses à un *PCE* approchant les 5% en cellules

inverses. Un deuxième optimum a également été mis en exergue, correspondant à une épaisseur moyenne de CA de l'ordre de 200 nm, que nous avons exploité avec le procédé d'enduction à racle.

Nous avons également montré que la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM est très sensible à l'interface de dépôt. En effet une interface relativement rugueuse, telle que celle générée par la CTE de ZnO NPs, entraîne la formation de points de démouillage au niveau de la CA. Ces points de démouillage sont largement réduits lorsque l'interface est du type ZnO sol-gel ou PEDOT : PSS. Les points de démouillage causent d'importants courants de fuite au sein du dispositif photovoltaïque. Ceci conduit à une chute drastique des performances. Il est cependant possible de pallier ce problème en donnant un comportement polymérique à la CA. Pour cela, il est possible d'ajouter un polymère inerte viscosifiant tel que le PS. Il a été montré qu'il était possible d'ajouter jusqu'à 10% de PS par rapport à la masse totale des matériaux actifs sans impacter de manière significative les performances photovoltaïques.

La CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM s'est aussi avérée particulièrement sensible à l'air et à la lumière. Un simple recuit de 5 min à 50°C entraîne une chute des performances moyennes initialement de 5% à 1%. Nous avons pu identifier que la cause de cette dégradation était liée à la combinaison de l'air, des UV et du ZnO. Ainsi aucune dégradation n'est observée lorsqu'on travaille dans le noir ou sous une lumière de type LED bleue (λ = 421 nm).

Tous les résultats préliminaires obtenus par dépôt à la tournette ont été pris en compte pour la réalisation de cellules de plus grandes surfaces avec un procédé d'enduction à racle. Ainsi, un *PCE* moyen de 2,2% dans le cas du CB et de 1,95% dans le cas du mélange MX(40%)/CH(60%) en structure inverse à l'air ont été obtenu. Ceci a été possible grâce à :

— la formulation d'une couche de ZnO sol-gel dans le butanol utilisable avec un recuit de 1 min à 140°C
— l'incorporation d'un viscosifiant tel que le PS
— en coupant les rayons UV de la lumière lors de la fabrication à l'air

Les résultats obtenus avec le procédé d'enduction en racle ne sont cependant pas assez élevés pour envisager de passer à l'étape suivante de pré-industrialisation. Des études complémentaires doivent être menées afin de continuer à optimiser la morphologie de la CA. De plus, des résultats préliminaires de vieillissement thermique et sous illumination de la CA ont également été réalisés sous atmosphère inerte. Ces premiers résultats ont montré que le PS semble accélérer ces deux types de dégradation.

À ce jour, la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ n'est pas envisagée par ARMOR en vue d'une

industrialisation. Cependant, ces travaux ont permis de mettre en place une méthodologie pouvant être appliquée à d'autres petites molécules ou des polymères. En effet, lors de ce travail, nous avons amélioré la méthode d'analyse HSPiP afin de sélectionner plus finement les mélanges solvantaires capables de remplacer les solvants chlorés communément utilisés. Cette méthode est applicable aux polymères et devrait être bénéfique pour l'entreprise. De même, l'addition de polymère inerte s'est avérée intéressante pour les CA à base de petites molécules mais il a aussi été montré que l'ajout de polymère inerte pouvait être bénéfique dans le cas de CA polymérique[234, 134, 235]. Cela pourrait être testé sur les CA utilisées par ARMOR.

Plus particulièrement dans le domaine des petites molécules des travaux préliminaires ont déjà été commencés avec d'autres petites molécules efficaces, disponibles commercialement. De plus, il est envisageable de remplacer le PS, accélérant la dégradation des cellules solaires, par un autre viscosifiant. En effet, d'autres polymères électriquement neutres sont potentiellement utilisables, comme le PET, le PVP ou encore le PMMA. Il est également possible qu'une molécule différente de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ ne soit pas impactée par l'ajout de PS. De plus, des travaux réalisés par Liu *et al.*[157], ont montré qu'il était possible de réaliser des cellules solaires avec des petites molécules dérivées de DPP en utilisant un procédé d'enduction rouleau à rouleau. Les cellules obtenues de 1 cm^2 ont permis dans le meilleur des cas d'obtenir un *PCE* de 1,01% et ce sans viscosifiant sur substrat flexible. L'utilisation de petites molécules pour la commercialisation de panneaux solaires n'est donc pas exclue. Des travaux complémentaires doivent cependant être menés afin d'y parvenir.

Annexe

A. MÉLANGES DE SOLVANTS TERNAIRES UTILISABLES EN INDUSTRIE

A.1 Mélanges ternaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction

Solvants			**HSP**			**RED par rapport à**		
A	**B**	**C**	δ_D	δ_P	δ_H	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	PC$_{61}$BM	Jonction
(%)	**(%)**	**(%)**	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(-)	(-)	(-)
B (48%)	MX (29%)	MNA (23%)	19,27	4,06	4,03	0,42	0,66	0,52
MX (11%)	Acp (39%)	MNA (50%)	19,24	4,03	4,06	0,42	0,66	0,55
B (24%)	BPA (45%)	MX (31%)	19,18	4,05	4,09	0,44	0,65	0,55
B (50%)	MNA (30%)	M (20%)	19,21	4,06	4,18	0,46	0,64	0,56
B (47%)	TCT (13%)	MNA (40%)	19,14	3,97	4,55	0,54	0,66	0,88
DMSO (19%)	MX (43%)	MNA (38%)	19,02	3,89	4,33	0,50	0,69	0,90
B (47%)	OX (21%)	MNA (32%)	19,16	3,94	4,65	0,56	0,67	0,95
B (47%)	PX (21%)	MNA (32%)	19,16	3,94	4,65	0,56	0,67	0,95
B (50%)	Eth (2%)	MX (48%)	18,99	4,40	3,71	0,54	0,60	0,59
B (43%)	DTHF (13%)	MNA (44%)	19,19	3,98	4,75	0,59	0,66	1,00

Suite page suivante . . .

Solvants			HSP			RED par rapport à		
A	**B**	**C**	δ_D	δ_P	δ_H	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	PC$_{61}$BM	Jonction
(%)	**(%)**	**(%)**	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(-)	(-)	(-)
B (53%)	MX (45%)	PX (2%)	19,05	4,44	3,50	0,52	0,62	0,62
B (53%)	OX (2%)	MX (45%)	19,05	4,44	3,50	0,52	0,62	0,62
B (46%)	P (14%)	MNA (40%)	19,17	3,98	4,75	0,59	0,66	1,01
B (41%)	MTHF (15%)	MNA (44%)	19,20	3,97	4,84	0,61	0,66	1,07
B (42%)	T (8%)	MNA (50%)	19,22	3,94	4,86	0,61	0,68	1,11
B (41%)	MIK (9%)	MNA (50%)	19,24	3,95	4,89	0,62	0,68	1,13
B (42%)	MH1 (8%)	MNA (50%)	19,25	3,99	4,90	0,63	0,66	1,11
B (42%)	MIBK (8%)	MNA (50%)	19,22	4,00	4,90	0,64	0,66	1,11
B (42%)	MH (8%)	MNA (50%)	19,23	3,96	4,91	0,63	0,67	1,13
B (46%)	L (12%)	MNA (42%)	19,26	3,96	4,93	0,63	0,68	1,15
B (46%)	EMB (5%)	MNA (49%)	19,37	4,01	5,03	0,67	0,67	1,24
B (47%)	HA (5%)	MNA (48%)	19,36	4,01	5,04	0,68	0,67	1,25
B (45%)	MNA (50%)	MP (5%)	19,38	3,98	5,04	0,67	0,68	1,26
BPA (30%)	CH (13%)	MNA (44%)	19,12	3,83	4,98	0,65	0,72	1,30
Ac (16%)	MX (13%)	MNA (71%)	18,87	3,59	4,50	0,55	0,80	1,36
B (59%)	0X (15%)	M (26%)	18,80	4,67	3,75	0,68	0,56	0,94

Suite page suivante . . .

Solvants			HSP			RED par rapport à		
A	**B**	**C**	δ_D	δ_P	δ_H	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$	PC$_{61}$BM	Jonction
(%)	**(%)**	**(%)**	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(MPa$^{1/2}$)	(-)	(-)	(-)
B (59%)	PX (15%)	M (26%)	18,80	4,67	3,75	0,68	0,56	0,94
B (56%)	OX (1%)	PX (43%)	18,70	4,58	4,33	0,77	0,56	1,17
DMSO (21%)	Eth (1%)	MX (78%)	18,61	4,39	3,43	0,68	0,73	1,40
MX (55%)	PGMMEA (4%)	Acp (41%)	18,62	4,52	2,80	0,73	0,82	1,71
MX (48%)	PX (9%)	Acp (43%)	18,66	4,49	2,67	0,71	0,84	1,74
OX (9%)	MX (48%)	Acp (53%)	18,66	4,49	2,67	0,71	0,84	1,74
L (32%)	MX (5%)	Acp (63%)	18,68	4,53	2,63	0,72	0,84	1,74
CH (32%)	Eth (5%)	MX (63%)	18,27	3,82	3,48	0,78	0,97	2,16
OX (1%)	PX (54%)	Acp (45%)	18,25	4,60	3,51	0,92	0,81	2,05
Eth (6%)	Acp (44%)	M (50%)	18,22	4,79	3,22	0,97	0,83	2,20
L (15%)	Acp (49%)	M (36%)	18,27	4,90	2,82	0,98	0,87	2,28
DMSO (9%)	Acp (35%)	M (56%)	18,32	4,96	2,65	0,99	0,88	2,31

Tab. A.1: Tableau répertoriant les mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de jonction en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

A.2 Mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$

Solvants			**HSP**			**RED par rapport à**		
A (%)	**B** (%)	**C** (%)	δ_D (MPa$^{1/2}$)	δ_P (MPa$^{1/2}$)	δ_H (MPa$^{1/2}$)	p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (-)	PC$_{61}$BM (-)	Jonction (-)
M (47%)	PX (5%)	B (48%)	18,66	3,88	2,98	0,55	0,91	1,67
M (47%)	B (48%)	OX (5%)	18,66	3,88	2,98	0,55	0,91	1,67
PX (2%)	B (42%)	OX (56%)	18,47	3,69	4,02	0,67	0,88	1,79
TCT (25%)	B (54%)	L (21%)	18,21	4,70	4,12	0,99	0,75	2,08

Tab. A.2: Tableau répertoriant les mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml.

