Amélioration des performances des cellules solaires organique par l'ingénierie de bandes aux interfaces électrodes semi - conducteurs

Jean-Charles Obscur

▶ **To cite this version:**

Jean-Charles Obscur. Amélioration des performances des cellules solaires organique par l'ingénierie de bandes aux interfaces électrodes semi - conducteurs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Limoges, 2017. Français. NNT : 2017LIMO0021 . tel-02162633

HAL Id: tel-02162633

https://theses.hal.science/tel-02162633

Submitted on 22 Jun 2019

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE : Sciences et Ingénierie pour l'Information (ED n°521)

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Laboratoire XLIM - Département MINACOM

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue par

Jean-Charles OBSCUR

Le 21 juin 2017

Etude de couches d'interfaces pour améliorer la stabilité de modules photovoltaïques réalisés par impression jet d'encre

Thèse dirigée par Bernard RATIER et Thierry TRIGAUD

JURY:

M. Jörg ACKERMANN	Directeur de Recherche, CiNaM, Université d'Aix-Marseille	*Rapporteur*
M. Stéphane CROS	Ingénieur de recherche, CEA, Grenoble	*Rapporteur*
M. Jean-Luc GARDETTE	Professeur**,** POPPI, Université Clermont Auvergne	*Examinateur*
M. Bernard RATIER	Professeur, XLIM, Limoges	*Examinateur*
M. Thierry TRIGAUD	Maître de conférences, XLIM, Limoges	*Examinateur*

« Tout est mystère, et la clé d’un mystère est un autre mystère »
Emerson

« Toutes les vérités sont faciles à comprendre une fois découvertes, à nous de les découvrir. »
Galilée

« Ils ne savaient pas que c’était impossible, alors ils l’ont fait »
Mark Twain

« Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé dix mille moyens qui ne fonctionnent pas »
Einstein

Remerciements

*Mes travaux ont été effectués au sein de la société **DISASOLAR** et au laboratoire **XLIM** de **l'université de Limoges** avec l'équipe **« RF-ELITE »**. Je tiens à exprimer mes remerciements au professeur **Bernard RATIER**, à la tête de l'équipe « **RF-ELITE** », pour m'avoir accueilli et avoir dirigé mes travaux de thèse. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Thierry TRIGAUD**, maître de conférences à l'Université de Limoges, pour avoir co-dirigé mes travaux.*

*Je remercie également M. **Jorg ACKERMANN**, directeur de recherche au CiNaM de Marseille et M. **Stéphane CROS**, ingénieur de recherche-HDR au CEA de Grenoble d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également M. **Jean-Luc GARDETTE**, Professeur à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et d'avoir suivi mon parcours depuis le début.*

*Je tiens à remercier **Laurence DASSAS** et **Stéphane POUGHON**, respectivement ex-directrice technique et ex-PDG de DISASOLAR, de m'avoir permis de réaliser une thèse CIFRE sur différents projets industriels.*

Je tiens également à remercier toute l'équipe RF-ELITE notamment Rémi sur qui nous comptons pour passer son HDR avant sa retraite. A Cathy qui pensait à moi quand elle ne pouvait pas aller voir les matchs du CSP et à tous les autres : Johann BOUCLE, Sylvain VEDRAINE, Cédric GUINES et Bruno LUCAS notamment.

Comment ne pas remercier l'ensemble des doctorants de l'université de Limoges et du personnel de DISASOLAR avec qui j'ai passés des moments inoubliables :

- *Martin : le premier d'entre nous et mon formateur.*
- *Thomas : notre Canadien ingérable en soirée quand il n'est pas avec sa copine.*
- *Claudio : le plus Français des Italiens (ma porco d….. !) qui a toujours une bonne attention en nous apportant des cadeaux ou des biscuits italiens !*
- *Richard : le manutentionnaire du LBIC et son fameux bunker qui ne s'est toujours pas remis du tournoi TEKKEN 6 (giv' me zeuu manette pliiiz !!)*
- *Bilel : mon covoitureur et la seule personne au monde à rendre service 24h/24 et 7j/7. Merci pour toutes ces soirées jeux où j'ai pu mettre en avant mon fairplay et mon altruisme (mais bien sûr…), courage la soutenance arrive (t'es plus à une année près hein ? gnéééé).*
- *Alexandre : le génie de l'impression, merci pour les discussions enflammées sur Mass Effect. Dommage qu'il ait fallu te mettre la pression pour que tu nous payes le café avec Bilel au bout de deux ans ^^*
- *Cédric : mon Palois préféré, le seul à porter une écharpe de Pau dans la salle de Beaublanc pour le classico (et ouais mon gaaaaaaars !!!).*

Et tous les autres de Disasolar : Samuel (WHAAAAAT ?), Julien (Houdini hii hii), Charles (et son dernier anniversaire mémorable !), Gabriel, Sabri, Charline et Jennifer.

Et le meilleur pour la fin, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien et leur encouragement. Mes parents qui ont toujours su trouver les mots pour m'aider à avancer : merci pour tout !

A ma chérie Estelle qui a vécu à mes côtés tout au long de cette thèse, qui m'a soutenu et encouragé à aller au bout de l'aventure. Merci pour tout ce que tu apportes au quotidien et sans qui ma thèse n'aurait pas été aussi belle : Je t'aime !!!

Sommaire

Remerciements 2

Introduction générale 15

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique 20

Introduction 21

1. Contexte énergétique 22

2. Le photovoltaïque 24

2.1. Contexte et rappel 24

2.2. Etat de l'art du photovoltaïque 25

2.2.1. Cellules de 1ère génération 26

2.2.2. Cellules de 2e génération 26

2.2.3. Cellules de 3e génération 28

3. Le photovoltaïque organique chez Disasolar 30

3.1. Présentation de l'entreprise 30

3.2. Positionnement de ma thèse 31

3.2.1. Projet SprinTroniCs 32

3.2.2. Le projet PHASME 32

4. Le photovoltaïque organique 34

4.1. Les semi-conducteurs organiques 34

4.1.1. Les polymères π-conjugués 35

4.1.2. Les petites molécules 37

4.2. Les différents mécanismes de la photo-conversion 38

4.2.1. Absorption des photons 39

4.2.2. Création de paires électron-trou 39

4.2.3. Diffusion des excitons 40

4.2.4. Dissociation des excitons 40

4.2.5. Transport des charges 41

4.2.6. Extraction des charges vers les électrodes 42

4.3. Etat de l'art 42

4.4. Les différentes structures d'une cellule solaire organique 43

4.4.1. Monocouche 43

4.4.2. Bicouche ou planaire 44

4.4.3. Hétérojonction en volume 45
5. Grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire organique 46
5.1. Illumination 46
5.2. Courbes J(V) 47
5.2.1 La densité de courant de court-circuit J_{cc} 48
5.2.2 La tension à circuit ouvert V_{co} 48
5.2.3 Le facteur de forme FF 49
5.3. Circuit équivalent 49
6. Stabilité des cellules solaires organiques 50
6.1. Dégradation des cellules solaires organiques 51
6.1.1. Dégradation photochimique de la couche active 52
6.1.2. Dégradation de l'électrode transparente 52
6.1.3. Dégradation de l'électrode supérieure 52
Conclusion 54
Chapitre 2 : Matériaux d'interface dans les cellules solaires organiques 56
Introduction 58
1. Fonctions des matériaux d'interface dans les cellules solaires organiques 59
1.1. Contact métal – semi-conducteur 60
1.2. Espaceur optique 61
1.3. Polarité des cellules solaires organiques 62
2. Les différents matériaux d'interface et optimisation 64
2.1. Les couches de transport d'électrons 65
2.1.1. Polymères et polyélectrolytes 65
2.1.2. Les oxydes métalliques 66
2.2. Les couches de transport de trous 71
2.2.1. Les polymères 71
2.2.2. Les oxydes métalliques 74
3. Matériaux d'interface imprimés dans les cellules solaires organiques 75
3.1. Techniques d'impression 75
3.2.1. Les électrodes 77
3.2.2. Couche active 77
3.2.3. Les matériaux d'interface 77

3. Conclusions et perspectives 78
Chapitre 3 : Etude et élaboration de dispositifs photovoltaïques organiques 80
Introduction 82
1. Les matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes dans les cellules solaires organiques. 84
2. Préparation des échantillons 84
2.1. Gravure chimique de l'ITO 84
2.2. Nettoyages des substrats 85
2.3. Préparation de la couche active 86
2.4. Dépôt par centrifugation (spin-coating) 86
2.5 Dépôt de l'électrode supérieure 87
3. Matériau d'interface de type p 88
3.1. Nanoparticules de WO_3 88
3.1.1. Mesure de l'épaisseur de WO_3 90
3.1.2. Premiers tests avec le WO_3 sur substrat de verre 91
3.2. Mesure de conductivité des films minces de WO_3 93
3.3. Analyse de la morphologie des films de WO_3 par AFM 96
3.3.1. Technique expérimentale 96
3.3.2. Imageries AFM 96
4. Optimisation des couches de WO_3 97
4.1. Effet de l'homogénéisation 97
4.1.1. Agitation magnétique 97
4.1.2. Agitation ultrasonique 99
4.2. Effet du recuit 102
4.3. Etude de la dilution sur les performances des dispositifs 103
5. Matériau d'interface transporteur d'électrons : ZnO : Al 105
5.1. Généralités 105
5.2. Tests sur verre 107
5.3 Tests des cellules avec le combiné ZnO : Al et WO_3 109
6. Essais sur substrats plastiques 110
6.1. Substrat 12 x 12 mm 110
6.2. Substrat plastique 25 x 17 mm 112
6.2.1. Technique d'élaboration des plaques de PET / ITO 5 x 5 cm 113

6.2.2. Optimisation du dépôt des couches d'interfaces....114
7. Tests de vieillissement des dispositifs....117
7.1. Protocoles ISOS....117
7.1.1. Encapsulation des dispositifs....118
7.1.2. Mise en place du protocole de caractérisation....119
7.2. Vieillissement des cellules....120
7.2.1. Sans encapsulation....120
7.2.2. Encapsulation sur l'électrode supérieure....121
7.2.3. Double encapsulation....122
Conclusion du chapitre 3....124
Chapitre 4 : Elaboration de cellules solaires organiques par impression jet d'encre....126
Introduction....128
1. L'impression jet d'encre....129
1.1. Historique....129
1.2. L'impression en électronique organique....130
2. Qualification des encres d'interface....132
2.1. Tension de surface....132
2.2. Mouillabilité, angle de contact....135
2.3. Energie de surface....137
3. L'imprimante DMP-2800 Series....140
3.1. Préparation des solutions....142
3.2. La tension d'éjection....142
3.3. Le diamètre de goutte ou diamètre de splat....146
3.4. L'espacement entre gouttes (ou drop spacing)....147
3.5. La forme d'onde....149
4. Caractérisation des dispositifs plastiques imprimés....150
4.1. Impression de l'électrode supérieure d'argent....150
4.2. Impression de la couche d'interface WO_3....151
4.3. Impression de la couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium....153
4.3.1. Premiers tests....153
4.3.2. Transmission des films de ZnO : Al....154
4.3.3. Performances des dispositifs....154

Conclusion du chapitre 4 156
Conclusion générale 157
Références 159

Table des figures

Figure 1 : Consommation énergétique mondiale en exajoules (1 EJ = 1*18J) de 1800 à 2010 par an provenant des différentes sources exploitables par l'Homme 22
Figure 2: Consommation mondiale en énergie primaire et répartition de la production totale dans le monde en 2012 23
Figure 3 : Consommation d'énergie primaire en France et production d'électricité par secteur en 2012 23
Figure 4 : Estimation des réserves en énergies sur la Terre et comparaison à la consommation énergétique mondiale annuelle 24
Figure 5 : Puissance photovoltaïque mondiale cumulée entre 2000 et 2014 25
Figure 6 : Tableau comparatif des différentes technologies de cellules solaires publié par l'organisme NREL.....29
Figure 7: Projets réalisés par Disasolar dont l'installation de modules flexibles CIGS sur un train express régional de Poitou-Charentes (à gauche) et sur la tour Burj Khalifa à Dubaï (à droite) 31
Figure 8 : Panneaux flexibles CIGS installés sur un char militaire.....31
Figure 9 : Photo d'un phasme feuille (à gauche) et sa représentation sous forme d'un module photovoltaïque flexible (à droite) 33
Figure 10 : Premier module polychrome tout imprimé réalisé par Disasolar 33
Figure 11 : Evolution du bandgap du polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison 35
Figure 12 : Structure chimique de polymères conjugués couramment employés dans la fabrication de cellules solaires organiques.....35
Figure 13 : Graphique du gap énergétique en fonction de la longueur d'onde 36
Figure 14 : Quelques polymères à faible bande interdite utilisés dans l'élaboration des cellules solaires organiques.....37
Figure 15 : Structure chimique de petites molécules couramment utilisées dans les cellules solaires organiques, (a) PTCBI, (b) PTCDA, (c) $PC_{60}BM$, (d) MPc (M=Zn, Cu).....38
Figure 16 : Représentation des différentes étapes de la photoconversion 38
Figure 17 : Représentation de l'exciton délocalisé de Wannier (à gauche) et de l'exciton localisé de Frenkel (à droite).....39
Figure 18 : Représentation de la dissociation de l'exciton, en bleu le cas où la dissociation aboutie et en rouge la recombinaison des charges 41
Figure 19 : Performances des cellules solaires de 3^{e} génération certifiées par NREL 43
Figure 20 : Structure moléculaire de la chlorophylle a 44
Figure 21 : Structure moléculaire du CuPc (a) et du PTCBI (b) 45
Figure 22 : Structure de cellules solaires (a) bicouche, (b) hétérojonction en volume 45
Figure 23 : Schéma des conditions d'illumination 46
Figure 24 : Courbe caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de référence à base de P3HT : PCBM à l'obscurité et sous éclairement 47
Figure 25 : Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale.....49