Table des figures

1.1 Représentation de l'évolution démographique mondiale au cours de l'histoire[3]. a. Nombre d'habitants dans le monde par année. b. Taux de croissance démographique annuelle . . 5

1.2 Électricité mondiale produite à partir d'énergie renouvelable, graphique tiré du rapport NREL 2016[8] 8

1.3 Efficacités photovoltaïques obtenues au cours des années, graphique tiré du rapport NREL 2016[8]. 8

1.4 Schéma des bandes de valence et de conduction pour un métal et d'un semi-conducteur . 10

1.5 Principe de l'effet photoélectrique et photovoltaïque. 10

1.6 Représentation des molécules d'éthylène et de pentadiène. 11

1.7 a. Configuration électronique d'un atome de carbone sans hybridation. b. Configuration électronique d'un atome de carbone en hybridation sp^2. c. Représentation des différentes orbitales d'un atome de carbone. 11

1.8 Recouvrement des orbitales p_z au sein d'une molécule d'éthylène et schéma des niveaux énergétiques. 12

1.9 Recouvrement des orbitales p_z au sein d'une molécule de pentadiène. 12

1.10 a. Représentation des molécules P3HT et de $PC_{61}BM$. b. Niveaux énergétiques du P3HT[29] et du $PC_{61}BM$[30]. 14

1.11 Création d'un exciton au sein du P3HT. 14

1.12 Dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/$PC_{61}BM$. 14

1.13 a. Schématisation d'un dispositif peu performant. b. Schématisation d'un dispositif photovoltaïque permettant une bonne extraction des charges. 15

1.14 Schéma générale d'une cellule photovoltaïque organique 16

1.15 Schéma d'une cellule photovoltaïque en architecture directe 16

1.16 Schéma d'une cellule photovoltaïque en architecture inverse 17

1.17 Formules chimiques de la CuPc et du PV 18

1.18 a. Représentation de la cellule bicouche publiée par Tang[42] en 1986. b. Représentation des zones actives et inactives au sein du dispositif. 18

1.19 Formules chimiques de la H_2Pc et du Me-PTc 19

1.20 a. Représentation de la cellule photovoltaïque réalisée par Hiramoto et al. en 1991[45]. b. Cheminement d'un exciton au sein de la CA. 19
1.21 a. Formules chimiques des composants utilisés pour réaliser la BHJ de Yu et al. en 1995[49] b. Représentation de la cellule photovoltaïque. 20
1.22 a. Graphique représentant le spectre AM 1.5 G. b. Schéma des conditions pour obtenir un spectre AM 1.5 G. 21
1.23 a. Courbes caractéristiques d'une cellule solaire b. Circuit équivalent d'une cellule solaire. 22
1.24 Les évènements marquants de l'histoire des petites molécules donneuses d'électrons. . . 26
1.25 a. Nombre d'articles référencés sur la base de données Scopus répondant à la recherche :"small molecule* solution processed organic solar cell* ". b. Efficacité des cellules solaires réalisées avec une petite molécule donneuse par voie liquide en fonction de l'année de publication. 27
1.26 Les différents groupements utilisés en chimie pour synthétiser des petites molécules donneuses d'électrons performantes 28
1.27 Formules chimiques, noms et PCE des molécules contenant un cœur BDT ayant un PCE supérieur à 6%. 29
1.28 Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées d'oligothiophène ayant un PCE supérieur à 6%. 31
1.29 Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées de squaraine ayant un PCE supérieur à 6%. 32
1.30 Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées de porphyrines ayant un PCE supérieur à 6%. 33
1.31 Formules chimiques, noms et PCE des molécules dérivées du DPP ayant un PCE supérieur à 6%. 33
1.32 Formules chimiques, noms et PCE des molécules contenant un coeur DTX ayant un PCE supérieur à 6%. 34
1.33 Représentation des architectures permettant d'obtenir des hauts rendements. a. Structure directe optimisée réalisée par Gupta *et al.* [95]. b. Structure inverse optimisée réalisée par Kyaw *et al.* [39] 35
1.34 Condition requise pour pouvoir solubiliser un composé. 37
1.35 Représentation d'une sphère de solubilité dans l'espace de Hansen, en rouge est positionné un mauvais solvant, en bleu est positionné un bon solvant 38
1.36 Représentation de l'espace décrit par la méthode des solvants binaires, S_B désignant le "bon" solvant et S_{M1}, S_{M2}, S_{M3}, les 3 "mauvais" solvants 39

1.37 Schéma simplifié du dépôt à la tournette 40
1.38 Schéma simplifié de l'impression par sérigraphie 41
1.39 Schéma simplifié de l'impression à jet d'encre 41
1.40 Schéma simplifié de l'impression par pulvérisation 43
1.41 Schéma simplifié de l'impression à travers une fente 44
1.42 Schéma simplifié de l'enduction à racle 45

2.1 a. Photographie d'une cellule photovoltaïque réalisée à la tournette au sein du laboratoire IMS. b. Schéma de profil de cette même cellule. 48
2.2 Schéma d'une cellule solaire en architecture directe fabriquée au sein du laboratoire IMS 48
2.3 Schéma des cellules solaires en architecture inverse fabriquées au sein du laboratoire IMS. a. Cellule solaire avec une couche de ZnO Sol-gel en tant que CTE. b. Cellule solaire avec une couche de ZnO à base de NPs en tant que CTE. 50
2.4 a. Photo d'une cellule photovoltaïque réalisée à l'aide du procédé d'enduction à racle au sein du laboratoire IMS. b. Schéma de profil de cette même cellule. 51
2.5 Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique. 54
2.6 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible. 56
2.7 Schéma du rhéomètre cône/plateau utilisé lors de ces travaux de thèse 57
2.8 Schéma d'un tensiomètre utilisant la méthode de l'anneau. 58
2.9 Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un substrat. 59
2.10 Représentation du repère cartésien en noir et du repère polaire en rouge. 62
2.11 Représentation des enveloppes de mouillabilité pour une surface donnée en repère polaire 63

3.1 Courbes de solubilité à 50°C de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ dans les 4 mélanges binaires utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires 68
3.2 Courbe représentant la fraction de CB nécessaire (pour chacun des mélanges binaires) à la solubilisation d'une certaine quantité de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$. 69
3.3 a. Coordonnées du centre de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en fonction de la concentration souhaitée. b. Évolution du rayon de la sphère de solubilité en fonction de la concentration souhaitée en p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ 71
3.4 a. Sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml . b, c et d. Vues en coupe de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ pour une solubilité limité de 21 mg/ml. 72
3.5 a. Paramètres du centre de la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM en fonction de la concentration souhaitée. b. Évolution du rayon de la sphère de solubilité en fonction de la concentration souhaitée en PC$_{61}$BM. 75

3.6 a.Sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ pour une solubilité limite de 14 mg/ml . b, c et d. Vues en coupe de la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ pour une solubilité limite de 14 mg/ml. 75

3.7 a. Sphères de solubilité de : la molécule de $PC_{61}BM$ pour une solubilité limite de 14 mg/ml (■), de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml (■) et de la sphère de jonction (■) . b, c et d. Vues en coupe des différentes sphères. . . . 79

3.8 Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de jonction. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ (●) et la sphère de jonction (◊) 80

3.9 Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ (●) et la sphère de jonction (◊) 82

3.10 Mélanges binaires (a) et ternaires (b) déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$. Représentation du RED des différents mélanges calculé par rapport à : la sphère de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ (▶), la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ (●) et la sphère de jonction (◊) 84

3.11 a. Sphères de solubilité de la molécule de $PC_{61}BM$ pour une solubilité limite de 14 mg/ml (■), de la molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ pour une solubilité limite de 21 mg/ml (■). et positionnement du DIO par rapport à ces sphères (▶) . b, c et d. Vues en coupe des différentes sphères et positionnement du DIO par rapport à ces sphères. 88

4.1 Représentation des architectures permettant d'obtenir des hauts rendements. a. Structure directe optimisée et réalisée par Gupta et al. [95]. b. Structure inverse optimisée et réalisée par Kyaw et al. [39] 93

4.2 a. Première architecture publiée par VanderPoll *et al.*[94] permettant d'obtenir un PCE de 7%. b. Architecture réalisée à l'IMS en remplaçant le $PC_{71}BM$ par du $PC_{61}BM$. 94

4.3 Influence de l'épaisseur de la CA et de la température de recuit sur les performances photovoltaïques des cellules. 96

4.4 Influence du recuit thermique de la CA sur les performances photovoltaïques des cellules pour une épaisseur fixée à 110 nm ± 10 nm, avec (■) et sans (■) ajout de DIO. 97

4.5 Influence du recuit thermique de la CA sur les performances photovoltaïques des cellules après dépôt de l'électrode supérieure. 98

4.6 Influence du recuit thermique de la CA déposée à partir de CB contenant 0,4% v/v de DIO sur les performances photovoltaïques des cellules après dépôt des électrodes. 99
4.7 Type de cellule utilisée pour l'optimisation de la formulation de ZnO sol-gel 101
4.8 Influence du pH de la solution de ZnO sol-gel sur les performances photovoltaïques de cellules à base de P3HT : $PC_{61}BM$. 102
4.9 Courbe caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$ réalisée avec une solution de ZnO sol-gel à pH égal 6. 103
4.10 Architecture inverse utilisée pour l'optimisation du ratio donneur : accepteur et l'épaisseur de la CA. 103
4.11 Performances photovoltaïques obtenues en fonction de l'épaisseur et du ratio donneur : accepteur pour le couple p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$. 104
4.12 Images AFM d'une couche de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ pur (a) et d'une couche de $PC_{61}BM$ pur (b). Images réalisées au microscope optique d'un film de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ pur (c) et de $PC_{61}BM$ pur (d) 105
4.13 Diffractogramme des rayons X d'un film de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ déposé à partir d'une solution de CB. 106
4.14 Spectres UV-visibles des films de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ et de $PC_{61}BM$. 107
4.15 Spectres UV-visibles des CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$ pour différentes épaisseurs et différents ratios donneur : accepteur 5 : 5 (a), 6 : 4 (b) et 7 :3 (c). 108
4.16 Ratio entre le pic H et J des spectres UV-visibles en fonction de l'épaisseur et du ratio de la CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$. 109
4.17 Spectres UV-visibles normalisés d'un film de molécule de p-DTS$(FBTTh_2)_2$ fin et épais. 110
4.18 Comparaison des spectres Uv-visibles obtenus avant et après recuit de la CA pour différentes épaisseurs (a et b). Ratios H/J obtenus avant et après recuit de la CA pour différentes épaisseurs (c et d) 110
4.19 Diffractogrammes des rayons X des CA à base de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$. Étude de l'influence de l'épaisseur et du ratio donneur : accepteur. 111
4.20 Images topographiques de la CA réalisées à l'AFM, en fonction de la concentration initiale et du ratio donneur : accepteur. 112
4.21 Rugosité R_{RMS} des CA en fonction de la concentration totale de la solution de p-DTS$(FBTTh_2)_2$: $PC_{61}BM$. 112
4.22 Structures des trois différents types de cellules solaires étudiés. a. Structure directe utilisant du PEDOT :PSS comme CTT. b. Structure inverse utilisant une CTE à base de ZnO sol-gel. c. Structure inverse utilisant une CTE à base de ZnO NPs. 113

4.23 a. Comparaison des courants dans le noir obtenus avec une BHJ à base de P3HT ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et déposée à la tournette sur 3 différentes interfaces : ZnO NPs, ZnO sol-gel et PEDOT :PSS. b.Comparaison des courbes J(V) obtenues sous éclairement avec une BHJ à base de P3HT ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et déposée à la tournette sur 3 différentes interfaces : ZnO NPs, ZnO sol-gel et PEDOT :PSS. 115
4.24 Images réalisées au microscope optique avec un grossissement X10 de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une interface de ZnO NPs. Cette image est constituée de 6 images juxtaposées. 116
4.25 Images réalisées au profilomètre optique. a. CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une couche de ZnO NPs. b. Détails d'un point de démouillage. 117
4.26 Enveloppes de mouillabilité des différentes interfaces, ZnO sol-gel, ZnO NPs et PEDOT : PSS et position de l'énergie de surface de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (■) par rapport à ses enveloppes. 117
4.27 Images AFM d'une couche de ZnO NPs (a), de ZnO sol-gel (b) et de PEDOT : PSS (c). . 118
4.28 a. Viscosité dynamique à 1000 s^{-1} des différents additifs dilués dans du CB. b. Tension de surface des différents additifs dilués dans du CB. 119
4.29 Densité de courant mesurée dans le noir à -0,9V pour des cellules faites à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM avec du ZnO NPs (a) ou du ZnO sol-gel (c) comme CTE. PCE des cellules faites à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM avec du ZnO NPs (b) ou du ZnO sol-gel (d) comme CTE. 120
4.30 Images réalisées au microscope optique de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée sur une surface de ZnO NPs. a. Images de la couche active contenant 0% de HMPS. b. Images de la couche active contenant 2,5% de HMPS. c. Images de la couche active contenant 15% de HMPS. 121
4.31 Effet du type et de la concentration en PS sur l'épaisseur de la CA. 122
4.32 Paramètres photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec différents ratios de PS en structure inverse avec du ZnO NPs comme CTE 123
4.33 Paramètres photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec différents ratios de PS en structure inverse avec du ZnO sol-gel comme CTE 124
4.34 Architecture inverse utilisée pour le test des solvants binaires non toxiques. 125
4.35 Photos de cellules réalisées avec le mélange cyclohexanone/m-xylène (a) et cellules obtenues avec les autres mélanges déterminés avec la méthode de Hansen (b). 126
4.36 Courbes I(V) à la lumière de cellules réalisées avec le mélange CH(41%)/MX(59%) et le CB sans DIO (a) et avec 0,4% v/v DIO (c). Courbes I(V) dans le noir de cellules réalisées avec le mélange CH(41%)/MX(59%) et le CB sans DIO (b) et avec 0,4% v/v DIO (d). . . 127

4.37 Influence de l'ajout du MNA sur les performances photovoltaïques des cellules réalisées avec p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM. 128

4.38 Protocole mis en place pour étudier l'influence de la température et de la lumière sur la CA lorsque celle-ci est exposée à l'air. 129

4.39 Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% v/v de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■). 130

4.40 Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB ne contenant pas de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■). 131

4.41 Performances photovoltaïques obtenues avec une CA déposée à partir de CB ne contenant pas de DIO puis recuites 5 min à l'air dans le noir (■) ou en BAG (■). 132

4.42 Performances photovoltaïques de cellules directes obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air (■) ou en BAG (■). 133

4.43 Spectre de transmittance du filtre UV utilisé pour protéger les cellules lors du recuit à l'air. 134

4.44 Performances photovoltaïques de cellules inverses obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air avec un filtre UV (■) ou en BAG (■). 134

4.45 Performances photovoltaïques de cellules inverses obtenues avec une CA déposée à partir de CB contenant 0,4% de DIO puis recuite 5 min à l'air sous lumière bleue (λ = 421 nm) (■) ou en BAG (■). 135

4.46 Performances photovoltaïques obtenues après vieillissement thermique (à 85°C) sous atmosphère inerte de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM contenant 0% de PS (■), 5% de LMPS (■), 5% de HMPS (■). 137

4.47 Courbes I(V) et spectres UV-visibles de cellules solaires dont la CA a été vieillie thermiquement (à 85°C) sous atmosphère inerte. a. Courbes I(V) d'une cellule contenant 0% de PS, b. Courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de LMPS, courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de HMPS. d. Spectres I(V) d'une CA contenant 0% de PS, e. Spectres I(V) d'une CA contenant 5% de LMPS, e. Spectres I(V) d'une CA contenant 5% de HMPS. . 138

4.48 Ratio H/J de CA obtenues avec 0% de PS, 5% de LMPS et 5% de HMPS en fonction du temps de vieillissement thermique à 85°C. 139

4.49 Images AFM topographiques de CA obtenues avec 0% de PS, 5% de LMPS et 5% de HMPS sans vieillissement thermique à 85°C (t = 0 j) et après 27 jours (t = 27 j). 139

4.50 Performances photovoltaïques obtenues après vieillissement sous 100 mw/cm^2 avec un spectre AM 1.5 G en BAG de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM contenant 0% de PS (■), 5% de LMPS (■), 5% de HMPS (■). 140

4.51 Courbes I(V) de cellules solaires dont la CA a été vieillie sous 1 sun en BAG. a. Courbes I(V) d'une cellule contenant 0% de PS, b. Courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de LMPS, courbes I(V) d'une cellule contenant 5% de HMPS. 141

5.1 Performances photovoltaïques de cellules inverses à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM (ratio 6 : 4, concentration totale de 35 mg/ml) réalisées avec une CTE de ZnO sol-gel préparée avec du butanol (■) ou de l'éthanol (■) en fonction du temps de maturation de la solution. 146

5.2 Spectre en transmittance du filtre UV utilisé pour l'encapsulation des cellules réalisées par ARMOR (•) et de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM (ratio 6 : 4, concentration totale de 35 mg/ml) (•). 147

5.3 Activation à la lumière des cellules solaires inverses réalisées avec une CTE de ZnO so-gel à base d'éthanol. a. Courbes I(V) des cellules solaires obtenues toutes les deux minutes avec le filtre UV utilisé pour l'encapsulation. b. Performances photovoltaïques en fonction du temps d'illumination avec le filtre UV (■) et sans le filtre UV (■). 148

5.4 Activation à la lumière des cellules solaires inverses réalisées avec une CTE de ZnO so-gel à base de butanol. a. Courbes I(V) des cellules obtenues toutes les deux minutes avec le filtre UV utilisé pour l'encapsulation. b. Performances photovoltaïques en fonction du temps d'illumination avec le filtre UV (■) et sans le filtre UV (■). 148

5.5 a. Viscosité dynamique extraite à 1000s^{-1} des solutions de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM en fonction de la concentration totale de la solution. b. Tension de surface de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM en fonction de la concentration totale de la solution. 150

5.6 a. Viscosité dynamique de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM extraite à 1000 s^{-1} en fonction du pourcentage massique et du type de PS : LMPS (■) et HMPS (●). b. Viscosité dynamique de la solution de CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM extraite à 1000 s^{-1} en fonction de la température de la solution pour différentes concentrations massiques en LMPS. 151

5.7 Images numérisées de lames de verre recouvertes de CA réalisées par enduction à racle en fonction de la concentration initiale de la solution et la vitesse d'enduction. 152

5.8 Épaisseur de la CA en fonction de l'inverse des niveaux gris. 152

5.9 Épaisseur de la CA en fonction de la concentration totale de la solution pour différentes vitesses d'enduction. 153

5.10 Performances photovoltaïques de cellules réalisées à l'air en fonction de l'épaisseur de la CA. 154

5.11 Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction de l'épaisseur de la CA. 155

5.12 a. Spectres UV-visibles de la CA en fonction de son épaisseur. a. Spectres UV-visibles normalisée à 628 nm de la CA en fonction de son épaisseur. 155
5.13 Ratios H/J des spectres UV-visibles en fonction de l'épaisseur de la CA et pour différentes vitesses d'enduction. 156
5.14 Architecture d'une cellule inverse réalisée avec le procédé d'enduction à racle. 156
5.15 Performances photovoltaïques obtenues en fonction de la vitesse d'enduction. Résultats obtenus sans PS (■), avec 7,5% de PS 700 000 M (■), avec 7,5% de PS 2 000 000 M (■). 157
5.16 Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction de la vitesse d'enduction. Résultats obtenus sans PS (■), avec 7,5% de PS 700 000 M (■), avec 7,5% de PS 2 000 000 M (■). 157
5.17 Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de CB contenant 0,4% v/v de DIO et 7,5% de PS 2 000 000 M en fonction de la température d'enduction. 158
5.18 Performances photovoltaïques de cellules solaires en fonction des différents mélanges binaires déterminés avec la méthode de Hansen. 159
5.19 Pourcentage de cellules fonctionnant en fonction des différents mélanges binaires déterminés avec la méthode de Hansen. 160
5.20 Performances photovoltaïques obtenues en fonction de la concentration en m-xylène dans la solution. 160
5.21 a.Spectres UV-visibles en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA. b.Spectres UV-visibles normalisés à 628 nm en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA. 161
5.22 Ratio H/J des spectres UV-visibles en fonction du pourcentage en m-xylène dans la solution de CA. 161
5.23 Performances photovoltaïques obtenues en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA. 162
5.24 a. Spectres UV-visibles obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA. b.Spectres UV-visibles normalisés à 628 nm obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO au sein de la solution de CA. 163
5.25 Ratios H/J des spectres UV-visibles obtenus en fonction du pourcentage (% v/v) de DIO sein de la solution de CA. 163
5.26 Images microscopes obtenues sous lumière polarisée d'une couche de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (a) et de la CA avec un ratio p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM de 6 : 4 (b). 164
5.27 Images microscope de la CA en fonction du pourcentage volumique de DIO. 164

Liste des tableaux

1.1 Tableau non-exhaustif répertoriant les CTT et les CTE les plus utilisés 16

1.2 Tableau répertoriant les molécules donneuses d'électrons déposables par voie liquide les plus performantes à ce jour. 36

2.1 Tableau répertoriant les composantes dispersives et polaires des tensions de surface des 3 liquides utilisés pour la détermination des propriétés de mouillabilité des différentes couches étudiées lors de ces travaux de thèse 61

2.2 Tableau répertoriant les composantes dispersives et polaires des énergies de surface des 3 substrats utilisés pour la détermination des tensions de surface des solutions utilisées lors de ces travaux de thèse 62

3.1 Tableau répertoriant les HSP des solvants utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires 67

3.2 Tableau répertoriant les coefficients polynomiaux et de corrélations des courbes de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ extrapolées à partir des données expérimentales. 68

3.3 Paramètres HSP de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en fonction de la concentration en solution souhaitée. 70

3.4 Tableau répertoriant les HSP des trois "mauvais" solvants utilisés pour la méthode des gradients de solvants binaires dans le cas du PC$_{61}$BM 73

3.5 Pourcentage volumique de CB nécessaire à la dissolution d'une certaine quantité de PC$_{61}$BM pour différents mélanges binaires 74

3.6 Paramètres HSP de la molécule de PC$_{61}$BM en fonction de la concentration souhaitée en solution. 74

3.7 Tableau répertoriant les HSP des solvants utilisables pour un procédé industriel ainsi que leur point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg. 78

3.8 Tableau répertoriant les HSP de la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$, de la sphère de solubilité de la molécule de PC$_{61}$BM et de la sphère de jonction 79

3.9 Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. 81

3.10 Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. 83

3.11 Tableau répertoriant le RED du CB calculé par rapport aux sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que son point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg. 86

3.12 Tableau répertoriant les mélanges binaires déterminés avec la méthode de la sphère de jonction et celle par rapport à la sphère de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. 86

3.13 Tableau répertoriant le RED du DIO calculé par rapport aux sphères de solubilité des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que son point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg. 89

3.14 Tableau répertoriant les solvants utilisables pour un procédé industriel avec le calcul du RED par rapport aux sphères des molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM ainsi que leur point d'ébullition défini à pression atmosphérique soit 760 mmHg. 90

4.1 Tableau répertoriant les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec une CA à base de P3HT : PC$_{61}$BM ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM déposée à la tournette sur 3 types d'interface. 114

4.2 Propriétés physiques et chimiques des différentes couches interfaciales utilisées pour la fabrication des cellules solaires et mesures des points de démouillage au sein de la couche active à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée à la tournette sur 3 types d'interface. 116

4.3 Caractérisations des points de démouillage au sein de la CA à base de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ déposée à la tournette en fonction du pourcentage massique en HMPS dans la CA. 122

4.4 Tableau répertoriant les performances photovoltaïques des cellules solaires réalisées avec une CA à base de P3HT : PC$_{61}$BM ou de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$: PC$_{61}$BM déposée à la tournette sur 3 types d'interface. 126

5.1 Viscosités dynamiques extraites à 1000 s^{-1} des solutions de ZnO sol-gel faites avec de l'éthanol et du butanol. 146

A.1 Tableau répertoriant les mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de jonction en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. 177

A.2 Tableau répertoriant les mélanges ternaires déterminés par rapport à la sphère de solubilité de la molécule de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mesure de solubiliser les molécules de p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ et de PC$_{61}$BM à des concentrations respectives de 21 mg/ml et 14 mg/ml. 178

Bibliographie

[1] https ://ici.radio-canada.ca/nouvelles/dossiers/kyoto/rechauffement_3.html.

[2] Michel Brunet, Franck Guy, David Pilbeam, Hassane Taisso Mackaye, Andossa Likius, Djimdoumalbaye Ahounta, Alain Beauvilain, Cécile Blondel, Hervé Bocherens, Jean-Renaud Boisserie, Louis De Bonis, Yves Coppens, Jean Dejax, Christiane Denys, Philippe Duringer, Véra Eisenmann, Gongdibé Fanone, Pierre Fronty, Denis Geraads, Thomas Lehmann, Fabrice Lihoreau, Antoine Louchart, Adoum Mahamat, Gildas Merceron, Guy Mouchelin, Olga Otero, Pablo Pelaez Campomanes, Marcia Ponce De Leon, Jean-Claude Rage, Michel Sapanet, Mathieu Schuster, Jean Sudre, Pascal Tassy, Xavier Valentin, Patrick Vignaud, Laurent Viriot, Antoine Zazzo, and Christoph Zollikofer. A new hominid from the Upper Miocene of Chad, Central Africa. *Nature*, 418(6894) :145–51, jul 2002.

[3] http ://www.worldometers.info/fr/population-mondiale/.