Figure 26 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel 50
Figure 27 : Schéma des trois facteurs à contrôler pour obtenir de bons dispositifs. L'intersection en triangle orange représente le compromis idéal.....51
Figure 28 : (a) Principaux facteurs impactant les performances et la stabilité des cellules OPV, (b) les différents mécanismes de dégradation intervenant dans une cellule solaire organique à hétérojonction en volume 51
Figure 29 : Vue schématique des niveaux d'énergie de quelques matériaux utilisés dans l'élaboration de cellules solaires organiques tels que des oxydes métalliques ou des polymères. 59
Figure 30 : Schéma de la structure électronique à l'interface métal/semi-conducteur (organique) avec les différents niveaux d'énergie pour chaque matériau, le niveau du vide (E_{vac}), le niveau de Fermi (E_F), le travail de sortie du métal (Φ_M), l'affinité électronique (EA), l'énergie d'ionisation (IE) du polymère et E_{CNL} le niveau de neutralité de charge 60
Figure 31 : Représentation de la répartition du champ électrique dans une cellule sans (à gauche) et avec espaceur optique (à droite) 61
Figure 32 : Structure standard (a) et structure inverse (b) avec pour interfaces le TiO_x et le MoO_x.....63
Figure 33 : Evolution des courbes J(V) des cellules solaires organiques (a) structure standard, ...63
Figure 34 : Catégories de matériaux d'interface utilisées dans l'élaboration de cellules solaires organiques 64
Figure 35 : Effet de la couche d'interface de PFN sur les performances d'un dispositif à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$, la courbe J(V) avec des cercles plein avec PFN et la courbe J(V) avec des cercles vides sans PFN[14].....65
Figure 36 : Transmission des couches de nanofils d'argent, de la combinaison ZnO/nanofils d'argent et de la combinaison de PFN/nanofils d'argent[15] 66
Figure 37 : Structure moléculaire de polyélectrolytes utilisés comme couche de transport d'électrons 66
Figure 38 : Schéma des diagrammes de bandes et des spectres de photoémission des bandes de valence de différents oxydes de transition classés selon le taux d'occupation de la bande d 67
Figure 39 : Images AFM (1x1µm²) des couches de ZnO avec différentes épaisseurs déposées sur verre/ITO 68
Figure 40 : Courbes J(V) d'une cellule à différents temps de stockage en boîte à gants.....69
Figure 41 : Courbes J(V) des cellules inversées à base de P3HT : PCBM avec TiO_x (clair) et SnO_x (foncé) avec filtre bloquant les UV[48] 70
Figure 42 : Courbes J(V) de cellules à base de PIDTT-DFBT/$PC_{71}BM$ avec et sans nanoparticules d'argent incorporées dans les interfaces 72
Figure 43 : Vue schématique d'une cellule solaire à structure standard (a) et d'une structure inverse (b) 72

Figure 44 : Structure des deux principaux polymères utilisés comme couche de transport de trous dans les cellules solaires organiques, à gauche le PEDOT : PSS, à droite le PANI : PSS ..73
Figure 45 : Spectres de transmission du PANI : PSS et du PEDOT : PSS 73
Figure 46 : Diagramme de niveau d'énergie d'une cellule solaire standard : à gauche avec du PEDOT : PSS et à droite avec du WO_3 en solution, E_{vac} est le niveau de vide, E_F le niveau de Fermi, Δ^{ϕ} le changement de travail de sortie 74
Figure 47 : Techniques d'impression : (a) sérigraphie, (b) flexographie, ...76
Figure 48 : Structure inverse d'une cellule solaire organique 82
Figure 49 : Les différentes phases de développement de cellules : Phase 1 – substrat verre ($1^{ère}$ et 2^{e} année), phase 2 – substrat plastique ($1^{ère}$ et 2^{e} année), phase 3 – passage sur des tailles de substrat plus grandes (2^{e} et 3^{e} année) 83
Figure 50 : Délimitation de la cathode par gravure de l'ITO (forme en T) 85
Figure 51 : Modèle de tournette utilisé pour la fabrication de cellules solaires organiques...87
Figure 52 : Les différentes étapes durant le procédé par centrifugation 87
Figure 53 : Solutions de nanoparticules de WO_3, (a) solution utilisée pour le spin-coating, (b) solution utilisée pour l'impression (Avantama$^{@}$).....89
Figure 54 : Les différentes couleurs d'oxyde de tungstène en fonction de la vacance en oxygène.....89
Figure 55 : Mesure de l'épaisseur du WO_3 par profilométrie 91
Figure 56 : Courbes J(V) des cellules solaires obtenues en fonction de l'épaisseur de WO_3 et comparées avec la référence. 92
Figure 57 : Schéma de la mesure 4 pointes 94
Figure 58 : Vue des craquelures de WO_3 par profilométrie, le trait jaune représente la gravure de la couche par de l'adhésif 96
Figure 59 : Images topographique par AFM d'une couche de 20 nm de WO_3.....97
Figure 60 : Représentation schématique de l'agitation magnétique avec barreau aimanté...98
Figure 61 : Courbes J(V) des cellules solaires inversées avec et sans agitation magnétique au préalable de la solution de WO_3 98
Figure 62 : Les différentes étapes ascendantes d'élaboration de nanoparticules 99
Figure 63 : Représentation de la sonde ultrasonique et du porte substrat réglable (à gauche), du procédé continu en réglant l'amplitude (en haut à droite), du procédé continu ou alternatif en réglant le temps, l'amplitude et le contrôle de la température (en bas à droite).....100
Figure 64 : Images AFM (5 x 5 µm) des couches de nanoparticules de WO_3 après agitation ultrasonique (à gauche image topographique, à droite l'amplitude).....102
Figure 65 : Répartition de la solution de nanoparticules de WO_3 sur la couche active P3HT : PCBM après agitation ultrasonique.....103
Figure 66 : Courbes J(V) des cellules à base de WO_3 avec et sans dilution.....104
Figure 67 : Cartographies AFM de la dispersion des nanoparticules de WO_3 diluée à 5% de la solution initiale sur la couche active P3HT : PCBM.....104
Figure 68 : Solution d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium de Avantama 106

Figure 69 : Courbes J(V) des cellules solaires à base de ZnO : Al et comparaison avec le ZnO de référence (20 nm d'épaisseur) 108
Figure 70 : Architecture des cellules solaires avec les épaisseurs optimisées du WO_3 et du ZnO : Al 109
Figure 71 : Design d'une plaque de 5 x 5 cm PET/ITO après photolithographie. Les pointillés montrent la zone de découpe pour obtenir 9 cellules 12 x 12 cm. 110
Figure 72 : Courbes J(V) des cellules solaires de référence (ZnO et PEDOT :PSS) et avec la combinaison des nouvelles interfaces sur substrat plastique à l'obscurité et sous éclairement. 112
Figure 73 : Module polychrome non fonctionnel, les couleurs différentes sont dues au polymère donneur de la couche active 113
Figure 74 : Vue schématique d'une cellule 25 x 17 mm avec les différentes couches déposées, (a) vue de dessus, (b) vue de profil 114
Figure 75 : Plaque PET/ITO/ZnO/Couche active/WO_3 munie d'un support métallique 114
Figure 76 : Courbes sous illumination des dispositifs 25x17 mm en fonction des différentes interfaces utilisées 116
Figure 77 : Image d'une cellule solaire 25 x 17 mm avec encapsulation en verre côté électrode supérieure 119
Figure 78 : Exemple de courbes de vieillissement obtenues en fonction du temps et les différents points de mesure 120
Figure 79 : Performances normalisées des 4 architectures étudiées sous air 121
Figure 80 : Stabilité des cellules solaires organiques avec encapsulation côté électrode supérieure 122
Figure 81 : Stabilité des cellules solaires organiques des différentes architectures étudiées avec une double encapsulation 123
Figure 82 : Schéma des deux modes d'impression utilisés en industrie et en R&D 130
Figure 83 : Brevets déposés par an liés à l'électronique organique imprimé 132
Figure 84 : Schéma de la goutte pendante et système de coordonnées (a) avec en gris l'embout de la seringue, (b) représentation des rayons de courbure R_1 et R_2 au point tangent de la goutte 133
Figure 85 : Image et schéma de la mesure de la tension de surface effectuée à l'aide du logiciel OCA 20 EC 134
Figure 86 : Mesure de la tension de surface d'une encre d'argent imprimable 134
Figure 87 : Différents types de mouillabilité d'une encre sur un substrat et les forces interfaciales appliquées 136
Figure 88 : Image de la mesure d'angle de contact d'une encre d'argent sur du PEDOT : PSS 136
Figure 89 : Régression linéaire pour la détermination de l'énergie de surface d'un matériau 139
Figure 90 : Imprimante DMP-2800 Series dans les locaux de XLIM 141
Figure 91 : Schéma du bloc d'impression (a) et du bloc de la cartouche d'impression (b) ..142

Figure 92 : Différentes propriétés d'une encre et régime d'imprimabilité selon les nombres de Weber et Reynolds[38] 144
Figure 93 : Onglets de contrôle de la tension d'éjection des différentes buses de la cartouche d'impression 145
Figure 94 : Vue d'une éjection de l'encre WO_3, à gauche une bonne éjection, à droite une mauvaise éjection dont 2 buses bouchées et 2 autres buses où le profil d'éjection des gouttes est trop rapide, la ligne rouge représente le plan miroir de la tête d'impression 145
Figure 95 : Exemple de mesure du diamètre de « splat », ici des gouttes de WO_3 déposées sur un substrat plastique avec la structure PET / ITO / ZnO : Al / P3HT : PCBM 146
Figure 96 : Modèle d'impression selon l'espacement des gouttes, (a) S < D et (b) S > D 147
Figure 97 : Images des couches d'impression de WO_3 en fonction de l'espacement de gouttes, (a) S ≤ 30µm, (b) S = 45µm, (c) S = 41µm, (d) sens de l'impression 148
Figure 98 : Forme d'onde typique et les différents paramètres ajustables 149
Figure 99 : Courbes J(V) à l'obscurité et sous illumination des cellules solaires en fonction du type de dépôt d'argent 151
Figure 100 : Caractéristiques de courbes J(V) en fonction du nombre de couches imprimées 152
Figure 101 : Impression d'oxyde de zinc : à gauche avec nettoyage, à droite sans nettoyage 153
Figure 102 : Courbes de transmission des épaisseurs optimales (20 nm) des différents oxydes de zinc et leur mode de dépôt 154
Figure 103 : Courbes J(V) et performances des cellules solaires inversées sur plastique sans couche imprimée, une couche imprimée et trois couches imprimées 155

Introduction générale

Dans le contexte mondial actuel la demande énergétique est sans cesse en augmentation associée à une population toujours plus nombreuse, il est impératif de modifier notre production d'énergie. Les énergies fossiles comme le charbon ou le pétrole ne sont pas inépuisables à l'échelle humaine et demandent des millions d'années pour se former. La problématique de l'énergie liée à sa production et à sa consommation devient préoccupante à tel point que l'UE a mis en place à l'horizon 2020 (et même au-delà aux horizons 2030 et 2050) un paquet sur le climat et l'énergie afin de réduire de 20% les émissions de gaz à effet de serre, d'améliorer l'efficacité énergétique de 20% et surtout d'avoir 20% de production d'énergie à partir d'énergies renouvelables. C'est pourquoi de nombreux laboratoires et entreprises ont mené des recherches pour arriver à ces objectifs. Les énergies renouvelables telles que l'éolien, la géothermie et bien évidemment le photovoltaïque sont devenues incontournables dans notre société.

Cette dernière permet de produire de l'électricité à partir de l'énergie solaire accessible à la majorité de la population mondiale. Cette technologie a été développée à la base à partir de matériaux dits inorganiques (principalement du silicium). La maîtrise des procédés et les bonnes performances sont les principaux atouts de cette technologie mais les coûts de production très élevés sont un frein dans son développement.
L'utilisation de matériaux organiques pour des applications photovoltaïques a fait l'objet de nombreuses études depuis plus de vingt ans. Le principal avantage de cette technologie est de produire des cellules solaires à bas coûts de fabrication, d'utiliser des techniques de dépôt diverses telles que l'impression jet d'encre ou encore de travailler sur des substrats flexibles. D'un autre côté il existe encore des verrous technologiques pour que cette filière se développe davantage notamment en termes de performances et de durée de vie. A l'heure actuelle le photovoltaïque dit organique est plutôt destiné à un marché complémentaire à celui du photovoltaïque inorganique tels que les appareils nomades ou comme source électrique d'appoint dans les véhicules de transport.

La société Disasolar basée à Limoges souhaitait développer ce domaine. Leurs buts ? Développer des modules photovoltaïques flexibles par impression jet d'encre, ou bien encore customiser la forme et la couleur à la demande du client.

L'entreprise a donc fait appel à des ingénieurs et doctorants pour développer la filière.
Un premier doctorant, Martin Schirr-Bonnans, a travaillé sur le remplacement d'un matériau semi-conducteur et potentiellement imprimable. Encouragée par ses travaux, la société a voulu poursuivre les recherches.

Ma thèse s'inscrit donc naturellement dans la continuité de la précédente en étudiant les nouveaux matériaux mis sur le marché et leurs tests sur substrats rigides et sur substrats flexibles.

Au milieu de ma thèse l'entreprise a arrêté ses activités et a déposé le bilan. Cet arrêt soudain met un frein au développement de cette filière dans le Limousin. De plus, ce manuscrit ne représente que 25% de l'ensemble des travaux réalisés pour Disasolar, ayant peu d'informations sur le reste des expériences il n'était pas possible de l'inclure dans le corps de la thèse. Enfin, des problèmes techniques et extérieurs ont empêché d'aller au bout de mes recherches sur certains points.

Dans ce contexte nous parlerons dans le chapitre 1 de la place du photovoltaïque dans le paysage énergétique mondial tout en développant l'état de l'art de cette technologie. Puis le chapitre 2 se concentrera sur le rôle des couches d'interfaces sur les paramètres photovoltaïques des dispositifs. Enfin, nous traiterons des différents matériaux sélectionnés et testés par spin-coating dans le chapitre 3 puis par impression jet d'encre dans le chapitre 4.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Introduction

Dans cette première partie nous traiterons de la technologie du photovoltaïque et plus particulièrement le photovoltaïque organique : les différentes étapes existantes qui passent par l'absorption de la lumière jusqu'à la conversion électrique. Nous détaillerons les caractéristiques d'une cellule solaire en passant par les paramètres photovoltaïques associés ainsi que les différentes générations de cellule solaires.