[4] Patrick Verley. *La Révolution industrielle* . Collection Folio histoire(n° 77), 1997.

[5] Jérôme Bonaldi. *Les 1001 inventions qui ont changé le monde*. Flammarion, 2010.

[6] http ://www.observationsociete.fr/lesp%C3%A9rance-de-vie-augmente-l%C3%A9cart-hommes-femmes-diminue.

[7] Andrew D King, Markus G Donat, Erich M Fischer, Ed Hawkins, Lisa V Alexander, David J Karoly, Andrea J Dittus, Sophie C Lewis, and Sarah E Perkins. The timing of anthropogenic emergence in simulated climate extremes. *Environmental Research Letters*, 10(9) :094015, September 2015.

[8] National Rewable Energy laboratory (NREL). *Renewable energy data book*. 2015.

[9] BP, editor. *Statistical Review of World Energy*. Whitehouse Associates London, June 2015.

[10] Thelma Carrier, Isabelle Collet, Sami Louati, and Didier Reynaud. *Chiffres clés des énergies renouvelables-Edition 2015*. Commissariat général du développement durable, Décembre 2015.

[11] Panorama énergies-climat, édition 2015.

[12] H. Hertz. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8) :983–1000, 1887.

[13] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6) :132–148, 1905.

[14] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8) :549–560, 1905.

[15] A. Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Annalen der Physik*, 322(10) :891–921, 1905.

[16] A. Einstein. Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig ? *Annalen der Physik*, 323(13) :639–641, 1905.

[17] Max Planck. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 309(3) :553–563, 1901.

[18] http ://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.

[19] Martin Pope and Charles E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 1999.

[20] Gregory Wannier. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physical Review*, 52(3) :191–197, aug 1937.

[21] Angus Rockett. *The Materials Science of Semiconductors*, volume 20. Springer Science & Business Media, 2007.

[22] J. Frenkel. On the Transformation of light into Heat in Solids. I. *Physical Review*, 37(1) :17–44, jan 1931.

[23] Brian A. Gregg and Mark C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells : Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, 93(6) :3605, 2003.

[24] N S Sariciftci, L Smilowitz, A J Heeger, and F Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science (New York, N.Y.)*, 258(5087) :1474–6, nov 1992.

[25] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials*, 15(10) :1617–1622, oct 2005.

[26] Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery, and Yang Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4(11) :864–868, oct 2005.

[27] Youngkyoo Kim, Steffan Cook, Sachetan M. Tuladhar, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, James R. Durrant, Donal D. C. Bradley, Mark Giles, Iain McCulloch, Chang-Sik Ha, and Moonhor Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene :fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5(3) :197–203, feb 2006.

[28] S. Ludwigs. *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Advances in Polymer Science. Springer Berlin Heidelberg, 2014.

[29] Carsten Deibel, Daniel Mack, Julien Gorenflot, Achim Schöll, Stefan Krause, Friedrich Reinert, Daniel Rauh, and Vladimir Dyakonov. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B*, 81(8) :085202, feb 2010.

[30] Ze-Lei Guan, Jong Bok Kim, He Wang, Cherno Jaye, Daniel A. Fischer, Yueh-Lin Loo, and Antoine Kahn. Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene) :phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Organic Electronics*, 11(11) :1779–1785, nov 2010.

[31] Paul E. Shaw, Arvydas Ruseckas, and Ifor D. W. Samuel. Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20(18) :3516–3520, jul 2008.

[32] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen. Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. *Physical Review B*, 59(23) :15346–15351, jun 1999.

[33] L. R. Damiani and R. D. Mansano. Deposition and Characterization of Indium-Tin Oxide Thin Films Deposited by RF Sputtering. *ECS Transactions*, 9(1) :251–258, 2007.

[34] Do Young Kim, Galileo Sarasqueta, and Franky So. SnPc :C(60) bulk heterojunction organic photovoltaic cells with MoO(3) interlayer. *Solar energy materials and solar cells*, 93(8) :1452–1456, 2009.

[35] 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. *Journal of Applied Physics*, 112(9) :094503, 2012.

[36] I Hancox, L A Rochford, D Clare, P Sullivan, and T S Jones. Utilizing n-type vanadium oxide films as hole-extracting layers for small molecule organic photovoltaics. *Applied physics letters*, 99(1), 2011.

[37] Yanming Sun, Jung Hwa Seo, Christopher J Takacs, Jason Seifter, and Alan J Heeger. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(14) :1679–1683, 2011.

[38] Frédéric Guillain, Dimitris Tsikritzis, George Skoulatakis, Stella Kennou, Guillaume Wantz, and Laurence Vignau. Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122 :251–256, mar 2014.

[39] Aung Ko Ko Kyaw, Dong Hwan Wang, Vinay Gupta, Jie Zhang, Suresh Chand, Guillermo C Bazan, and Alan J Heeger. Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure. *Advanced Materials*, 25(17) :2397–2402, 2013.

[40] T. M. Brown, J. S. Kim, D. Y., R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast. Effect of poly(3,4-ethylene dioxythiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy. *Synthetic metals*, 111-12 :285–287, 2000.

[41] Shu Zhong, Rui Wang, Hong Ying Mao, Zhicai He, Hongbin Wu, Wei Chen, and Yong Cao. Interface investigation of the alcohol-/water-soluble conjugated polymer PFN as cathode interfacial layer in organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 114(11) :113709, sep 2013.

[42] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2) :183, 1986.

[43] Yücel Sahin, Salima Alem, Rémi de Bettignies, and Jean-Michel Nunzi. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films*, 476(2) :340–343, apr 2005.

[44] Mingdong Wang, Fangyan Xie, Jun Du, Qin Tang, Shizhao Zheng, Qian Miao, Jian Chen, Ni Zhao, and J.B. Xu. Degradation mechanism of organic solar cells with aluminum cathode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12) :3303–3310, dec 2011.

[45] Masahiro Hiramoto, Hiroshi Fujiwara, and Masaaki Yokoyama. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Applied Physics Letters*, 58(10) :1062, mar 1991.

[46] Masahiro Hiramoto, Hiroshi Fujiwara, and Masaaki Yokoyama. p-i-n like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *Journal of Applied Physics*, 72(8) :3781, oct 1992.

[47] 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 photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 62(6) :585, feb 1993.

[48] Jan C. Hummelen, Brian W. Knight, F. LePeq, Fred Wudl, Jie Yao, and Charles L. Wilkins. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(3) :532–538, feb 1995.

[49] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270(5243) :1789–1791, dec 1995.

[50] Fernando Langa and Jean-Francois Nierengarten. *Fullerenes : Principles and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2007.

[51] Christian B Nielsen, Sarah Holliday, Hung-Yang Chen, Samuel J Cryer, and Iain McCulloch. Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells. *Accounts of chemical research*, 48(11) :2803–12, nov 2015.

[52] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz. P3HT :PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, 23(31) :3597–3602, aug 2011.

[53] A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Hal, J. L. J. van Dongen, and R. A. J. Janssen. Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(4) :255–262, aug 2001.

[54] J.K.J. van Duren, A. Dhanabalan, P.A. van Hal, and R.A.J. Janssen. Low-bandgap polymer photovoltaic cells. *Synthetic Metals*, 121(1-3) :1587–1588, mar 2001.

[55] Yuhang Liu, Jingbo Zhao, Zhengke Li, Cheng Mu, Wei Ma, Huawei Hu, Kui Jiang, Haoran Lin, Harald Ade, and He Yan. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature communications*, 5 :5293, jan 2014.

[56] Huawei Hu, Kui Jiang, Guofang Yang, Jing Liu, Zhengke Li, Haoran Lin, Yuhang Liu, Jingbo Zhao, Jie Zhang, Fei Huang, Yongquan Qu, Wei Ma, and He Yan. Terthiophene-based D-A polymer with an asymmetric arrangement of alkyl chains that enables efficient polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 137(44) :14149–57, nov 2015.

[57] R. Hulstrom, R. Bird, and C. Riordan. Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions. *Solar Cells*, 15(4) :365–391, dec 1985.

[58] C. Riordan and R. Hulstron. What is an air mass 1.5 spectrum ? (solar cell performance calculations). In *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*, pages 1085–1088. IEEE, 1990.

[59] Afshin Izadian, Arash Pourtaherian, and Sarasadat Motahari. Basic model and governing equation of solar cells used in power and control applications. In *2012 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, pages 1483–1488. IEEE, sep 2012.

[60] M C Scharber and N S Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in polymer science*, 38(12) :1929–1940, dec 2013.

[61] Yongsheng Chen, Xiangjian Wan, and Guankui Long. High Performance Photovoltaic Applications Using Solution-Processed Small Molecules. *Accounts of Chemical Research*, 46(11) :2645–2655, nov 2013.

[62] D L Morel, A K Ghosh, T Feng, E L Stogryn, P E Purwin, R F Shaw, and C Fishman. High-efficiency organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 32(8) :495–497, 1978.

[63] L Schmidt-Mende, a Fechtenkötter, K Müllen, E Moons, R H Friend, and J D MacKenzie. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293(5532) :1119–22, aug 2001.

[64] John E. Anthony, David L. Eaton, and Sean R. Parkin. A Road Map to Stable, Soluble, Easily Crystallized Pentacene Derivatives. *Organic Letters*, 4(1) :15–18, jan 2002.

[65] M.T. Lloyd, A.C. Mayer, A.S. Tayi, A.M. Bowen, T.G. Kasen, D.J. Herman, D.A. Mourey, J.E. Anthony, and G.G. Malliaras. Photovoltaic cells from a soluble pentacene derivative. *Organic Electronics*, 7(5) :243–248, oct 2006.

[66] Xiaobo Sun, Yinhua Zhou, Weicai Wu, Yunqi Liu, Wenjing Tian, Gui Yu, Wenfeng Qiu, Shiyan Chen, and Daoben Zhu. X-shaped oligothiophenes as a new class of electron donors for bulk-heterojunction solar cells. *The journal of physical chemistry. B*, 110(15) :7702–7707, 2006.

[67] Antonio Cravino, Sophie Roquet, Olivier Alévêque, Philippe Leriche, Pierre Frère, and Jean Roncali. Triphenylamine-Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics. *Chemistry of Materials*, 18(10) :2584–2590, may 2006.

[68] Sophie Roquet, Antonio Cravino, Philippe Leriche, Olivier Alévêque, Pierre Frère, and Jean Roncali. Triphenylamine-thienylenevinylene hybrid systems with internal charge transfer as donor materials for heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 128(10) :3459–66, mar 2006.

[69] Matthew T Lloyd, Alex C Mayer, Sankar Subramanian, Devin A Mourey, Dave J Herman, Amit V Bapat, John E Anthony, and George G Malliaras. Efficient solution-processed photovoltaic cells based on an anthradithiophene/fullerene blend. *Journal of the american chemical society*, 129(29) :9144–9149, 2007.

[70] Nils M Kronenberg, Manuela Deppisch, Frank Würthner, Hans W A Lademann, Kaja Deing, and Klaus Meerholz. Bulk heterojunction organic solar cells based on merocyanine colorants. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 48 :6489–91, dec 2008.

[71] Fabio Silvestri, Michael D Irwin, Luca Beverina, Antonio Facchetti, Giorgio A Pagani, and Tobin J Marks. Efficient squaraine-based solution processable bulk-heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(52) :17640–1, dec 2008.

[72] Bright Walker, Arnold B Tomayo, Xuan-Dung Dang, Peter Zalar, Jung Hwa Seo, Andres Garcia, Mananya Tantiwiwat, and Thuc-Quyen Nguyen. Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced functional materials*, 19(19) :3063–3069, oct 2009.

[73] Jiaoyan Zhou, Xiangjian Wan, Yongsheng Liu, Guankui Long, Fei Wang, Zhi Li, Yi Zuo, Chenxi Li, and Yongsheng Chen. A Planar Small Molecule with Dithienosilole Core for High Efficiency Solution-Processed Organic Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials*, 23(21) :4666–4668, nov 2011.

[74] Yanming Sun, Gregory C Welch, Wei Lin Leong, Christopher J Takacs, Guillermo C Bazan, and Alan J Heeger. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nature materials*, 11(1) :44–48, jan 2012.