1. Contexte énergétique

Avec aujourd'hui plus de 7 milliards d'êtres humains sur la planète[1], la société actuelle doit trouver des alternatives en termes de consommation énergétique. En effet, la consommation énergétique mondiale a fortement accéléré depuis les 30 glorieuses (Figure 1) et ne cesse d'augmenter. De plus, d'ici 2030, certains pays comme la Chine ou l'Inde vont voir leur demande énergétique augmenter suite à une forte croissance économique et démographique. La demande de ces pays augmentera, en effet, trois fois plus vite que celle de la zone OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) pour atteindre près de la moitié de la demande totale de pétrole à cette même période contre 13 % en 1970.

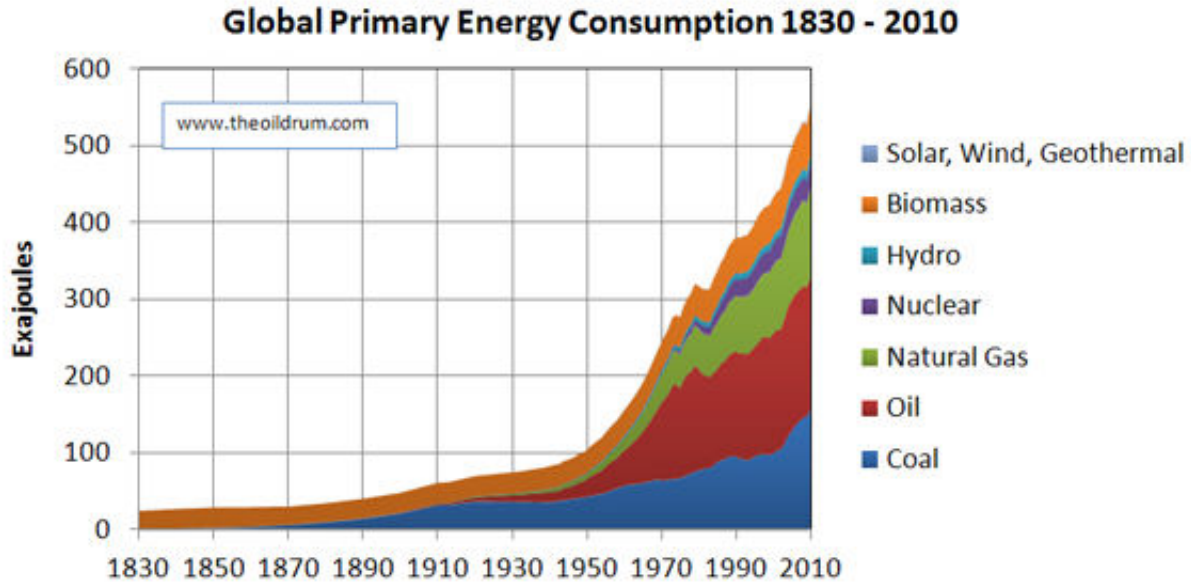


*Figure 1 : Consommation énergétique mondiale en exajoules (1 EJ = 1*18J) de 1800 à 2010*[2] *par an provenant des différentes sources exploitables par l'Homme*

La consommation d'énergie primaire dans le monde poursuit sa montée avec plus de 13300 MTep (Million de Tonnes équivalent pétrole) en 2012 (Figure 2) dont plus de 80% de la production résulte toujours des énergies fossiles (gaz naturel, charbon…). Par définition, l'énergie primaire représente les différentes sources d'énergies disponibles dans le monde avant transformation, tandis que l'énergie finale correspond à l'énergie utilisée par le consommateur.

En dehors des énergies fossiles, le nucléaire et les biocarburants se partagent près de 15% de la production mondiale, tandis que les énergies renouvelables restent quant à elles très faibles avec moins de 3,5% de la production.

Cette donnée n'est finalement pas représentative du contexte actuel car depuis 2013 des efforts considérables ont été réalisés par bons nombres de pays et continuent d'investir dans

les énergies renouvelables, notamment la Chine, le Japon, l'Allemagne ou encore les Etats-Unis.

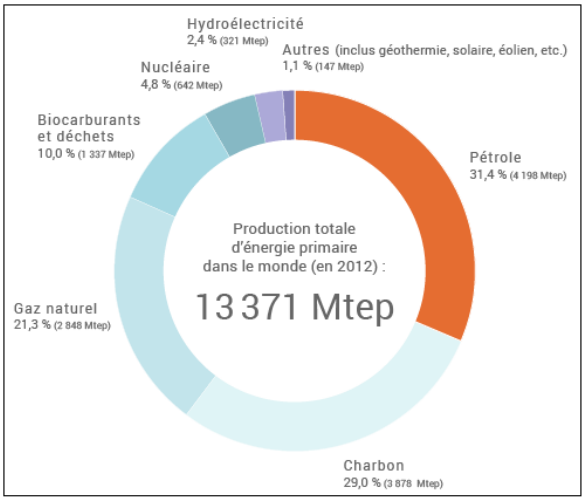


Figure 2: Consommation mondiale en énergie primaire et répartition de la production totale dans le monde en 2012[3]

L'Inde poursuit également sa transition énergétique en investissant dans l'éolien ou encore dans le photovoltaïque[4,5].

Un autre exemple, l'Italie, avec près de 8% de son électricité issu du photovoltaïque, est un des plus gros producteurs d'énergie solaire en Europe. Dans le cas de la France en 2012 (Figure 3), 4,6% de l'électricité produite vient des énergies renouvelables dont seulement 0,7% du photovoltaïque.

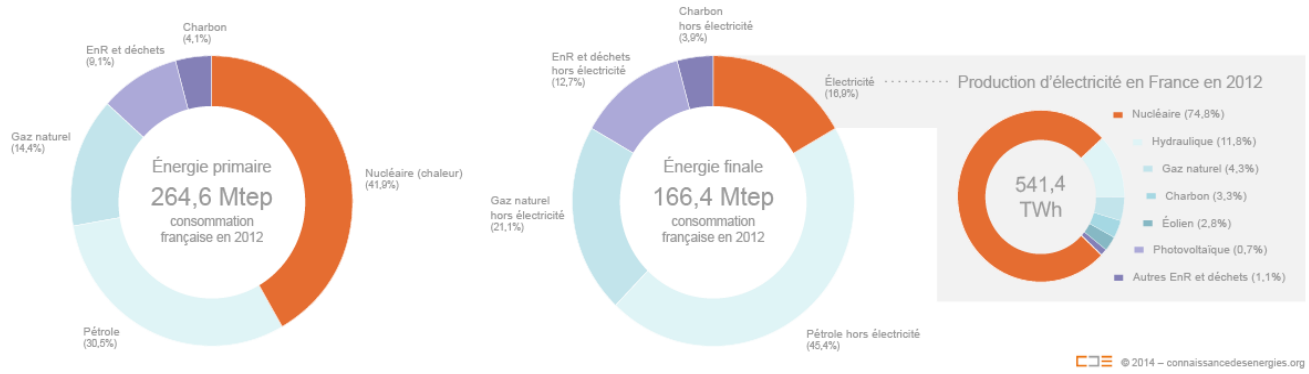


Figure 3 : Consommation d'énergie primaire en France et production d'électricité par secteur en 2012[6]

Afin de tenir les promesses liées au Grenelle de l'environnement et au pack Climat-Energie de l'Union Européenne, la France et tous les membres de la Commission ont signé un accord visant à atteindre à l'horizon 2020 les objectifs suivants :

- réduire de 20% les émissions de gaz à effet de serre des pays membres de l'UE
- atteindre au moins 20 % d'énergies renouvelables dans le mix énergétique européen
- réaliser 20 % d'économies d'énergie

C’est pourquoi les énergies renouvelables peuvent être une alternative dans la production et la consommation d’énergie, en limitant les gaz à effet de serre à l’heure où le réchauffement climatique se fait de plus en plus pressant.

2. Le photovoltaïque

2.1. Contexte et rappel

Avec près de 3,85 × 10^{26} W par seconde de puissance générée par le Soleil dont 210x10^{12} MW par heure reçue annuellement sur la Terre, l’énergie solaire constitue la plus grande réserve d’énergie toutes sources confondues. En tenant compte de la consommation énergétique annuelle mondiale, l’énergie solaire pourrait en théorie subvenir à près de 1400 fois les besoins de la population (Figure 4).

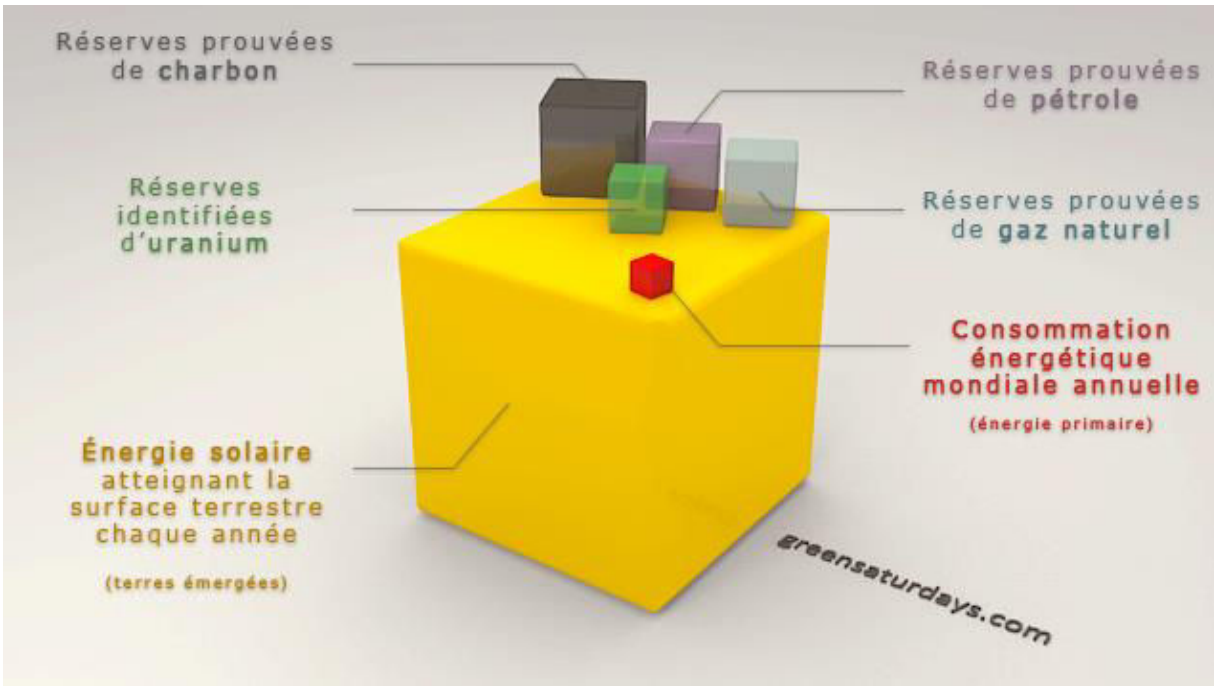


Figure 4 : Estimation des réserves en énergies sur la Terre et comparaison à la consommation énergétique mondiale annuelle [7]

Et dans un contexte où les énergies renouvelables ne sont plus une option, les installations photovoltaïques ont fortement augmenté depuis les années 2000. En 2014 c’est plus de 40GW de puissance raccordée qui ont été installés dans le monde dont 10,6 GW rien que pour la Chine pour une capacité mondiale totale d’environ 180 GW (Figure 5).

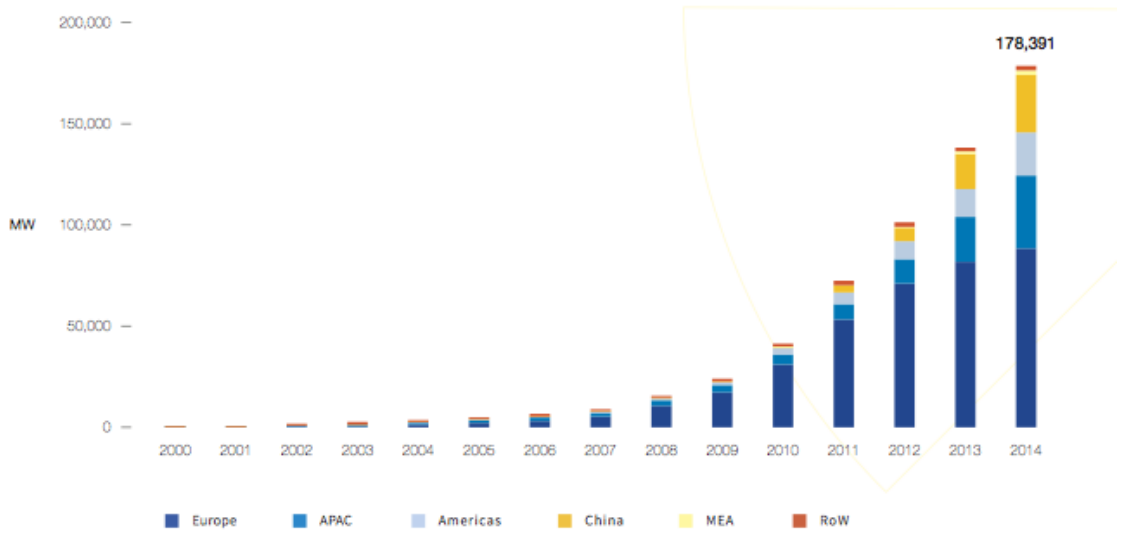


Figure 5 : Puissance photovoltaïque mondiale cumulée entre 2000 et 2014 [8]
APAC = Asie-Pacifique, MEA = Moyen-Orient et Afrique, RoW = reste du monde

De plus, les installations photovoltaïques dans le monde ne cessent d'augmenter passant de 293 MW en 2000 à 57000 MW en 2015 avec une prévision de plus de 64000 MW en 2016 [9].

2.2. Etat de l'art du photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Antoine Becquerel et fut présenté à l'académie des sciences en 1839. Il a pu mettre en évidence la création d'une tension électrique suite à la collision de photons sur un matériau semi-conducteur. Il faudra patienter plus d'un siècle avant de voir les laboratoires Bell construire le premier panneau solaire en 1954.
Le matériau semi-conducteur le plus largement utilisé pour cette application est le silicium. Il est présent dans divers domaines tels que le militaire et le spatial, ainsi le premier satellite muni de panneaux solaires fut envoyé en 1959. A cette époque, la course vers l'espace incite les gouvernements à se pencher sur une source d'énergie fiable, peu coûteuse voire gratuite, et disponible pendant les missions spatiales.

Le photovoltaïque est présent également dans le domestique avec l'implantation de panneaux solaires sur les toits des maisons, les parkings ou encore des centrales solaires équipées de tracker suivant la trajectoire du Soleil pour optimiser le rendement de conversion des panneaux. La recherche et développement et les progrès permanents dans le domaine ont permis de créer différents types de cellules solaires avec différentes générations de technologie. Il existe à ce jour trois générations de cellules solaires, toutefois la majeure partie de la production mondiale concerne aujourd'hui la 1ère génération.

2.2.1. Cellules de 1ère génération

Il s'agit de cellules à base de silicium monocristallin ou polycristallin.

- Le silicium monocristallin

Produire du silicium monocristallin est long et coûteux. En effet, la plupart du silicium fabriqué aujourd'hui provient de la réduction du dioxyde de silicium SiO_2 en contact avec du carbone dans un four à arc électrique chauffé entre 1500 à 2000°C. A ce stade, nous avons du silicium de pureté métallurgique à environ 97%. Pour atteindre une très haute pureté, une attaque acide à l'acide chlorhydrique est nécessaire dans un réacteur à 300°C, puis, le trichlorosilane ainsi formé va être évaporé puis recondensé, transformé en silane et dissocié thermiquement. D'autres étapes s'ajoutent à ce procédé pour obtenir du silicium de pureté solaire, c'est-à-dire pur à 99,9999% puis une étape de croissance monocristalline (procédé Czochralski) est nécessaire pour pouvoir atteindre des rendements maximum de l'ordre de 20-25%.

- Le silicium polycristallin

Le procédé utilisé pour cette technologie est moins énergivore que la précédente. Le silicium multicristallin est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Les lingots de silicium une fois produits sont découpés par un fil diamanté afin d'obtenir des wafers de l'ordre de 250µm. Les rendements de ces cellules sont plus faibles que les cellules en silicium monocristallin mais peuvent atteindre tout de même un rendement maximum de 20%.
Malgré les bonnes performances que fournit cette technologie, elle n'en est pas moins très coûteuse pour l'industriel. C'est pourquoi d'autres générations de cellules solaires sont apparues sur le marché.

2.2.2. Cellules de 2e génération

Trois technologies différentes se partagent la seconde génération de cellules solaires à savoir les dispositifs à base de Tellure de Cadmium ou CdTe, celles à base de Cuivre Indium Gallium Sélénium/Soufre ou CIGS et le silicium amorphe noté a-Si. Toutes ces technologies font partie de la catégorie « cellules couches minces » dont l'épaisseur du matériau actif de ces dispositifs n'excède pas la dizaine de micromètres.
C'est précisément l'économie de matière et l'économie d'énergie des procédés impliqués qui sont à la source du développement de cette seconde génération.

- Cellules CIGS

Le procédé de fabrication de ces cellules est différent car il implique la pulvérisation cathodique et l'électrodépôt. En effet, une cible de molybdène est pulvérisée sur le substrat, ce matériau sert de contact électrique pour la cellule photovoltaïque. La seconde étape consiste à électrodéposer successivement les couches de cuivre, d'indium et de gallium (qu'on appelle plus communément le précurseur CIG) soit à pression atmosphérique soit sous atmosphère contrôlée. Dans chaque bain un courant est appliqué entre la plaque qui joue le rôle de cathode et l'anode qui admet le dépôt électrochimique sur le substrat. Une étape de recuit convertit le précurseur en absorbeur en incorporant du sélénium et/ou soufre, ce qui constituera la partie P de la jonction, puis de plusieurs dépôts chimiques dans le but d'éliminer les phases parasites durant le recuit et pour incorporer la couche tampon du sulfure de cadmium qui constitue la partie N de la jonction PN.
Enfin, un dépôt par pulvérisation cathodique d'oxyde de zinc et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium servira de contact électrique, tout en laissant passer la lumière pour générer des porteurs dans le matériau absorbeur. L'épaisseur totale moyenne d'une cellule varie entre 2 et 4 µm. Le rendement moyen des cellules de cette technologie est d'environ 18-19% avec un record à plus de 22%. Mais comme on peut le voir, beaucoup d'étapes et de procédés différents sont nécessaires pour fabriquer des cellules CIGS. De plus, la toxicité de la couche tampon CdS nécessite de trouver d'autres matériaux moins polluants et coûteux comme par exemple du Zn(O,S), (Zn,Mg)O entre autres, l'indium et le gallium posent également problème par sa rareté[10] et par sa consommation massive dans les écrans.

- Cellules CdTe

Légèrement moins performantes que les cellules CIGS, avec tout de même un record à 22%, les dispositifs à base de CdTe sont composés de plusieurs couches. Généralement deux couches d'oxyde de silicium (ou d'alliages) sont déposées sur le substrat, souvent sous vide à haute température, même si certains travaux ont permis de le faire à pression atmosphérique[11], puis les couches CdS et de CdTe sont réalisées à très haute température (> 500°C). Enfin, une couche d'argent assure le contact arrière pour une épaisseur totale de matériaux comprise entre 10-12µm. Là encore, le problème de la toxicité de certains matériaux et les procédés mis en œuvre empêchent leur production à très grande échelle.

- Le silicium amorphe

La technologie du silicium amorphe (noté a-Si) est basée sur celle du silicium non cristallisé. Des couches successives sont déposées sur le substrat pour une épaisseur totale de l'ordre de 1-2µm. Le rendement record à l'heure actuelle de 13,6% a été réalisé par l'équipe de Hitochi Sai de l'AIST [12] (Institute of Advanced Industrial Science and Technology).

Un des avantages est la petite quantité de matière utilisée pour fabriquer ces cellules qui permet d'abaisser significativement les coûts de productions.
Finalement, la seconde génération de cellules permet de fabriquer des dispositifs en couches minces et réduit la quantité de matériaux utilisée. De plus, le marché occupé par cette technologie est complémentaire à celle de 1ère génération. Cependant, la dangerosité de certains produits couplée aux coûts de production encore élevés nécessitent de trouver d'autres solutions.

2.2.3. Cellules de 3e génération

C'est la dernière génération de cellules solaires en cours d'étude. Surtout développée pour le moment à l'échelle laboratoire car pas assez mature pour le développement à l'échelle industrielle, elle est destinée à un marché complémentaire aux technologies de 1ère et 2e génération de par leur rendement inférieur. Elle peut être regroupée en différentes catégories :

- Les cellules tandem (ou multicouches) : En superposant plusieurs cellules connectées en série absorbant les photons de longueur d'onde différente, cette technologie permet d'améliorer les performances des dispositifs[13,14].

- Les cellules à « porteurs chauds » : Les paires électron-trou générées dans les cellules solaires classiques perdent de l'énergie en se « refroidissant » à partir de leur position énergétique initiale par émission de phonons optiques. Ces phonons optiques interagissent avec d'autres phonons et l'énergie en excès du bandgap est perdue. Cette technologie permet donc de capter cette énergie avant désexcitation des électrons[15].

- Les cellules solaires organiques et hybrides :
  Elles peuvent être classées dans trois sous-catégories différentes :

  - Les cellules sensibilisées ou cellules Grätzel : Elles sont basées sur un matériau photoactif à base d'un colorant qui produit de l'électricité une fois sensibilisé par la lumière[16]. Le record de performance pour cette technologie enregistré par le laboratoire NREL est de 11,9%.

  - Les cellules organiques à base de petites molécules[17].

  - Les cellules solaires organiques à base de polymère/fullerène : c'est sur cette technologie que nous allons travailler.

- Les cellules pérovskites: Technologie en plein essor et cumulant des records de performances (21,1% en mars 2016 basé sur un modèle triple cation[18]), les cellules solaires pérovskites sont composées en général d'un matériau de type ABX3 où A est un cation organique ou inorganique, B un cation métallique et X un anion, le tout adoptant la même structure cristalline que le titanate de calcium. Des travaux restent à faire pour voir une phase d'industrialisation dans les années à venir (cette technologie n'a pas encore 10 ans de développement!), les problèmes de stabilité et de reproductibilité de ces dispositifs restent un verrou pour le moment.

A l'heure actuelle les dispositifs sont élaborés à l'échelle laboratoire car beaucoup de paramètres doivent être optimisés comme la stabilité, le design et surtout les performances… Mais ce qui différencie cette technologie de la 1ère et de la 2e génération ce sont les techniques de dépôt variées (l'impression jet d'encre, le slot, la flexographie…), ce qui fait de ces dispositifs une voie prometteuse dans un avenir proche.
Le National Renewable Energy Laboratory (NREL) publie et met à jour régulièrement les records de rendements dans le but de regrouper toutes les performances des différentes technologies existantes sur le marché et/ou à l'échelle laboratoire. La Figure 6 montre le dernier tableau du mois d'octobre 2016.

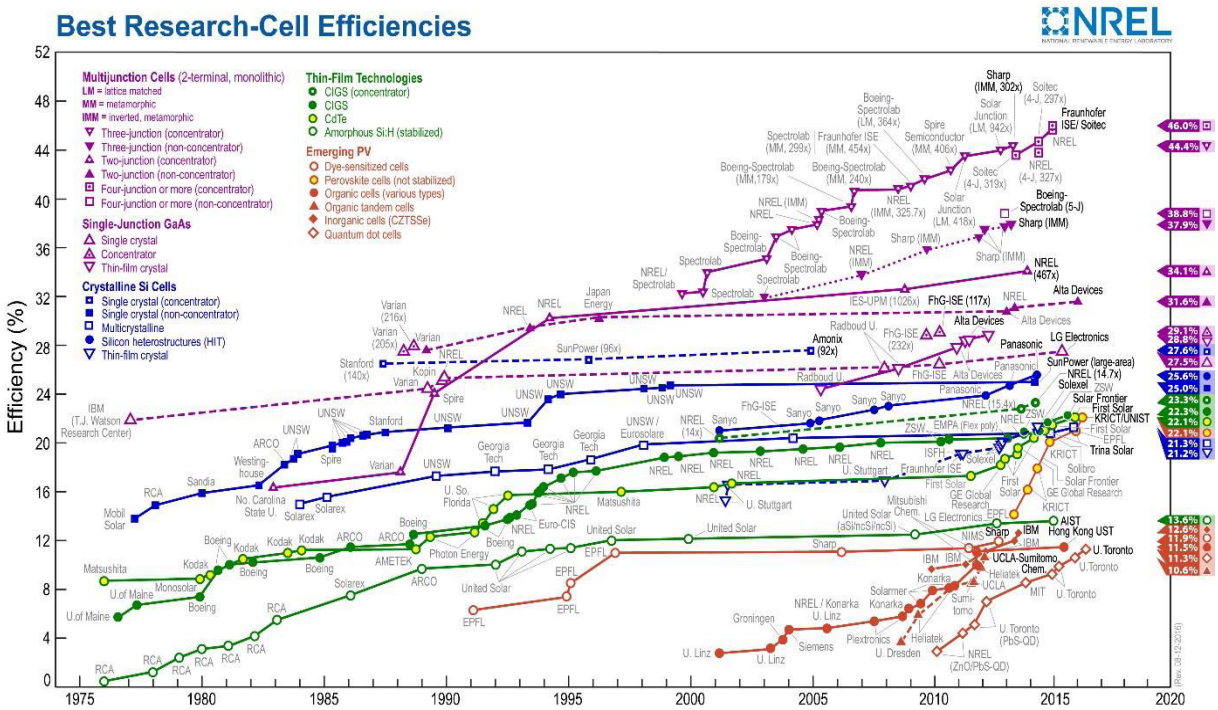


Figure 6 : Tableau comparatif des différentes technologies de cellules solaires publié par l'organisme NREL[19]

Le photovoltaïque organique fait partie des technologies émergentes dans le domaine mais on peut voir une rapide progression depuis les années 2010. En effet, le dernier record enregistré en cellules multi-jonction est de 13,2% enregistré par la société Héliatek en

Allemagne, leur technologie repose sur une superposition de trois couches absorbant respectivement dans le vert, le rouge et le proche infrarouge pour optimiser au maximum la collecte de photons[20]. En simple jonction, les travaux de Yan et al. ont permis également de dépasser les 10% de rendement avec l'introduction de polymères à base d'oligothiophène et de difluorobenzothiadizole[21] ou bien encore des dispositifs à plus de 11% de rendement, avec l'optimisation de la morphologie de la couche active à des températures de recuit supérieures à 80°C en introduisant un nouvel additif (le 1-phénylnaphtalène) et un solvant hydrocarboné le 1,2,4-triméthylbenzène[22]. C'est pourquoi des laboratoires et des start-up ont souhaité promouvoir et développer des dispositifs dans ce domaine, notamment Disasolar.

3. Le photovoltaïque organique chez Disasolar

3.1. Présentation de l'entreprise

Disasolar est une start-up créée en 2010 par Stéphane Poughon. Son développement se base sur deux axes :

- La commercialisation et l'installation de modules photovoltaïques de 2^{e} génération.
- La recherche et le développement de modules photovoltaïques de 3^{e} génération.

La partie commerciale et projets est basée à Montreuil, tandis que la partie Recherche et Développement est concentrée sur Limoges.
Filiale du groupe Disa-Megamark, Disasolar s'appuie sur le savoir-faire et l'expérience de l'impression jet d'encre de ces sociétés.
Dès son arrivée dans le groupe, Stéphane Poughon souhaitait ouvrir un nouveau marché dans le domaine de l'énergie, plus particulièrement le photovoltaïque organique.
Désireux d'être à la fois novateur et unique dans sa démarche, il voulut faire une technologie sur mesure, adapté à la demande du client et totalement imprimable. Pour l'aider, de nombreux programmes/partenaires de recherche et d'aides ont permis à la société de se développer. Des instituts et organismes régionaux tels que le CNRS/XLIM, le SPCTS (Sciences des Procédés Céramiques et des Traitements de Surface), la région Limousin, ou encore nationaux avec le CEA/INES, et même internationaux avec le Holst Center aux Pays-Bas ou encore l'Université de Queens au Canada l'ont accompagnés dans ce sens.