[75] Kazuo Takimiya, Itaru Osaka, Takamichi Mori, and Masahiro Nakano. Organic semiconductors based on [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene substructure. *Accounts of chemical research*, 47(5) :1493–502, may 2014.

[76] Lijun Huo and Jianhui Hou. Benzo}[1,2-b :4,5-b‘]dithiophene-based conjugated polymers : band gap and energy level control and their application in polymer solar cells. *Polymer Chemistry*, 2(11) :2453, oct 2011.

[77] Jiaoyan Zhou, Xiangjian Wan, Yongsheng Liu, Yi Zuo, Zhi Li, Guangrui He, Guankui Long, Wang Ni, Chenxi Li, Xuncheng Su, and Yongsheng Chen. Small Molecules Based on Benzo{[}1,2-b :4,5-b ‘]dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells. *Journal of the American chemical society*, 134(39) :16345–16351, oct 2012.

[78] Bin Kan, Qian Zhang, Miaomiao Li, Xiangjian Wan, Wang Ni, Guankui Long, Yunchuang Wang, Xuan Yang, Huanran Feng, and Yongsheng Chen. Solution-processed organic solar cells based on dialkylthiol-substituted benzodithiophene unit with efficiency near 10%. *Journal of the American Chemical Society*, 136(44) :15529–32, nov 2014.

[79] Challuri Vijay Kumar, Lydia Cabau, Emmanuel N. Koukaras, Ganesh D. Sharma, and Emilio Palomares. Efficient solution processed D1-A-D2-A-D1 small molecules bulk heterojunction solar cells based on alkoxy triphenylamine and benzo[1,2-b :4,5-b‘]thiophene units. *Organic Electronics*, 26 :36–47, nov 2015.

[80] Amaresh Mishra, Chang-Qi Ma, and Peter Bäuerle. Functional oligothiophenes : molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chemical reviews*, 109(3) :1141–276, mar 2009.

[81] Bin Kan, Miaomiao Li, Qian Zhang, Feng Liu, Xiangjian Wan, Yunchuang Wang, Wang Ni, Guankui Long, Xuan Yang, Huanran Feng, Yi Zuo, Mingtao Zhang, Fei Huang, Yong Cao, Thomas P Russell, and Yongsheng Chen. A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, 137(11) :3886–3893, mar 2015.

[82] Daobin Yang, Yan Jiao, Lin Yang, Yao Chen, Satoshi Mizoi, Yan Huang, Xuemei Pu, Zhiyun Lu, Hisahiro Sasabe, and Junji Kido. Cyano-substitution on the endcapping group : facile access toward asymmetrical squaraine showing strong dipoledipole interactions as a high performance small molecular organic solar cells material. *J. Mater. Chem. A*, 3(34) :17704–17712, aug 2015.

[83] Daobin Yang, Lin Yang, Yan Huang, Yan Jiao, Tsukasa Igarashi, Yao Chen, Zhiyun Lu, Xuemei Pu, Hisahiro Sasabe, and Junji Kido. Asymmetrical Squaraines Bearing Fluorine-Substituted Indoline Moieties for HighPerformance Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 7(24) :13675–84, jun 2015.

[84] Jurgen Kesters, Pieter Verstappen, Mathias Kelchtermans, Laurence Lutsen, Dirk Vanderzande, and Wouter Maes. Porphyrin-Based Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics : The Rise of the Colors of Life. *Advanced Energy Materials*, 5(13) :n/a–n/a, jul 2015.

[85] M Victoria Martínez-Díaz, Gema de la Torre, and Tomás Torres. Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 46(38) :7090–108, oct 2010.

[86] Hongmei Qin, Lisheng Li, Fangqing Guo, Shijian Su, Junbiao Peng, Yong Cao, and Xiaobin Peng. Solution-processed bulk heterojunction solar cells based on a porphyrin small molecule with 7% power conversion efficiency. *Energy & Environmental Science*, 7(4) :1397, mar 2014.

[87] Song Chen, Liangang Xiao, Xunjin Zhu, Xiaobing Peng, Wai-Kwok Wong, and Wai-Yeung Wong. Solution-processed new porphyrin-based small molecules as electron donors for highly efficient organic photovoltaics. *Chem. Commun.*, 51(77) :14439–14442, 2015.

[88] Lisheng Li, Liangang Xiao, Hongmei Qin, Ke Gao, Junbiao Peng, Yong Cao, Feng Liu, Thomas P Russell, and Xiaobin Peng. High-Efficiency Small Molecule-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells Enhanced by Additive Annealing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(38) :21495–21502, sep 2015.

[89] Prashant Sonar, Ging-Meng Ng, Ting Ting Lin, Ananth Dodabalapur, and Zhi-Kuan Chen. Solution processable low bandgap diketopyrrolopyrrole (DPP) based derivatives : novel acceptors for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20(18) :3626, apr 2010.

[90] Jae Woong Jung, Thomas P. Russell, and Won Ho Jo. A Small Molecule Composed of Dithienopyran and Diketopyrrolopyrrole as Versatile Electron Donor Compatible with Both Fullerene and Nonfullerene Electron Acceptors for High Performance Organic Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 27(13) :4865–4870, jul 2015.

[91] Jin-Liang Wang, Zhuo Wu, Jing-Sheng Miao, Kai-Kai Liu, Zheng-Feng Chang, Ru-Bo Zhang, Hong-Bin Wu, and Yong Cao. Solution-Processed Diketopyrrolopyrrole-Containing Small-Molecule Organic Solar Cells with 7.0% Efficiency : In-Depth Investigation on the Effects of Structure Modification and Solvent Vapor Annealing. *Chemistry of Materials*, 27(12) :4338–4348, jun 2015.

[92] Xiaofeng Liu, Yanming Sun, Louis a Perez, Wen Wen, Michael F Toney, Alan J Heeger, and Guillermo C Bazan. Narrow-band-gap conjugated chromophores with extended molecular lengths. *Journal of the American Chemical Society*, 134(51) :20609–12, dec 2012.

[93] Andres Garcia, Gregory C Welch, Erin L Ratcliff, David S Ginley, Guillermo C Bazan, and Dana C Olson. Improvement of interfacial contacts for new small-molecule bulk-heterojunction organic photovoltaics. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(39) :5368–5373, 2012.

[94] van der Poll Thomas S., Love John A., Nguyen Thuc-Quyen, and Bazan Guillermo C. Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells. *Advanced Materials*, 24(27) :3646–3649, jul 2012.

[95] Vinay Gupta, Aung Ko Ko Kyaw, Dong Hwan Wang, Suresh Chand, Guillermo C. Bazan, and Alan J. Heeger. Barium : An Efficient Cathode Layer for Bulk-heterojunction Solar Cells. *Scientific Reports*, 3 :6–11, jun 2013.

[96] Yanming Sun, Jason Seifter, Lijun Huo, Yali Yang, Ben B. Y. Hsu, Huiqiong Zhou, Xiaobo Sun, Steven Xiao, Lei Jiang, and Alan J. Heeger. High-Performance Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells Based on a Dithienogermole-Containing Molecular Donor. *Advanced Energy Materials*, 5(3) :n/a–n/a, feb 2015.

[97] Yi Zuo, Qiang Zhang, Xiangjian Wan, Miaomiao Li, Huijing Zhang, Chenxi Li, and Yongsheng Chen. A small molecule with selenophene as the central block for high performance solution-processed organic solar cells. *Organic Electronics*, 19 :98–104, apr 2015.

[98] Yunchuang Wang, Qian Zhang, Feng Liu, Xiangjian Wan, Bin Kan, Huanran Feng, Xuan Yang, Thomas P. Russell, and Yongsheng Chen. Alkylthio substituted thiophene modified benzodithiophene-based highly efficient photovoltaic small molecules. *Organic Electronics*, 28 :263–268, January 2016.

[99] Wang Ni, Miaomiao Li, Xiangjian Wan, Huanran Feng, Bin Kan, Yi Zuo, and Yongsheng Chen. A high-performance photovoltaic small molecule developed by modifying the chemical structure and optimizing the morphology of the active layer. *RSC Advances*, 4(60) :31977, jul 2014.

[100] Jiaoyan Zhou, Yi Zuo, Xiangjian Wan, Guankui Long, Qian Zhang, Wang Ni, Yongsheng Liu, Zhi Li, Guangrui He, Chenxi Li, Bin Kan, Miaomiao Li, and Yongsheng Chen. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23) :8484–7, jun 2013.

[101] Qian Zhang, Yunchuang Wang, Bin Kan, Xiangjian Wan, Feng Liu, Wang Ni, Huanran Feng, Thomas P Russell, and Yongsheng Chen. A solution-processed high performance organic solar cell using a small molecule with the thieno[3,2-b]thiophene central unit. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 51(83) :15268–71, oct 2015.

[102] Jin-Liang Wang, Qing-Ru Yin, Jing-Sheng Miao, Zhuo Wu, Zheng-Feng Chang, Yue Cao, Ru-Bo Zhang, Jie-Yu Wang, Hong-Bin Wu, and Yong Cao. Rational Design of Small Molecular Donor for Solution-Processed Organic Photovoltaics with 8.1% Efficiency and High Fill Factor via Multiple Fluorine Substituents and Thiophene Bridge. *Advanced Functional Materials*, 25(23) :3514–3523, jun 2015.

[103] Yongsheng Liu, Chun-chao Chen, Ziruo Hong, Jing Gao, Yang Michael Yang, Huanping Zhou, Letian Dou, Gang Li, and Yang Michael Yang. Solution-processed small-molecule solar cells : breaking the 10% power conversion efficiency. *Scientific reports*, 3 :3356, jan 2013.

[104] Yongsheng Liu, Yang Michael Yang, Chun-Chao Chen, Qi Chen, Letian Dou, Ziruo Hong, Gang Li, and Yang Yang. Solution-processed small molecules using different electron linkers for high-performance solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(33) :4657–62, sep 2013.

[105] Hyeonjun Jo, Sojin Park, Hyeju Choi, Subok Lee, Kihyung Song, S. Biswas, Abhishek Sharma, Ganesh. D. Sharma, and Jaejung Ko. S,N-Heteropentacene based small molecules with ADA structure for solution processed organic bulk heterojunction solar cells. *RSC Adv.*, 5(123) :102115–102125, nov 2015.

[106] A. Martin, J. Newburger, and A. Adjei. Extended Hildebrand solubility approach : Solubility of theophylline in polar binary solvents. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 69(5) :487–491, 1980.

[107] Attila Imre and W. Alexander Van Hook. Liquid-liquid demixing from solutions of polystyrene. 1. A review. 2. Improved correlation with solvent properties. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(2) :637–661, 1996.

[108] C. M. Hansen. Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook. In *Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook*, chapter 1. CRC Press, 2nd edn edition, 2007.

[109] Hansen CM. *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient Doctoral Dissertation*. PhD thesis, .University of Copenhagen, 1967.

[110] Charles M. Hansen. The universality of the solubility parameter. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 8(1) :2–11, 1969.

[111] Joël H. Hildebrandt and Robert S. Scott. The Solubility of Nonelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 55(4) :619–620, apr 1951.

[112] Charles M Hansen and Allan L Smith. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C60 fullerene in organic solvents and in polymers. *Carbon*, 42(8-9) :1591–1597, jan 2004.

[113] Florian Machui, Stefan Langner, Xiangdong Zhu, Steven Abbott, and Christoph J. Brabec. Determination of the P3HT :PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method : Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100 :138–146, may 2012.

[114] Bright Walker, Arnold Tamayo, Duc T. Duong, Xuang Dung Dang, Chunki Kim, Jimmy Granstrom, and Thuc Quyen Nguyen. A systematic approach to solvent selection based on cohesive energy densities in a molecular bulk heterojunction system. *Advanced Energy Materials*, 1(2) :221–229, 2011.

[115] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, and C.J. Brabec. Determination of the p3ht :pcbm solubility parameters via a binary solvent gradient method : Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 100 :138–146, 2012.