Disasolar a également des partenaires industriels comme Ascent Solar et Solopower qui développent et commercialisent des panneaux flexibles de 2^{e} génération à base de CIGS. Divers projets ont été réalisés notamment dans les transports avec la SNCF avec l'intégration de modules souples assurant l'éclairage ou la ventilation en cas de panne sur les voies ferroviaires, et évitant le déchargement complet des batteries, ou encore l'installation de panneaux flexibles sur la plus haute tour du monde la Burj Khalifa à Dubaï culminant à 829 mètres afin d'alimenter un système paratonnerre unique au monde (Figure 7).

Figure 7: Projets réalisés par Disasolar dont l'installation de modules flexibles CIGS sur un train express régional de Poitou-Charentes (à gauche) et sur la tour Burj Khalifa à Dubaï (à droite)

Parmi ces autres projets, Disasolar a travaillé dans le domaine militaire avec la possibilité d'intégrer des modules photovoltaïques sur leurs véhicules (Figure 8).

Figure 8 : Panneaux flexibles CIGS installés sur un char militaire

Un des principaux avantages de Disasolar est de fournir des panneaux adaptables sur n'importe quel type de support et surtout de n'importe quelle taille. De plus, le sur-mesure permet de jouer sur tout type de design, ne se limitant pas à la simple forme d'un carré ou d'un rectangle.

3.2. Positionnement de ma thèse

Dans le but de produire et de commercialiser des modules photovoltaïques de 3^{e} génération sur-mesure et flexibles, il est nécessaire de développer/trouver de nouveaux matériaux qui soient à la fois imprimables, compatibles avec les autres couches de la cellule solaire et transparents. Différents projets ont été menés pour atteindre ces objectifs. Pour cela, Disasolar a recruté des doctorants en contrat CIFRE afin d'accélérer les recherches et de fournir un support technique aux ingénieurs/docteurs. Mes principales missions sont

d'identifier des matériaux d'interface répondant aux contraintes de l'impression tout en maintenant la compatibilité électrique des couches adjacentes, la transparence et les performances des références obtenues à Disasolar. Ces recherches sont la continuité de celles réalisées par le précédent doctorant Martin Schirr-Bonnans, l'entreprise souhaitant poursuivre les travaux de ce dernier. Enfin, dans le cadre de contrats de recherche, il fallait s'assurer du transfert sur substrat plastique et étudier globalement la stabilité des dispositifs réalisés avec et sans encapsulation à partir des protocoles de tests de caractérisation ISOS qui seront détaillés en annexe de ce manuscrit.

3.2.1. Projet SprinTroniCs

Ce projet européen d'une durée de 3 ans et démarré en 2011 a été coordonné par CERADROP[23], une PME de Limoges qui développe des machines d'impression jet d'encre pour des applications pour l'électronique imprimée. Le partenariat comprenait des entreprises telles que Gemalto (sécurité numérique), Novapack (électronique/opto-électronique), C-MAC Technology (électronique spécialisé dans les systèmes dits critiques), Eurofarad (conception et fabrication de composants passifs), Heraeus (élaboration de matériaux et recherche de solutions dans divers secteurs tels que les énergies renouvelables, l'automobile…), Nanogap (conception de nouveaux matériaux / encres destinées principalement dans le domaine de l'électronique ou le médical), mais également des partenaires académiques tels que l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, le S.P.C.T.S de Limoges (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface), l'université de Saint-Jacques de Compostelle (Espagne), et bien évidemment XLIM. Ce projet avait pour but de mettre au point une technologie d'impression rapide par jet d'encre "single pass" et d'en valider l'efficacité dans plusieurs domaines d'application de l'électronique imprimée : packaging, capacités céramiques, connectiques, électronique organique, et notamment l'impression de cellules solaires.
Le laboratoire XLIM avait pour objectif de sélectionner les matériaux pour les cellules solaires organiques, plus précisément pour les couches d'interfaces, l'électrode métallique et les connectiques, compatibles à l'impression jet d'encre, et de les qualifier dans des cellules solaires élaborées en technologie laboratoire. Disasolar était en charge du transfert vers la technologie d'impression et de la production de dispositifs fonctionnels.
Par exemple, des nanofils d'argent ont été testés pour remplacer l'électrode d'ITO et des solutions de nanoparticules d'oxydes pour remplacer le PEDOT : PSS. Le but final étant de réaliser des dispositifs OPV en imprimant chaque couche en un seul passage.

3.2.2. Le projet PHASME

En partenariat avec le C.E.A - I.N.E.S (Commissariat à l'Energie Atomique - Institut National de l'Energie Solaire), la DGA (Direction Générale de l'Armement) et XLIM, le projet PHASME portait sur le camouflage militaire à partir de cellules solaires organiques. A l'origine le mot

phasme vient d'insectes herbivores qui ont pour particularité de se confondre parfaitement à leur environnement (Figure 9 gauche). C'est donc tout naturellement que le projet porta ce nom. La DGA, qui finançait ce projet, souhaitait incorporer des modules polychromes de camouflage sur leurs véhicules terrestres. Pour cela plusieurs tests ont été menés dans les différents locaux dont les principaux sont :

- L'ajout d'un filtre de couleur sur les dispositifs photovoltaïques et les conséquences sur leurs performances, mené en grande partie par Richard Garuz et dont les résultats sont présentés dans son manuscrit de thèse.
- La modification de la formulation de la couche active en jouant sur les matériaux polymères donneurs avec des spectres d'absorption différents.

Un premier module factice imitant la forme du phasme a été développé montrant les capacités possibles de l'entreprise à réaliser des formes personnalisables et adaptées sur tous supports (Figure 9 droite). Puis un module polychrome fonctionnel tout imprimé (Figure 10) a finalement été réalisé par Disasolar au 1er trimestre 2015, une première mondiale dans le domaine et cité dans plusieurs journaux et sites scientifiques[24,25].

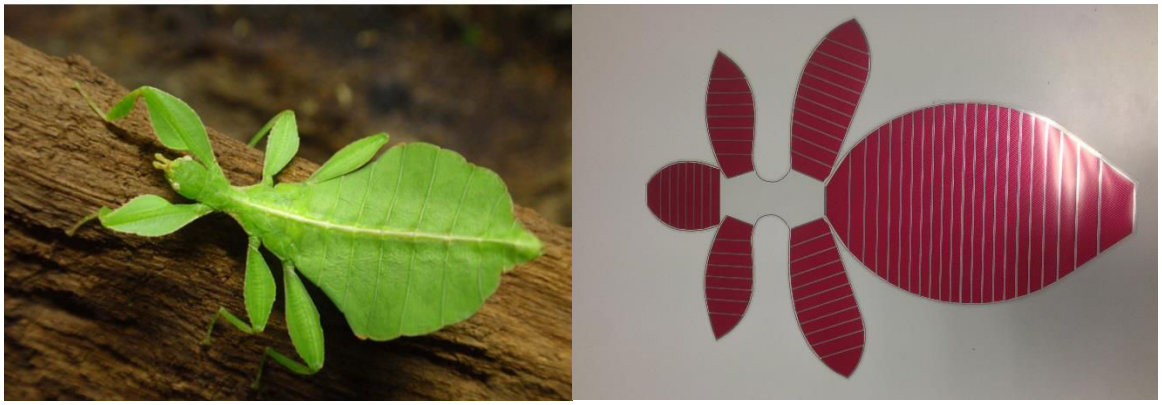


Figure 9 : Photo d'un phasme feuille [26] (à gauche) et sa représentation sous forme d'un module photovoltaïque flexible (à droite)

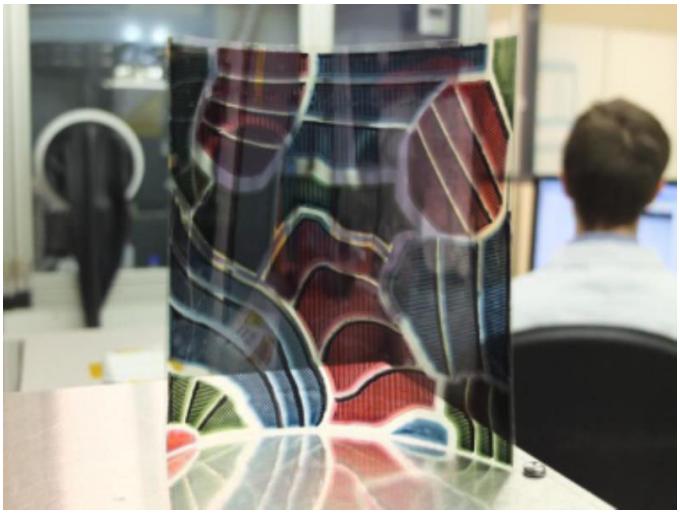


Figure 10 : Premier module polychrome tout imprimé réalisé par Disasolar

Malheureusement, suite à l'impossibilité de trouver des fonds supplémentaires pour créer une ligne pilote de production, dont le rejet de plusieurs dossiers dont « OPV for Cars » qui permettait de débloquer un budget de plus d'un million d'euros, Disasolar n'a pu poursuivre ses activités et a été contraint de licencier son personnel :
La partie commerciale en juillet 2014
Une partie de l'équipe R&D en décembre 2014
Le reste de l'équipe R&D fin avril 2015 hors doctorant
Liquidation judiciaire début novembre 2015
Cet arrêt brutal met un frein au développement de cette technologie dans la région Limousin.

4. Le photovoltaïque organique

4.1. Les semi-conducteurs organiques

Deux types de matériaux se différencient dans l'électronique organique : les polymères et les petites molécules. Bien qu'ils aient le même rôle, leur différence repose sur la technique de dépôt.
Les semi-conducteurs organiques sont majoritairement composés de carbone. Les liaisons carbone simples C-C et liaisons doubles C=C, respectivement liaison σ et π, représentent la base de l'électronique organique. C'est cette alternance de liaisons simples et doubles qui définit un système conjugué. La présence de nuages d'électrons délocalisés des liaisons π facilite le transport des électrons le long du système conjugué. Les orbitales moléculaires σ (liantes) et σ* (antiliantes) ont un grand écart énergétique (bande interdite) dû à l'important recouvrement des orbitales. A l'inverse, les orbitales π et π* ont une différence énergétique relativement faible car le recouvrement latéral induit une faible interaction[27]. Dans le cas de l'orbitale liante π, les électrons se retrouvent à l'état fondamental et sont localisés au niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), ce qui correspond en faisant une analogie aux semi-conducteurs inorganiques au haut de la bande de valence, tandis que l'orbitale antiliante π* est totalement vide et correspond au niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), soit le bas de la bande de conduction, toujours avec la même analogie. Quand les nuages électroniques de deux molécules organiques conjuguées peuvent interagir (liés par une liaison covalente par exemple), il y a levée de dégénérescence de ces niveaux d'énergie. Ainsi, le chevauchement des niveaux d'énergie LUMO entre eux d'une part, et des niveaux d'énergie HOMO entre eux d'autre part, font apparaître la notion de « bande ». A partir de ces orbitales, plusieurs variables peuvent être extraites telles que l'affinité électronique (AE), le potentiel d'ionisation (PI), ou bien encore la largeur de la bande interdite (ou band gap) qui est caractérisée par l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande HOMO à la bande LUMO.
Enfin, l'augmentation de la longueur de conjugaison, qui correspond à l'allongement de la chaîne pour un polymère ou à l'extension de la structure conjuguée d'une molécule va

permettre de moduler le gap de ce matériau organique conjugué en diminuant ainsi la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO comme le montre la Figure 11.

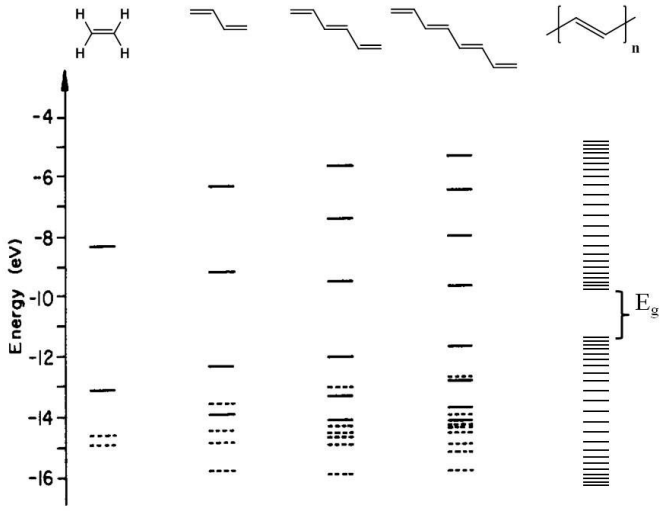


Figure 11 : Evolution du bandgap du polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison

4.1.1. Les polymères π-conjugués

Un polymère est par définition une macromolécule faite à partir d'un grand nombre d'unités identiques de monomères (plusieurs dizaines à plusieurs milliers). Du fait de leur grande masse moléculaire, ils sont déposés uniquement par voie liquide. Les polymères sont mis en solution sous forme d'encre et sont déposés en films minces dont l'épaisseur peut varier entre 50 et 200 nm.

Dans le cadre de mes travaux, les dépôts ont été réalisés par centrifugation (spin-coating) et par impression jet d'encre. La Figure 12 montre deux des premiers polymères π-conjugués à avoir été utilisés dans l'OPV.

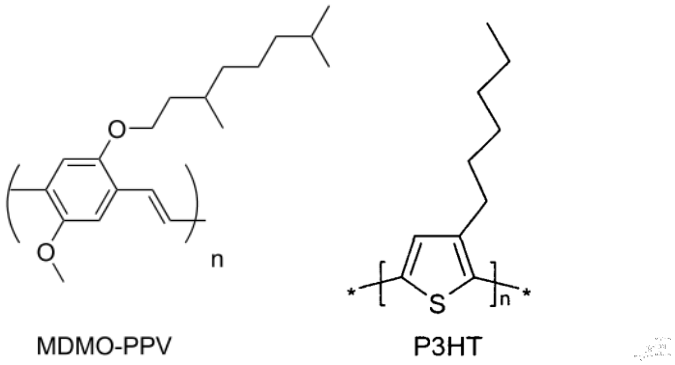


Figure 12 : Structure chimique de polymères conjugués couramment employés dans la fabrication de cellules solaires organiques

Malheureusement ces polymères ne permettent pas d'atteindre des performances élevées. Cependant de nombreuses recherches ont permis de synthétiser des nouveaux polymères à faible gap énergétique (ou low bandgap). La particularité de ces polymères est d'absorber un

plus grand nombre de photons du spectre solaire. En effet, les polymères accepteurs dits « classiques » ont un gap énergétique d'environ 2 eV. En tenant compte de l'équation de Planck-Einstein, on peut déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption :

$$\lambda = \frac{h \times c}{E}$$

Où h est la constante de Planck exprimée en J.m
c est une constante et représente la célérité de la lumière exprimée en $m.s^{-1}$
E est le gap énergétique de la couche active exprimée en eV

Ainsi, comme l'illustre la Figure 13, un gap énergétique de 2 eV correspond à une longueur d'onde de 620 nm. Cela signifie qu'environ 30% des photons sont absorbés. Avec un gap énergétique aux alentours de 1,1 eV c'est 80% des photons du spectre solaire qui sont absorbés. Le principal polymère à low bandgap utilisé dans les cellules solaires organiques est le PTB7 ou Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-*b*:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-*b*]thiophenediyl}), ce matériau permet d'atteindre des performances proches de 9%[28]. En incorporant deux thiophènes dans le polymère, l'équipe de Zhicai a permis d'atteindre des performances record certifiées à 9,94% en simple jonction[29].

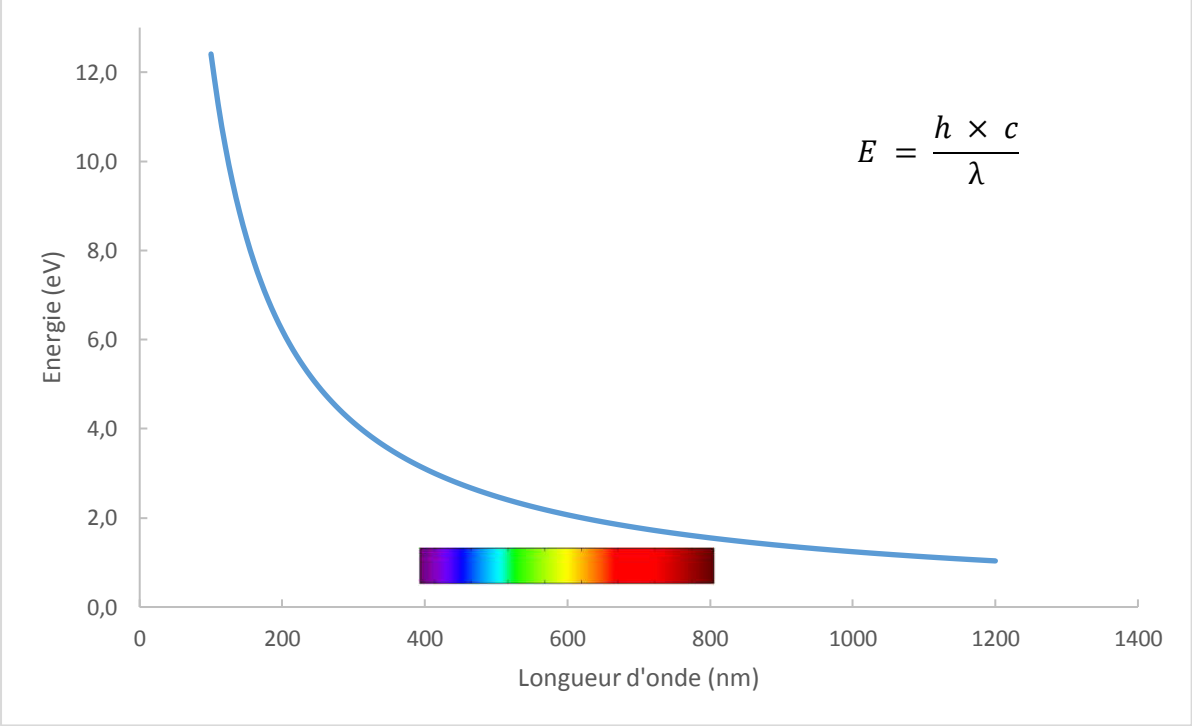


Figure 13 : Graphique du gap énergétique en fonction de la longueur d'onde

Le dispositif élaboré en structure inverse était composé de verre/ITO avec comme couche d'interface de type n 10 nm de PFN (Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9–dioctylfluorene)]), une couche active entre 80 et 100 nm, suivie d'une couche d'oxyde de molybdène de 10 nm puis d'une couche d'aluminium toutes deux déposées

par évaporation. D'autres publications ont étudié le polymère en structure standard[30] ou bien encore en tandem[31], démontrant des dispositifs plus stables qu'avec le P3HT. D'autres polymères à faible gap énergétique ont démontré de bons résultats comme le PCPDTBT ((poly{4,4-dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl}), notamment en fonctionnalisant les chaînes latérales permettant d'optimiser la stabilité des dispositifs[32], ou bien encore le PDPP4T-2F (poly(2,5-bis(2-decyltetradecyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-3,6-diyl- *alt* - 3",4'-difluoro-2,2':5',2":5",2'"-quaterthiophene-5,5'"-diyl), associé à du $PC_{71}BM$, l'équipe de Zheng et al. a obtenu un rendement de plus de 8% en simple jonction et en structure inversée, et plus de 11% en configuration tandem[33]. D'autres équipes testent également des polymères à faible gap énergétique en tant que matériau accepteur, c'est le cas de l'équipe de Huyfeng qui a synthétisé un polymère accepteur le IEICO (2,2'-((2Z,2'Z)-((5,5'-(4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydros-indaceno [1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(4-((2-ethylhexyl)-oxy)thiophene-5,2-diyl)) bis(methanylylidene)) bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile). A partir d'une petite molécule (le IEIC), des groupements alcoxyle ont été incorporé passant le gap énergétique optimum de 1,50 eV à 1,34 eV. En modifiant sensiblement le niveau HOMO sans toucher au niveau LUMO, les dispositifs absorbent une plus grande quantité de photons sans diminuer le Vco[34]. Il existe également d'autres polymères à faible largeur de bande dont certains sont représentés Figure 14.

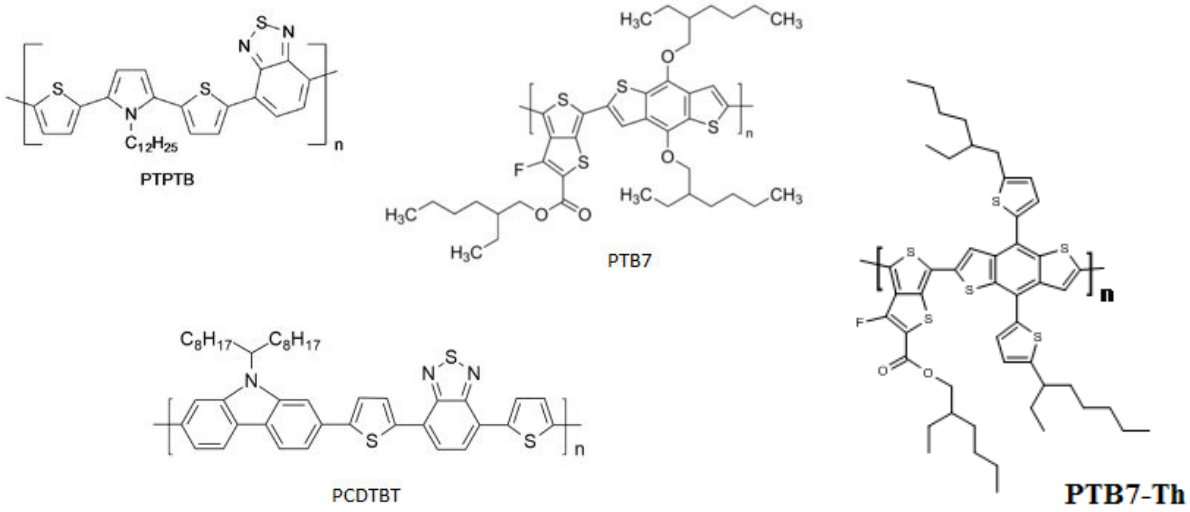


Figure 14 : Quelques polymères à faible bande interdite utilisés dans l'élaboration des cellules solaires organiques

4.1.2. Les petites molécules

Contrairement aux polymères conjugués, les petites molécules peuvent être déposées par évaporation sous vide, par exemple le fullerène (C_{60}) ou les phtalocyanines de zinc ou de cuivre. Cependant, certaines molécules sont également déposées par voie liquide comme le $PC_{60}BM$, le $PC_{70}BM$ ou les phtalocyanines. La Figure 15 présente quelques petites molécules souvent utilisées dans la fabrication de cellules solaires organiques.

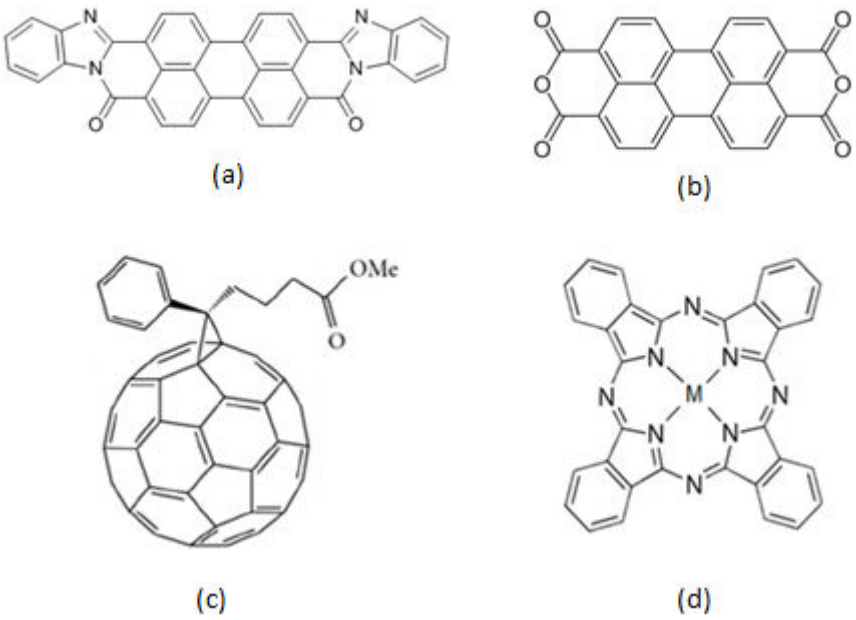


Figure 15 : Structure chimique de petites molécules couramment utilisées dans les cellules solaires organiques, (a) PTCBI, (b) PTCDA, (c) $PC_{60}BM$, (d) MPc (M=Zn, Cu)

4.2. Les différents mécanismes de la photo-conversion

Comme le montre la Figure 16, afin d'obtenir un courant électrique à partir des photons incidents captés par la cellule solaire organique, 6 étapes sont nécessaires et décrites ci-dessous :

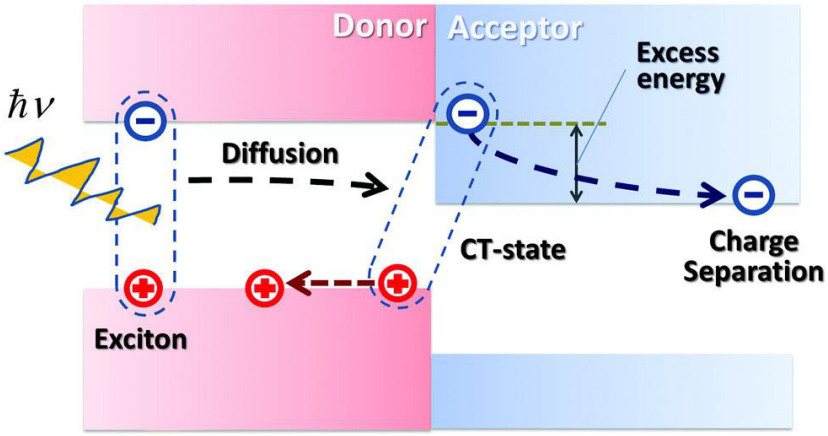


Figure 16 : Représentation des différentes étapes de la photoconversion[35]

I – Absorption de la lumière par la couche active
II – Création d'une paire électron-trou (ou exciton)
III – Diffusion de l'exciton à l'interface donneur/accepteur
IV – Séparation des charges
V – Transport des charges vers les électrodes respectives (les trous h^+ vers le matériau de type p et les électrons e^- vers le matériau de type n)
VI – Extraction des charges

4.2.1. Absorption des photons

En premier lieu, la lumière arrive par l'électrode transparente généralement constituée d'un oxyde transparent conducteur (généralement de l'ITO) et dont une partie est absorbée par le matériau de type p de la couche active. Dans le cas des cellules solaires organiques, il s'agit dans la plupart des cas d'un polymère conjugué. Le coefficient d'absorption des matériaux organiques est souvent élevé de l'ordre de 10^5 cm^{-1} [36,37]. De ce fait, bien que l'épaisseur de la couche active des dispositifs soit limitée par la conduction électrique, quelques centaines de nanomètres suffisent à absorber la quasi-totalité de la lumière incidente[38] contrairement à la technologie du silicium qui ne nécessite pas moins de 100 µm d'épaisseur. De plus, l'absorption peut être optimisée en utilisant des polymères à faible bande interdite.

4.2.2. Création de paires électron-trou

La génération de paires électron-trou est due à l'absorption des photons par la couche active. Un électron dans le semi-conducteur organique est ainsi excité et passe de la bande HOMO vers la bande LUMO. Cela correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction dans le cas des semi-conducteurs inorganiques et où les porteurs de charges sont les équivalents des paires électron-trou. Electriquement neutre, il en existe deux types :

- Les excitons de type Frenkel ou de faible rayon de séparation (~ 1 nm). Localisés sur un atome ou une même molécule et fortement liés (~ 0,2 - 1 eV) du fait d'une permittivité diélectrique faible, leur mouvement à travers le cristal est limité par un mécanisme de saut (ou hopping) d'un atome à l'autre[39].

- Les excitons de type Wannier ou de grand rayon de séparation (> 10 nm). L'électron et le trou sont séparés par une plus grande distance et délocalisés sur plusieurs atomes ou molécules et sont peu liés (~ 0,01 eV)[40]. Ce type d'exciton est caractéristique des matériaux inorganiques. La Figure 17 schématise les deux types d'excitons.