[116] I. Burgués-Ceballos, F. Machui, J. Min, T. Ameri, M.M. Voigt, Y.N. Luponosov, S.A. Ponomarenko, P.D. Lacharmoise, M. Campoy-Quiles, and C.J. Brabec. Solubility based identification of green solvents for small molecule organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(10) :1449–1457, 2014.

[117] Roar Søndergaard, Markus Hösel, Dechan Angmo, Thue T. Larsen-Olsen, and Frederik C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*, 15(1-2) :36–49, jan 2012.

[118] Bing Zhang, Heeyeop Chae, and Sung Min Cho. Screen-printed polymer :fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(2R) :020208, 2009.

[119] Junwoo Kim, Navaneethan Duraisamy, Taik-Min Lee, Inyoung Kim, and Kyung-Hyun Choi. Screen printed silver top electrode for efficient inverted organic solar cells. *Materials Research Bulletin*, 70 :412–415, oct 2015.

[120] Johannes Krantz, Karen Forberich, Peter Kubis, Florian Machui, Jie Min, Tobias Stubhan, and Christoph J. Brabec. Printing high performance reflective electrodes for organic solar cells. *Organic Electronics*, 17 :334–339, feb 2015.

[121] Y. Galagan, S. Shanmugam, J.P. Teunissen, T.M. Eggenhuisen, A.F.K.V. Biezemans, T. Van Gijseghem, W.A. Groen, and R. Andriessen. Solution processing of back electrodes for organic solar cells with inverted architecture. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130 :163–169, nov 2014.

[122] Madhusudan Singh, Hanna M. Haverinen, Parul Dhagat, and Ghassan E. Jabbour. Inkjet Printing-Process and Its Applications. *Advanced Materials*, 22(6) :673–685, feb 2010.

[123] C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec. High PPhotovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer :Fullerene Blends. *Advanced Materials*, 19(22) :3973–3978, nov 2007.

[124] Claudia N Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A Choulis, and Christoph J Brabec. Printing highly efficient organic solar cells. *Nano letters*, 8(9) :2806–13, sep 2008.

[125] Alexander Lange, Michael Wegener, Christine Boeffel, Bert Fischer, Armin Wedel, and Dieter Neher. A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT :PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10) :1816–1821, oct 2010.

[126] Alexander Lange, Wolfram Schindler, Michael Wegener, Konstantinos Fostiropoulos, and Silvia Janietz. Inkjet Printed Solar Cell Active Layers Based on a Novel, Amorphous Polymer. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(7) :5209–5214, jul 2013.

[127] Jacobus J. van Franeker, W.Pim Voorthuijzen, Harrie Gorter, Koen H. Hendriks, René A.J. Janssen, Afshin Hadipour, Ronn Andriessen, and Yulia Galagan. All-solution-processed organic solar cells with conventional architecture. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 :267–272, oct 2013.

[128] Sungjune Jung, Antony Sou, Kulbinder Banger, Doo-Hyun Ko, Philip C. Y. Chow, Christopher R. McNeill, and Henning Sirringhaus. All-Inkjet-Printed, All-Air-Processed Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(14) :n/a–n/a, October 2014.

[129] Bhushan R. Patil, Santhosh Shanmugam, Jean-Pierre Teunissen, and Yulia Galagan. All-solution processed organic solar cells with top illumination. *Organic Electronics*, 21 :40–46, June 2015.

[130] T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, A. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuijzen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, A. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen, and W. A. Groen. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *J. Mater. Chem. A*, 3(14) :7255–7262, 2015.

[131] Ignasi Burgués-Ceballos, Nikolaos Kehagias, Clivia M. Sotomayor-Torres, Mariano Campoy-Quiles, and Paul D. Lacharmoise. Embedded inkjet printed silver grids for ITO-free organic solar cells with high fill factor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127 :50–57, August 2014.

[132] T.M. Eggenhuisen, Y. Galagan, E.W.C. Coenen, W.P. Voorthuijzen, M.W.L. Slaats, S.A. Kommeren, S. Shanmuganam, M.J.J. Coenen, R. Andriessen, and W.A. Groen. Digital fabrication of organic solar cells by Inkjet printing using non-halogenated solvents. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134 :364–372, mar 2015.

[133] Felix Hermerschmidt, Paris Papagiorgis, Achilleas Savva, Constantinos Christodoulou, Grigorios Itskos, and Stelios A. Choulis. Inkjet printing processing conditions for bulk-heterojunction solar cells using two high-performing conjugated polymer donors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130 :474–480, nov 2014.

[134] Callum a. Lamont, Tamara M. Eggenhuisen, Michiel J.J. Coenen, Thijs W.L. Slaats, Ronn Andriessen, and Pim Groen. Tuning the viscosity of halogen free bulk heterojunction inks for inkjet printed organic solar cells. *Organic Electronics*, 17 :107–114, feb 2015.

[135] Vivi Fauzia, Akrajas Ali Umar, Muhamad Mat Salleh, and Muhammad Yahaya. The effect of solvent on the morphology of an inkjet printed active layer of bulk heterojunction solar cells. *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology*, 2(1) :015014, March 2011.

[136] Anke Teichler, Rebecca Eckardt, Stephanie Hoeppener, Christian Friebe, Jolke Perelaer, Alessia Senes, Mauro Morana, Christoph J. Brabec, and Ulrich S. Schubert. Combinatorial Screening of Polymer :Fullerene Blends for Organic Solar Cells by Inkjet Printing. *Advanced Energy Materials*, 1(1) :105–114, January 2011.

[137] C.N. Hoth, P. Schilinsky, S.A. Choulis, and C.J. Brabec. Photovoltaic Loss Analysis of Inkjet-Printed Polymer Solar Cells Using Pristine Solvent Formulations. *Macromolecular Symposia*, 291-292(1) :287–292, June 2010.

[138] Anke Teichler, Stefan Hölzer, Jürgen Nowotny, Florian Kretschmer, Cornelia Bader, Jolke Perelaer, Martin D Hager, Stephanie Hoeppener, and Ulrich S Schubert. Combinatorial screening of inkjet printed ternary blends for organic photovoltaics : absorption behavior and morphology. *ACS combinatorial science*, 15(8) :410–8, August 2013.

[139] N.P. Pham, E. Boellaard, J.N. Burghartz, and P.M. Sarro. Photoresist Coating Methods for the Integration of Novel 3-D RF Microstructures. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 13(3) :491–499, jun 2004.

[140] K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert, Nikos Kopidakis, Dana C. Olson, Reuben T. Collins, and David S. Ginley. Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :447–453, apr 2009.

[141] Claudio Girotto, Davide Moia, Barry P. Rand, and Paul Heremans. High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers. *Advanced Functional Materials*, 21(1) :64–72, jan 2011.

[142] Tao Wang, Nicholas W. Scarratt, Hunan Yi, Alan D. F. Dunbar, Andrew J. Pearson, Darren C. Watters, Tom S. Glen, Andrew C. Brook, James Kingsley, Alastair R. Buckley, Maximilian W. A. Skoda, Athene M. Donald, Richard A. L. Jones, Ahmed Iraqi, and David G. Lidzey. Fabricating High Performance, Donor-Acceptor Copolymer Solar Cells by Spray-Coating in Air. *Advanced Energy Materials*, 3(4) :505–512, apr 2013.

[143] Wanyi Nie, Robert C. Coffin, Jiwen Liu, Yuan Li, Eric D. Peterson, Christopher M. MacNeill, Ronald E. Noftle, and David L. Carroll. High efficiency organic solar cells with spray coated active layers comprised of a low band gap conjugated polymer. *Applied Physics Letters*, 100(8) :083301, feb 2012.

[144] Ding Zheng, Jiang Huang, Yifan Zheng, and Junsheng Yu. High performance airbrush spray coated organic solar cells via tuning the surface tension and saturated vapor pressure of different ternary solvent systems. *Organic Electronics*, 25 :275–282, oct 2015.

[145] Jason E. Lewis, Evan Lafalce, Patrick Toglia, and Xiaomei Jiang. Over 30% transparency large area inverted organic solar array by spray. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10) :2816–2822, oct 2011.

[146] Silvia Colella, Marco Mazzeo, Giovanna Melcarne, Sonia Carallo, Giuseppe Ciccarella, and Giuseppe Gigli. Spray coating fabrication of organic solar cells bypassing the limit of orthogonal solvents. *Applied Physics Letters*, 102(20) :203307, may 2013.

[147] Jae-Wook Kang, Yong-Jin Kang, Sunghoon Jung, Myungkwan Song, Do-Geun Kim, Chang Su Kim, and Soo H. Kim. Fully spray-coated inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103 :76–79, aug 2012.

[148] Yiwei Zhang, Jonathan Griffin, Nicholas W. Scarratt, Tao Wang, and David G. Lidzey. High efficiency arrays of polymer solar cells fabricated by spray-coating in air. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 24(3) :275–282, mar 2016.

[149] Lukas Wengeler, Marcel Schmitt, Katharina Peters, Philip Scharfer, and Wilhelm Schabel. Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 68 :38–44, jun 2013.

[150] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :394–412, apr 2009.

[151] Gui Hua Han, Si Hyung Lee, Won-Gi Ahn, Jaewook Nam, and Hyun Wook Jung. Effect of shim configuration on flow dynamics and operability windows in stripe slot coating process. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(1) :19–29, aug 2013.

[152] Dechan Angmo, Markus Hösel, and Frederik C. Krebs. *Organic Photovoltaics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, apr 2014.

[153] Frederik C. Krebs. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, 10(5) :761–768, aug 2009.

[154] Frederik C. Krebs, Nieves Espinosa, Markus Hösel, Roar R. Søndergaard, and Mikkel Jørgensen. 25th Anniversary Article : Rise to Power - OPV-Based Solar Parks. *Advanced Materials*, 26(1) :29–39, jan 2014.

[155] Florian Machui, Luca Lucera, George D. Spyropoulos, Johann Cordero, Abid S. Ali, Peter Kubis, Tayebeh Ameri, Monika M. Voigt, and Christoph J. Brabec. Large area slot-die coated organic solar cells on flexible substrates with non-halogenated solution formulations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 :441–446, sep 2014.

[156] Deepak Kaduwal, Hans-Frieder Schleiermacher, Jan Schulz-Gericke, Sebastian Schiefer, Yih Liang Tan, Jingyi Zhang, Birger Zimmermann, and Uli Würfel. Layout flexibility for sheet-to-sheet produced flexible ITO-free organic solar modules with organic functional layers slot die coated under ambient atmospheric conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 136 :200–205, may 2015.

[157] Wenqing Liu, Shiyong Liu, Natalia K. Zawacka, Thomas R. Andersen, Pei Cheng, Lei Fu, Meirong Chen, Weifei Fu, Eva Bundgaard, Mikkel Jørgensen, Xiaowei Zhan, Frederik C. Krebs, and Hongzheng Chen. Roll-coating fabrication of flexible large area small molecule solar cells with power conversion efficiency exceeding 1%. *J. Mater. Chem. A*, 2(46) :19809–19814, sep 2014.

[158] Ignasi Burgués-Ceballos, Felix Hermerschmidt, Alexander V Akkuratov, Diana K Susarova, Pavel A Troshin, and Stelios A Choulis. High-Performing Polycarbazole Derivatives for Efficient Solution-Processing of Organic Solar Cells in Air. *ChemSusChem*, 8(24) :4209–15, dec 2015.

[159] Wenqing Liu, Hangqi Shi, Thomas R. Andersen, Natalia K. Zawacka, Pei Cheng, Eva Bundgaard, Minmin Shi, Xiaowei Zhan, Frederik C. Krebs, and Hongzheng Chen. Roll-coating fabrication of ITO-free flexible solar cells based on a non-fullerene small molecule acceptor. *RSC Adv.*, 5(45) :36001–36006, 2015.

[160] Thomas R. Andersen, Henrik F. Dam, Markus Hösel, Martin Helgesen, Jon E. Carlé, Thue T. Larsen-Olsen, Suren A. Gevorgyan, Jens W. Andreasen, Jens Adams, Ning Li, Florian Machui, George D. Spyropoulos, Tayebeh Ameri, Noëlla Lemaître, Mathilde Legros, Arnulf Scheel, Detlef Gaiser, Kilian Kreul, Stephane Berny, Owen R. Lozman, Sirpa Nordman, Marja Välimäki, Marja Vilkman, Roar. R. Søndergaard, Mikkel Jørgensen, Christoph J. Brabec, and Frederik C. Krebs. Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules. *Energy & Environmental Science*, 7(9) :2925, jun 2014.