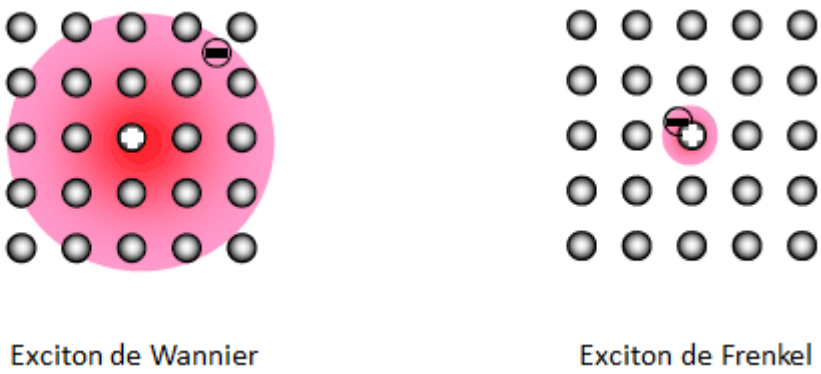


Figure 17 : Représentation de l'exciton délocalisé de Wannier (à gauche) et de l'exciton localisé de Frenkel (à droite)

4.2.3. Diffusion des excitons

Les excitons ainsi créés doivent à présent diffuser vers l'interface donneur/accepteur de la couche active. Le produit du coefficient de diffusion D intrinsèque au matériau traversé et du temps de vie de l'exciton τ permet de quantifier leur longueur maximale de diffusion L_D avant de se recombiner dont l'équation est la suivante :

$$L_D = (D\tau)^{1/2}$$

Le temps de vie dans la plupart des polymères conjugués est court, typiquement moins de 1 ns, les longueurs de diffusion sont donc limités à 20 nm tout au plus, ce qui est plus court que la longueur d'absorption optique de la couche active qui est comprise entre 100 et 200 nm. De ce fait, une partie seulement des excitons pourra diffuser à l'interface d'une hétérojonction planaire. C'est pourquoi l'hétérojonction en volume est préférée à la précédente configuration qui permet de capter davantage d'excitons qui arrivent plus facilement à l'interface. En conséquence la taille des domaines du matériau donneur et du matériau accepteur doit être plus petite que cette longueur de diffusion[41]. Cependant, des verrous sont encore à franchir et cela passe par une bonne compréhension de la dynamique de diffusion de l'exciton et du transfert d'énergie décrit par les mécanismes de Förster et Dexter[42] que nous ne détaillerons pas ici.

4.2.4. Dissociation des excitons

Afin de séparer l'électron et le trou de l'exciton il est nécessaire que le gain en énergie lors du passage de la paire aux charges séparées soit supérieur à l'énergie de liaison de cet exciton. Pour cela il faut que le niveau LUMO du matériau donneur soit supérieur au niveau LUMO de l'accepteur et que la différence d'énergie entre ces deux niveaux soit supérieure à l'énergie de liaison. De plus, cette différence ΔE doit être supérieure ou égale à 0,3 eV pour que la séparation ait lieu[43,44]. L'origine de la perte de 0,3V est attribuée aux transitions polaroniques[45] et l'efficacité de séparation des charges[46]. Les recombinaisons des porteurs de charges et la microstructure de la couche active[47] sont également responsables de cette perte. A l'interface donneur/accepteur, l'électron et le trou forment un état de transfert de charge appelé CT avec l'électron sur le matériau accepteur et le trou sur le matériau donneur. C'est ainsi que l'électron est transféré vers la bande LUMO de l'accepteur et le trou vers la bande HOMO du donneur. La dissociation sera possible à 100% seulement si le niveau de l'électron associé à l'état de transfert (CT) est plus haut que le niveau d'énergie associé à l'électron dans le matériau accepteur. Ce niveau associé à l'électron est plus bas que le LUMO de l'accepteur et correspond aux niveaux polaroniques dans le matériau organique comme le montre la Figure 18[48].

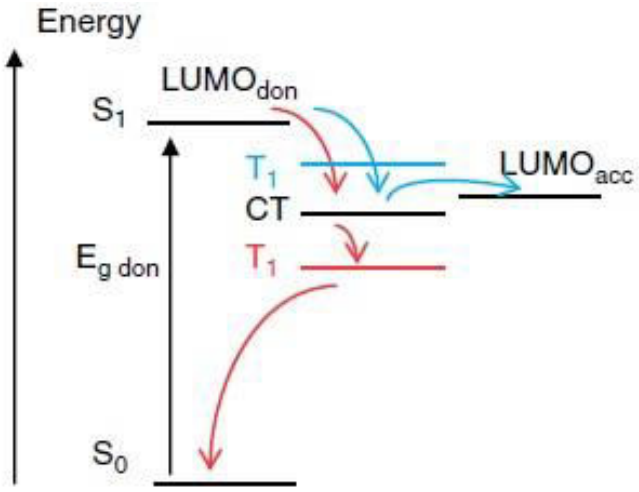


Figure 18 : Représentation de la dissociation de l'exciton, en bleu le cas où la dissociation aboutie et en rouge la recombinaison des charges

Un autre raisonnement est que la dissociation peut se faire si la différence d'énergie entre la bande HOMO du matériau donneur et la bande LUMO du matériau accepteur est plus faible que la différence de potentiel de la liaison électron-trou. Peumans et al.[49] ont illustré ce mécanisme par un transfert de charge, où la dissociation est favorable lorsque la différence entre le potentiel d'ionisation du matériau donneur D et l'affinité électronique du matériau accepteur A est inférieure à l'énergie de l'exciton, en d'autres termes lorsque :

$$E_{ex} > IP_D - AE_A$$

4.2.5. Transport des charges

Les charges libres ainsi créées vont devoir se déplacer jusqu'aux électrodes. Pour cela, il va falloir traverser la couche active avant d'arriver aux électrodes. Le champ électrique formé via les différents travaux de sortie des électrodes permet la diffusion des charges vers l'anode pour les trous et vers la cathode pour les électrons. La conduction dans le polymère se fait par l'intermédiaire de sauts grâce aux recouvrements orbitalaires du système conjugué de liaisons π du polymère. Néanmoins, la faible cristallinité des polymères conjugués due à un arrangement souvent aléatoire des chaînes amène une mobilité électronique plutôt basse. Des couches d'interfaces peuvent être ajoutées entre les électrodes et la couche active dans le but de faciliter l'extraction des charges. En jouant sur les niveaux d'énergie de celles-ci les charges opposées seront également bloquées. Les couches de transport d'électrons (ETL) et de trous (HTL) font l'objet d'une discussion plus approfondie dans le chapitre 2. La mobilité des charges dans les semi-conducteurs organiques restent encore assez basse comparée à leurs homologues inorganiques comme le montre le Tableau 1 :

Tableau 1 : Mobilité électron/trou du silicium et des principaux semi-conducteurs organiques utilisés dans l'OPV

	Silicium	P3HT	$PC_{60}BM$
Mobilité des électrons ($cm^2/V.s$)	$1,5.10^3$	X	10^{-2} - 10^{-5}
Mobilité des trous ($cm^2/V.s$)	$4,5.10^2$	10^{-4} - 10^{-2}	X

4.2.6. Extraction des charges vers les électrodes

Les électrodes doivent avoir un travail de sortie adapté pour collecter les charges appropriées tout en bloquant les charges de signe opposé. Dans le cas des électrons, des électrodes de calcium ou d'aluminium sont privilégiés (Ca ou Al) dans le cas des cellules solaires à structure standard ou une électrode d'argent (Ag) dans le cas de la structure inversée. Pour les trous il s'agira plutôt d'un métal avec un fort travail de sortie comme l'or ou le platine (Au ou Pt respectivement). Typiquement, les cellules solaires organiques doivent avoir au moins une électrode transparente (ou semi-transparente) afin de laisser passer un maximum de lumière. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le matériau qui répond à cette condition. Avec une largeur de bande interdite d'environ 3,7 - 3,8 eV et un travail de sortie compris entre 4,5 et 4,8 eV, ce matériau peut être utilisé comme collecteur d'électrons aussi bien en structure standard qu'en structure inverse. En général les travaux de sorti des électrodes sont très mal appariés aux niveaux d'énergie des électrons et des trous dans les matériaux organiques, ce qui fait que le contact métal-semi-conducteur organique est rarement ohmique. L'utilisation de couches d'interfaces permet de corriger ce handicap.

4.3. Etat de l'art

Les premiers dispositifs solaires organiques ont été réalisés par Tang et al. en 1986[50].
Sur un substrat de verre / ITO, l'ITO (ou oxyde d'étain dopé à l'indium est un oxyde transparent conducteur très couramment utilisé dans l'électronique organique) joue le rôle d'électrode inférieure, deux couches organiques sont déposées par évaporation surmontées d'une couche d'argent (électrode supérieure), le tout pour une surface active de 0,1 cm^2 et un rendement de conversion de 0,95%. Cette limitation est principalement due au spectre d'absorption relativement faible des couches organiques et de la longueur de diffusion limitée des excitons impliquant des couches minces d'où un courant final faible. En 1991, l'équipe de Michael Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) créa des cellules sensibilisées à colorants (DSSC) avec un rendement de conversion de plus de 7%[51]. Les matériaux utilisés sont moins coûteux que ceux de la technologie du silicium et les procédés moins longs. Deux ans plus tard, l'équipe de Heeger[52] incorpore un semi-conducteur organique de type n dans ses cellules solaires : le fullerène (ou C_{60}). Cette molécule uniquement composée de carbone a été découverte en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley[53] qui obtinrent le prix Nobel de chimie en 1996. L'arrivée du P3HT (poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl)), polymère donneur avec une meilleure absorption et une meilleure stabilité que ses prédécesseurs, et

du PCBM ([6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle), ont permis d'augmenter les performances des dispositifs. Les premières cellules certifiées par NREL remontent à 2001 et réalisées par l'université de Linz avec un rendement de 2,5%[54].

La Figure 19 montre bien l'évolution des différentes filières et que la 3^{e} génération en est encore au stade expérimental, elle présente un fort potentiel de croissance.

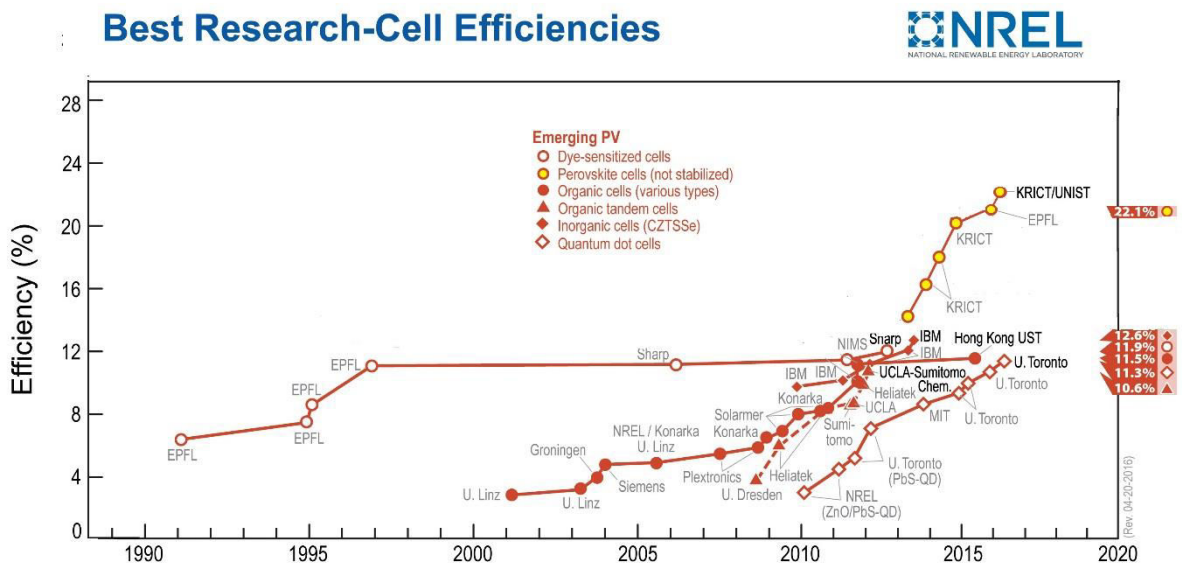


Figure 19 : Performances des cellules solaires de 3^{e} génération certifiées par NREL

4.4. Les différentes structures d'une cellule solaire organique

4.4.1. Monocouche

L'effet photovoltaïque faisant intervenir des matériaux organiques a été étudié au début des années 60[55,56]. Un des premiers matériaux organiques utilisé fut la chlorophylle *a* (Figure 20). En effet, c'est en 1957 que Nelson[57] découvre la photoconductivité de cet élément. Il mesura une réponse photoconductrice de la chlorophylle *a* et du méthyle chlorophyllide *a* en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Dans les années 70, plusieurs chercheurs ont mis en évidence l'effet photovoltaïque en développant notamment des cellules solaires composées d'une couche de chlorophylle *a*, compris entre deux électrodes métalliques. Diverses structures ont été étudiées telles que SnO_2/Chl-*a*/Ga ou bien encore Cr/Chl-*a*/Hg[58]. Malheureusement, les rendements de conversion de ces dispositifs sont étroitement liés aux propriétés intrinsèques des électrodes et sont généralement aux alentours de 0,7% [59] avec un éclairement de 100 mW/cm².