[161] Soonil Hong, Minjin Yi, Hongkyu Kang, Jaemin Kong, Woontae Lee, Jae-Ryoung Kim, and Kwanghee Lee. Effect of solvent on large-area polymer-fullerene solar cells fabricated by a slot-die coating method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126 :107–112, July 2014.

[162] Stephan Pröller, Feng Liu, Chenhui Zhu, Cheng Wang, Thomas P. Russell, Alexander Hexemer, Peter Müller-Buschbaum, and Eva M. Herzig. Following the Morphology Formation In Situ in Printed Active Layers for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 6(1) :n/a–n/a, January 2016.

[163] Yu-Ching Huang, Hou-Chin Cha, Charn-Ying Chen, and Cheng-Si Tsao. Morphological control and performance improvement of organic photovoltaic layer of roll-to-roll coated polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 150 :10–18, June 2016.

[164] Yu-Han Chang, Shin-Rong Tseng, Chun-Yu Chen, Hsin-Fei Meng, En-Chen Chen, Sheng-Fu Horng, and Chian-Shu Hsu. Polymer solar cell by blade coating. *Organic Electronics*, 10(5) :741–746, aug 2009.

[165] Fei Guo, Xiangdong Zhu, Karen Forberich, Johannes Krantz, Tobias Stubhan, Michael Salinas, Marcus Halik, Stefanie Spallek, Benjamin Butz, Erdmann Spiecker, Tayebeh Ameri, Ning Li, Peter Kubis, Dirk M. Guldi, Gebhard J. Matt, and Christoph J. Brabec. ITO-Free and Fully Solution-Processed Semitransparent Organic Solar Cells with High Fill Factors. *Advanced Energy Materials*, 3(8) :1062–1067, aug 2013.

[166] Johannes Krantz, Moses Richter, Stefanie Spallek, Erdmann Spiecker, and Christoph J. Brabec. Solution-Processed Metallic Nanowire Electrodes as Indium Tin Oxide Replacement for Thin-Film Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 21(24) :4784–4787, dec 2011.

[167] Achilleas Savva, Foteini Petraki, Polyvios Elefteriou, Lambrini Sygellou, Monika Voigt, Myrsini Giannouli, Stella Kennou, Jenny Nelson, Donal D. C. Bradley, Christoph J. Brabec, and Stelios A. Choulis. The Effect of Organic and Metal Oxide Interfacial layers on the Performance of Inverted Organic Photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 3(3) :391–398, mar 2013.

[168] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec. Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact. *Applied Physics Letters*, 89(23) :233517, dec 2006.

[169] Kwang-Ho Lee, Byung-Yeon Choi, Jeong-Woo Park, Seok-Ju Kang, Sang-Mook Kim, Dong-Yu Kim, and Gun-Young Jung. Solution processable micron- to nanoscale conducting polymer patterning utilizing selective surface energy engineering. *Organic Electronics*, 11(5) :748–754, may 2010.

[170] B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, K. Peters, F. Buss, J. Pfeifer, S. Walheim, A. Colsmann, U. Lemmer, P. Scharfer, and W. Schabel. In situ monitoring the drying kinetics of knife coated polymer-fullerene films for organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 106(12) :124501, dec 2009.

[171] Benjamin Schmidt-Hansberg, Monamie Sanyal, Michael F G Klein, Marina Pfaff, Natalie Schnabel, Stefan Jaiser, Alexei Vorobiev, Erich Müller, Alexander Colsmann, Philip Scharfer, Dagmar Gerthsen, Uli Lemmer, Esther Barrena, and Wilhelm Schabel. Moving through the phase diagram : morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells. *ACS nano*, 5(11) :8579–90, nov 2011.

[172] Nayool Shin, Lee J. Richter, Andrew A. Herzing, R. Joseph Kline, and Dean M. DeLongchamp. Effect of Processing Additives on the Solidification of Blade-Coated Polymer/Fullerene Blend Films via In-Situ Structure Measurements. *Advanced Energy Materials*, 3(7) :938–948, jul 2013.

[173] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. "Solvent Annealing" Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) and Methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, 17(10) :1636–1644, jul 2007.

[174] Dazhi Sun, Minhao Wong, Luyi Sun, Yuntao Li, Nobuo Miyatake, and Hung Jue Sue. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 43(2) :237–243, 2007.

[175] Wilhelm Melitz, Jian Shen, Andrew C. Kummel, and Sangyeob Lee. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports*, 66(1) :1–27, jan 2011.

[176] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, 58(25) :2921, jun 1991.

[177] B. Lagel, M. D. Ayala, and R. Schlaf. Kelvin probe force microscopy on corona charged oxidized semiconductor surfaces. *Applied Physics Letters*, 85(20) :4801, 2004.

[178] D. H. Kaelble. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion*, 2(2) :66–81, mar 2008.

[179] D. K. Owens and R. C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8) :1741–1747, aug 1969.

[180] W Rabel. Einige aspekte der benetzungstheorie und ihre anwendung auf die untersuchung und veränderung der oberflächeneigenschaften von polymeren. *Farbe und Lack*, 77(10) :997–1006, 1971.

[181] F. Chen and W.V. Chang. Applicability study of a new acid-base interaction model in polypeptides and polyamides. *Langmuir*, 7(10) :2401–2404, 1991.

[182] G. Ström, M. Fredriksson, and P. Stenius. Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface. *Journal of Colloid And Interface Science*, 119(2) :352–361, 1987.

[183] X. Chen, X. Liu, M.A. Burgers, Y. Huang, and G.C. Bazan. Green-solvent-processed molecular solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(52) :14378–14381, 2014.

[184] Vincent Antonucci, John Coleman, James B. Ferry, Neil Johnson, Michelle Mathe, Jeremy P. Scott, and Jing Xu. Toxicological Assessment of 2-Methyltetrahydrofuran and Cyclopentyl Methyl Ether in Support of Their Use in Pharmaceutical Chemical Process Development. *Organic Process Research & Development*, 15(4) :939–941, jul 2011.

[185] Yanlong Gu and François Jérôme. Bio-based solvents : an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. *Chemical Society reviews*, 42(24) :9550–70, dec 2013.

[186] James H. Clark, Lucie A. Pfaltzgraff, Vitaliy L. Budarin, Andrew J. Hunt, Mark Gronnow, Avtar S. Matharu, Duncan J. Macquarrie, and James R. Sherwood. From waste to wealth using green chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 85(8) :1625–1631, jan 2013.

[187] Florian Machui, Steven Abbott, David Waller, Markus Koppe, and Christoph J. Brabec. Determination of Solubility Parameters for Organic Semiconductor Formulations. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(19) :2159–2165, oct 2011.

[188] John a. Love, Christopher M. Proctor, Jianhua Liu, Christopher J. Takacs, Alexander Sharenko, Thomas S. van der Poll, Alan J. Heeger, Guillermo C. Bazan, and Thuc-Quyen T.-Q. Nguyen.

Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 23(40), may 2013.

[189] Andrew J. Pearson, Paul E. Hopkinson, Elsa Couderc, Konrad Domanski, Mojtaba Abdi-Jalebi, and Neil C. Greenham. Critical light instability in CB/DIO processed PBDTTT-EFT :PC71BM organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, 30 :225–236, March 2016.

[190] Bertrand J. Tremolet de Villers, Kathryn A. O'Hara, David P. Ostrowski, Perry H. Biddle, Sean E. Shaheen, Michael L. Chabinyc, Dana C. Olson, and Nikos Kopidakis. Removal of Residual Diiodooctane Improves Photostability of High-Performance Organic Solar Cell Polymers. *Chemistry of Materials*, 28(3) :876–884, feb 2016.

[191] H. Yamamoto S. Abbott, C. M. Hansen. Hansen solubility parameters in practice (software version 3.1.26). www.hansen-solubility.com.

[192] Sebastian Engmann, Felicia A. Bokel, Andrew A. Herzing, Hyun Wook Ro, Claudio Girotto, Bruno Caputo, Corey V. Hoven, Eric Schaible, Alexander Hexemer, Dean M. DeLongchamp, and Lee J. Richter. Real-time X-ray scattering studies of film evolution in high performing small-molecule-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 3(16) :8764–8771, 2015.

[193] Chao Li, Yi Ding, Mikhael Soliman, Josie Lorenzo, Nitesh Dhasmana, Panit Chantharasupawong, Anton V Ievlev, Andre J Gesquiere, Laurene Tetard, and Jayan Thomas. Probing Ternary Solvent Effect in High Voc Polymer Solar Cells Using Advanced AFM Techniques. *ACS applied materials & interfaces*, 8(7) :4730–8, feb 2016.

[194] E. A. Parlak and S. Sarioglan. Investigation of the effect of diiodooctane on the morphology and performance of PTB7/PC 71 BM solar cells. *physica status solidi (c)*, 12(9-11) :1262–1266, nov 2015.

[195] J Peet, J Y Kim, N E Coates, W L Ma, D Moses, A J Heeger, and G C Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature materials*, 6(7) :497–500, jul 2007.

[196] Louis A Perez, Kang Wei Chou, John A Love, Thomas S van der Poll, Detlef-M Smilgies, Thuc-Quyen Nguyen, Edward J Kramer, Aram Amassian, and Guillermo C Bazan. Solvent additive effects on small molecule crystallization in bulk heterojunction solar cells probed during spin casting. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(44) :6380–4, nov 2013.

[197] Louis A. Perez, James T. Rogers, Michael A. Brady, Yanming Sun, Gregory C. Welch, Kristin Schmidt, Michael F. Toney, Hiroshi Jinnai, Alan J. Heeger, Michael L. Chabinyc, Guillermo C. Bazan, and Edward J. Kramer. The Role of Solvent Additive Processing in High Performance Small Molecule Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(22) :6531–6541, nov 2014.

[198] Subhrangsu Mukherjee, Christopher M Proctor, John R Tumbleston, Guillermo C Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, and Harald Ade. Importance of domain purity and molecular packing in efficient solution-processed small-molecule solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 27(6) :1105–11, feb 2015.

[199] Uyxing Vongsaysy, Bertrand Pavageau, Guillaume Wantz, Dario M. Bassani, Laurent Servant, and Hany Aziz. Guiding the Selection of Processing Additives for Increasing the Efficiency of Bulk Heterojunction Polymeric Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4(3) :1300752, feb 2014.

[200] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7) :686–714, jul 2008.

[201] Matthew O. Reese, Suren A. Gevorgyan, Mikkel Jørgensen, Eva Bundgaard, Sarah R. Kurtz, David S. Ginley, Dana C. Olson, Matthew T. Lloyd, Pasquale Morvillo, Eugene A. Katz, Andreas Elschner, Olivier Haillant, Travis R. Currier, Vishal Shrotriya, Martin Hermenau, Moritz Riede, Kiril R. Kirov, Gregor Trimmel, Thomas Rath, Olle Inganäs, Fengling Zhang, Mattias Andersson, Kristofer Tvingstedt, Monica Lira-Cantu, Darin Laird, Christine McGuiness, Srinivas (Jimmy) Gowrisanker, Michael Pannone, Min Xiao, Jens Hauch, Roland Steim, Dean M. DeLongchamp, Roland Rösch, Harald Hoppe, Nieves Espinosa, Antonio Urbina, Gülsah Yaman-Uzunoglu, Jörg-Bernd Bonekamp, Albert J.J.M. van Breemen, Claudio Girotto, Eszter Voroshazi, and Frederik C. Krebs. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5) :1253–1267, may 2011.

[202] A.J. Moulé and K. Meerholz. Minimizing optical losses in bulk heterojunction polymer solar cells. *Applied Physics B*, 86(4) :721–727, dec 2006.

[203] Tayebeh Ameri, Gilles Dennler, Christoph Waldauf, Patrick Denk, Karen Forberich, Markus C. Scharber, Christoph J. Brabec, and Kurt Hingerl. Realization, characterization, and optical modeling of inverted bulk-heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 103(8) :084506, 2008.

[204] Young Min Nam, June Huh, and Won Ho Jo. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(6) :1118–1124, jun 2010.

[205] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, 3(2) :91–112, 2016.

[206] Rohan B Ambade, Swapnil B Ambade, Rajaram S Mane, and Soo-Hyoung Lee. Interfacial Engineering Importance of Bilayered ZnO Cathode Buffer on the Photovoltaic Performance of Inverted Organic Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 7(15) :7951–60, apr 2015.

[207] Seho Oh, Taeho Kang, and Seong-Geun Oh. Enhanced cell performance by controlling the surface morphology of ZnO buffer layers in organic photovoltaic cells. *Solar Energy*, 120 :363–369, oct 2015.

[208] Parmod Sagar, P.K. Shishodia, and R.M. Mehra. Influence of pH value on the quality of sol-gel derived ZnO films. *Applied Surface Science*, 253(12) :5419–5424, apr 2007.

[209] Maria Luisa Addonizio, Antonio Aronne, Santolo Daliento, Orlando Tari, Esther Fanelli, and Pasquale Pernice. Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films : The role of pH. *Applied Surface Science*, 305 :194–202, jun 2014.

[210] Shuai Guo, Matthias a. Ruderer, Monika Rawolle, Volker Körstgens, Christopher Birkenstock, Jan Perlich, and Peter Müller-Buschbaum. Evolution of lateral structures during the functional stack build-up of P3HT :PCBM-based bulk heterojunction solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(17) :8581–8590, 2013.

[211] Dong Hwan. Ko Kyaw, Aung Ko .and Wang, Vinay Gupta, W.L. Leong, L. Ke, Guillermo C. Bazan, and Alan J Heeger. Intensity dependence of current-voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells. *ACS Nano*, 7(5) :4569–4577, 2013.

[212] Aung Ko Ko Kyaw, Dominik Gehrig, Jie Zhang, Ye Huang, Guillermo C. Bazan, Frédéric Laquai, and Thuc-Quyen Nguyen. High open-circuit voltage small-molecule p-DTS(FBTTh2)2 :ICBA bulk heterojunction solar cells - morphology, excited-state dynamics, and photovoltaic performance. *J. Mater. Chem. A*, 3(4) :1530–1539, dec 2015.

[213] Seul-ong Kim, Tae Kyu An, Jun Chen, Il Kang, So Hee Kang, Dae Sung Chung, Chan Eon Park, Yun-Hi Kim, and Soon-Ki Kwon. H-Aggregation Strategy in the Design of Molecular Semiconductors for Highly Reliable Organic Thin Film Transistors. *Advanced Functional Materials*, 21(9) :1616–1623, may 2011.

[214] Frank C Spano, Jenny Clark, Carlos Silva, and Richard H Friend. Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of chemical physics*, 130(7) :074904, feb 2009.

[215] H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, and T. Fischer. Small-angle X-ray scattering and ultraviolet-visible spectroscopy studies on the structure and structural changes in Langmuir-Blodgett films of polyglutamates with azobenzene moieties tethered by alkyl spacers of different length. *Langmuir*, 10(6) :1926–1933, 1994.

[216] Rocío Ponce Ortiz, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks, Juan Casado, Marek Z. Zgierski, Masatoshi Kozaki, Víctor Hernández, and Juan T. López Navarrete. Ambipolar Organic Field-Effect Tran-

sistors from Cross-Conjugated Aromatic Quaterthiophenes ; Comparisons with Quinoidal Parent Materials. *Advanced Functional Materials*, 19(3) :386–394, feb 2009.

[217] Frank C Spano and Carlos Silva. H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annual review of physical chemistry*, 65 :477–500, jan 2014.

[218] Susan D. Spencer, Cortney Bougher, Patrick J. Heaphy, Victor M. Murcia, Cameron P. Gallivan, Amber Monfette, John D. Andersen, Jeremy A. Cody, Brad R. Conrad, and Christopher J. Collison. The effect of controllable thin film crystal growth on the aggregation of a novel high panchromaticity squaraine viable for organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112 :202–208, may 2013.

[219] Jeffrey T McPhee, Eric Scott, Nancy E Levinger, and Alan Van Orden. Cy3 in AOT reverse micelles I. Dimer formation revealed through steady-state and time-resolved spectroscopy. *The journal of physical chemistry. B*, 115(31) :9576–84, aug 2011.

[220] F Würthner, C Thalacker, S Diele, and C Tschierske. Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 7(10) :2245–53, may 2001.

[221] Frank C Spano. The spectral signatures of Frenkel polarons in H- and J-aggregates. *Accounts of chemical research*, 43(3) :429–39, mar 2010.

[222] Juhwan Kim, Kang-Jun Baeg, Dongyoon Khim, David T. James, Ji-Seon Kim, Bogyu Lim, Jin-Mun Yun, Hyung-Gu Jeong, Paul S. K. Amegadze, Yong-Young Noh, and Dong-Yu Kim. Optimal Ambipolar Charge Transport of Thienylenevinylene-Based Polymer Semiconductors by Changes in Conformation for High-Performance Organic Thin Film Transistors and Inverters. *Chemistry of Materials*, 25(9) :1572–1583, may 2013.

[223] Qiaoqiao Zhao, Jiangang Liu, Haiyang Wang, Mingguang Li, Ke Zhou, Hua Yang, and Yanchun Han. Balancing the H- and J-aggregation in DTS(PTTh 2) 2 /PC 70 BM to yield a high photovoltaic efficiency. *J. Mater. Chem. C*, 3(31) :8183–8192, 2015.

[224] Christopher M. Proctor and Thuc-Quyen Nguyen. Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 106(8) :083301, 2015.

[225] Gautam R Desiraju. Crystal engineering : from molecule to crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 135(27) :9952–67, jul 2013.

[226] Jiaoyan Zhou, Yi Zuo, Xiangjian Wan, Guankui Long, Qian Zhang, Wang Ni, Yongsheng Liu, Zhi Li, Guangrui He, Chenxi Li, Bin Kan, Miaomiao Li, and Yongsheng Chen. Solution-Processed and High-Performance Organic Solar Cells Using Small Molecules with a Benzodithiophene Unit. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23) :8484–8487, jun 2013.

[227] Toby A M Ferenczi, Christian Müller, Donal D C Bradley, Paul Smith, Jenny Nelson, and Natalie Stingelin. Organic semiconductor :insulator polymer ternary blends for photovoltaics. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(35) :4093–7, sep 2011.

[228] Pascal Wolfer, Maria Laura Santarelli, Luigi Vaccaro, Liyang Yu, Thomas D. Anthopoulos, Paul Smith, Natalie Stingelin, and Assunta Marrocchi. Influence of molecular architecture and processing on properties of semiconducting arylacetylene : Insulating poly(vinylidene fluoride) blends. *Organic Electronics*, 12(11) :1886–1892, nov 2011.

[229] Natalie Stingelin-Stutzmann, Edsger Smits, Harry Wondergem, Cristina Tanase, Paul Blom, Paul Smith, and Dago de Leeuw. Organic thin-film electronics from vitreous solution-processed rubrene hypereutectics. *Nature materials*, 4(8) :601–6, aug 2005.

[230] Wi Lee and Yeong Park. Organic Semiconductor/Insulator Polymer Blends for High-Performance Organic Transistors. *Polymers*, 6(4) :1057–1073, 2014.

[231] Ye Huang, Wen Wen, Subhrangsu Mukherjee, Harald Ade, Edward J Kramer, and Guillermo C Bazan. High-molecular-weight insulating polymers can improve the performance of molecular solar cells. *Advanced Materials*, 26(24) :4168–4172, jun 2014.

[232] Shruti Patel, M. Ramrakhiani, and D. P. Bisen. Photophysical studies of polyvinylcarbazole polymer films. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2) :722–726, apr 2007.

[233] Hironori Suzuki, De Chun Zou, Takao Izumi, Hitoshi Yamamoto, Xu Tang Tao, Toshiyuki Watanabe, Hiroaki Usui, and Seizo Miyata. Luminescence of dye-doped polymer films induced by corona discharge. *Journal of Applied Physics*, 88(10) :5791, nov 2000.

[234] C. J. Brabec, F. Padinger, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Photovoltaic properties of conjugated polymer/methanofullerene composites embedded in a polystyrene matrix. *Journal of Applied Physics*, 85(9) :6866, 1999.

[235] Rita Rodrigues, Rui Meira, Quirina Ferreira, Ana Charas, and Jorge Morgado. Improving the Efficiency of Organic Solar Cells upon Addition of Polyvinylpyridine. *Materials*, 7(12) :8189–8196, dec 2014.

[236] Carlos A.K Gouvêa, Fernando Wypych, Sandra G Moraes, Nelson Durán, and Patricio Peralta-Zamora. Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO. *Chemosphere*, 40(4) :427–432, feb 2000.

[237] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. Solar photocatalytic degradation of azo dye : comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO2. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1) :65–82, apr 2003.

[238] Ajay Sharma, Pratibha Rao, R.P. Mathur, and Suresh C. Ameta. Photocatalytic reactions of xylidine ponceau on semiconducting zinc oxide powder. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 86(1-3) :197–200, feb 1995.

[239] R Matthews. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO2 on sand. *Water Research*, 25(10) :1169–1176, oct 1991.

[240] Murray J. Height, Sotiris E. Pratsinis, Okorn Mekasuwandumrong, and Piyasan Praserthdam. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue. *Applied Catalysis B : Environmental*, 63(3-4) :305–312, mar 2006.

[241] Shogo Yamane, Yasumasa Suzuki, Tetsuhiko Miyadera, Tomoyuki Koganezawa, Koji Arai, Yuki Akiyama, Masayuki Chikamatsu, Yuji Yoshida, Hiroyuki Suda, and Junji Mizukado. Relationship between photostability and nanostructures in DTS(FBTTh2)2 :fullerene bulk-heterojunction films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151 :96–101, jul 2016.

[242] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Physical Review B*, 82(11) :115306, sep 2010.

[243] Thomas Heumueller, William R. Mateker, I. T. Sachs-Quintana, Koen Vandewal, Jonathan A. Bartelt, Timothy M. Burke, Tayebeh Ameri, Christoph J. Brabec, and Michael D. McGehee. Reducing burn-in voltage loss in polymer solar cells by increasing the polymer crystallinity. *Energy & Environmental Science*, 7(9) :2974, aug 2014.

[244] Assaf Manor, Eugene A. Katz, Thomas Tromholt, and Frederik C. Krebs. Enhancing functionality of ZnO hole blocking layer in organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98 :491–493, mar 2012.

[245] Mathilde R. Lilliedal, Andrew J. Medford, Morten V. Madsen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. The effect of post-processing treatments on inflection points in current-voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12) :2018–2031, dec 2010.

[246] Frank Verbakel, Stefan C. J. Meskers, and Ren é A. J. Janssen. Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material. *Applied Physics Letters*, 89(10) :102103, 2006.

[247] Girish Lakhwani, Roel F. H. Roijmans, Auke J. Kronemeijer, Jan Gilot, Ren é A. J. Janssen, and Stefan C. J. Meskers. Probing Charge Carrier Density in a Layer of Photodoped ZnO Nanoparticles by Spectroscopic Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35) :14804–14810, sep 2010.

[248] Yizheng Jin, Jianpu Wang, Baoquan Sun, James C Blakesley, and Neil C Greenham. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles. *Nano letters*, 8(6) :1649–53, jun 2008.

Publications et communications scientifiques

Publications dans des revues internationales avec comité de révision

Destouesse E., Chambon S., Courtel S., Hirsch L. & Wantz G. Solution-Processed Small-Molecule Bulk Heterojunctions: Leakage Currents and the Dewetting Issue for Inverted Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7,** 24663–24669 (2015).

Communications lors de conférences nationales

Destouesse E., Chambon S., Courtel S., Hirsch L., Wantz G.
Solution processed small molecule bulk heterojunctions: leakage currents and the dewetting issue for inverted solar cells , SPIC 2015.