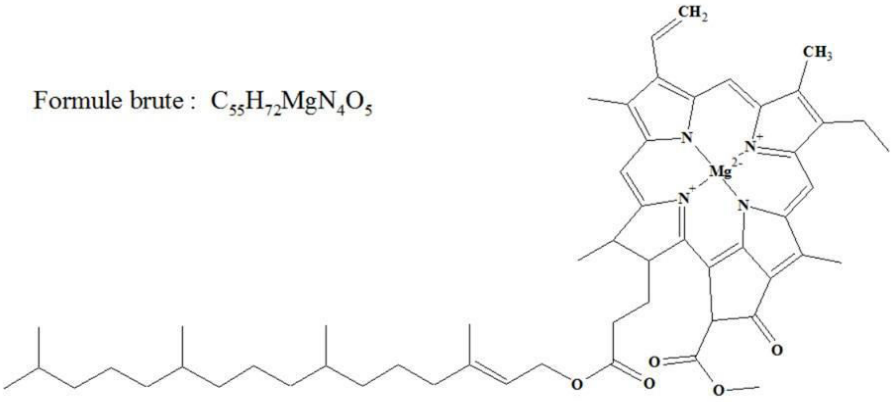
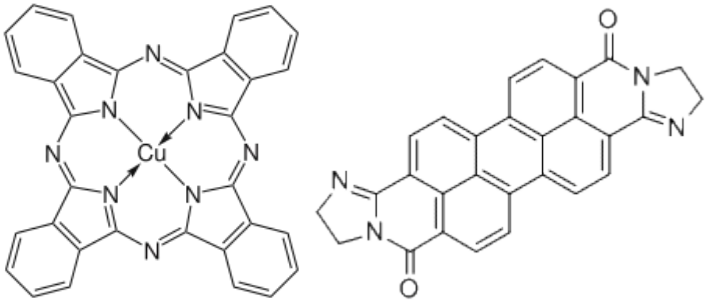


Figure 20 : Structure moléculaire de la chlorophylle a

4.4.2. Bicouche ou planaire

A partir des travaux de Tang et al.[46], la structure bicouche comprend des petites molécules conjuguées telles que des phtalocyanines de cuivre (CuPc) comme matériau donneur d'électrons et du 3,4,9,10,perylenetetracarboxilic bisbenzimidazole (PTCBI) comme matériau accepteur d'électrons dont les molécules sont représentées Figure 21. L'architecture complète de ce dispositif ITO/CuPC/PTCBI/Ag permettait d'obtenir des performances d'environ 1%. La substitution de l'électrode d'argent par de l'or[60] ou l'ajout de couches d'interfaces de part et d'autre de la couche active a permis d'atteindre des performances de 2,4% [61]. Un autre moyen d'élaborer des dispositifs OPV est d'utiliser des polymères conjugués. Sariciftci et al.[24] ont développé une couche active composée d'un polymère donneur MEH-PPV (poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]) et d'un fullerène (C_{60}). Plus tard, les rendements dépassent les 3% de conversion[62] avec l'arrivée des fullerènes solubles accepteurs d'électrons ($PC_{60}BM$ et $PC_{70}BM$) et du P3HT comme polymère donneur d'électrons. Bien que des progrès aient été réalisés pour optimiser la stabilité[63,64] et/ou les performances[65] des cellules, plusieurs contraintes empêchent les dispositifs d'atteindre de plus hauts rendements :

- La longueur de diffusion des excitons dans la couche active n'excède pas les 20 nm suivant les polymères sélectionnés, au-delà de cette distance les charges se recombinent et ne peuvent être récoltées à leurs électrodes respectives.
- La séparation des charges se fait uniquement à l'interface donneur/accepteur, limitant la zone d'extraction.
- La mobilité des charges dans les matériaux organiques est nettement plus faible que dans le silicium. En effet, la mobilité des électrons dans le PCBM est de l'ordre de 10^{-7} $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et celle des trous dans le P3HT de l'ordre de 10^{-8} $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [66] tandis que la mobilité dans le silicium est respectivement de $15x10^{-2}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $4,5\ x10^{-2}$ $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons et les trous à température ambiante.



(a) (b)

Figure 21 : Structure moléculaire du CuPc (a) et du PTCBI (b)

4.4.3. Hétérojonction en volume

Une autre technique a permis de limiter ces contraintes en faisant un mélange de polymère donneur avec un fullérène accepteur. En créant une seule couche incluant à la fois un polymère de type n et un polymère de type p, l'extraction des charges se fait dans tous les domaines donneur/accepteur, augmentant le nombre de charges et en réduisant considérablement la recombinaison. Les trous étant transportés par le semi-conducteur de type p et les électrons par le semi-conducteur de type n, la morphologie de la couche active devrait être de préférence mélangée de façon bicontinue à l'aide d'un réseau interpénétré. Le transport et la dissociation des charges peuvent donc se faire grâce à ces propriétés. La Figure 22 présente les architectures bicouche et hétérojonction en volume.

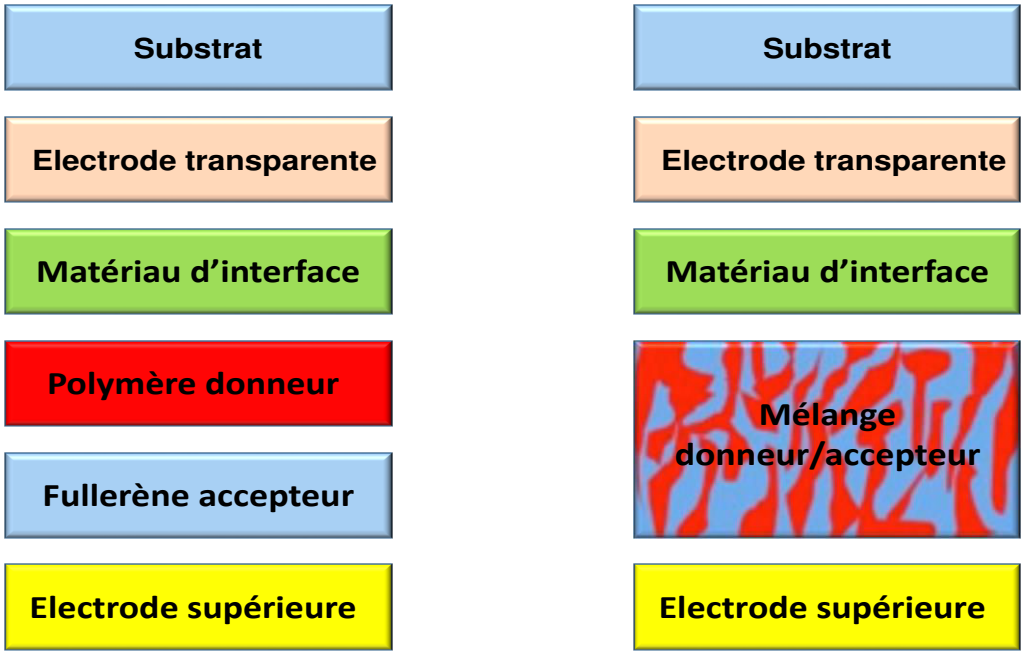


Figure 22 : Structure de cellules solaires (a) bicouche, (b) hétérojonction en volume

Les premières cellules étaient composées de MEH-PPV et de PCBM[67,68] comme matériau donneur et matériau accepteur respectivement. L'arrivée du P3HT au début des années 2000 comme polymère donneur a permis de faire des avancées significatives dans le domaine avec des performances dépassant les 3% de rendement[69]. C'est ce mélange P3HT : PCBM qui sera la couche active de toutes les cellules testées durant la thèse.

5. Grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire organique

Les paramètres électriques d'un dispositif OPV sont obtenus grâce aux tracés des courbes courant-tension sous illumination, ou plutôt densité de courant-tension appelées courbes J(V). Cependant, avant de caractériser ces cellules il est indispensable de prendre en compte cette illumination.

5.1. Illumination

La puissance solaire reçue par la Terre est d'environ 1360 $W.m^{-2}$ avant de pénétrer dans l'atmosphère. Cette unité de mesure, appelée constante solaire prend en compte que la planète se situe perpendiculairement aux rayons du Soleil. De plus c'est une valeur moyenne puisque différents facteurs peuvent faire évoluer cette puissance notamment la latitude, la distance Terre-Soleil ou bien encore la présence (ou l'absence) de taches solaires. Une fois l'atmosphère traversée, une partie de cette énergie sera perdue, l'absorption des UV-B et UV-C par l'ozone par exemple ou bien encore la diffusion d'une partie du spectre infrarouge par l'air. Au final c'est une puissance moyenne reçue par la Terre de 1000 $W.m^{-2}$. Evidemment, la lumière reçue par la Terre n'est pas identique sur l'ensemble de la planète due à la différence d'épaisseur de l'atmosphère, c'est pourquoi un facteur de perte a été défini : AMx. Le coefficient x représente la masse d'air et est calculé de la façon suivante :

$$x = \frac{1}{\cos\theta}$$

Où θ est l'angle entre le rayon incident du Soleil et la normale en ce point.

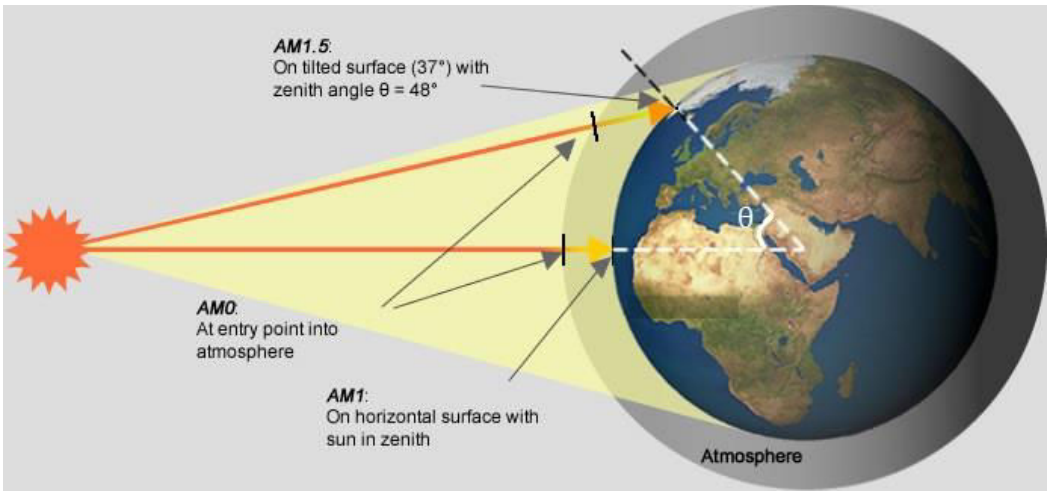


Figure 23 : Schéma des conditions d'illumination[70]

Comme le montre la Figure 23 il existe trois types de coefficient de masse d'air :

- AM 0 : il correspond à l'éclairement solaire avant contact avec l'atmosphère terrestre.
- AM 1 : il caractérise un éclairement solaire à incidence normale, après avoir traversé l'atmosphère.
- AM 1.5 : lorsque la lumière atteint la surface de la terre avec un angle incident de 48,2°.

L'industrie du photovoltaïque en accord avec l'ASTM (American Society for Testing and Materials) ont standardisé ces normes (ASTM G173 ou IEC 60904-3) avec un éclairement de 1000 $W.m^{-2}$ et une température de 25°C. Ces dernières sont utilisées dans toutes les caractérisations électriques et permettent de comparer les résultats entre laboratoires. Pour aller plus loin, les Etats-Unis ont mis en place en 1976 l'atmosphère standard utilisée dans la production de modèles spectraux[71] et ont pris en compte entre autres la densité de l'air, la température, la pression… Des informations plus poussées sont données dans le rapport de l'United States Air Force[72].

5.2. Courbes J(V)

Le tracé de la courbe J(V) est un élément à la fois simple et incontournable pour déterminer les divers paramètres électriques d'une cellule solaire. Pour obtenir un tracé d'une courbe J(V), chaque point de mesure de tension donne une densité de courant et l'ensemble de ces points forme une courbe. La mesure se fait sous un éclairement AM 1.5 et une plage de tension est fixée en fonction du Vco de la cellule. Ces courbes J(V) permettent de remonter aux caractéristiques des dispositifs comme la tension à circuit ouvert, la densité de courant à court-circuit et bien évidemment le rendement de conversion. La Figure 24 présente les courbes courant-tension habituelles obtenues à l'obscurité et sous éclairement.

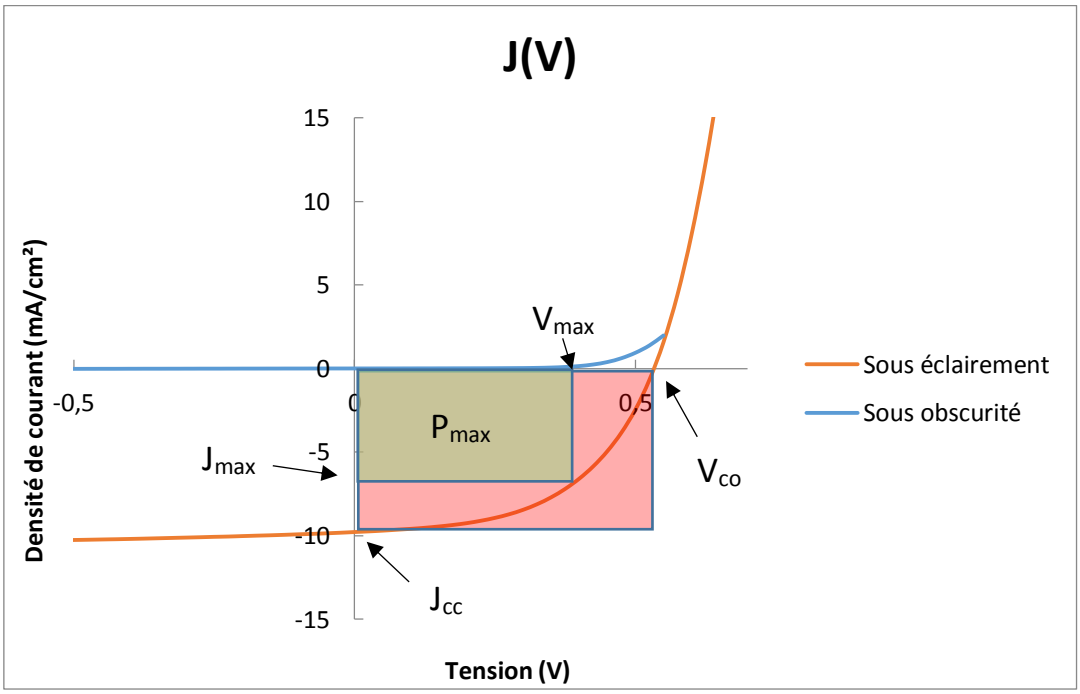


Figure 24 : Courbe caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque de référence à base de P3HT : PCBM à l'obscurité et sous éclairement

C'est à partir de la courbe sous éclairement que divers paramètres sont extraits. Le rendement de conversion ɳ de la cellule photovoltaïque est exprimé à l'aide de l'équation suivante :

$$\eta = \frac{Pmax}{Pi} = \frac{Jmax \times Vmax}{Pi} = \frac{FF \times Vco \times Jcc}{Pi}$$

Où :

- P_{max} représente la puissance maximale délivrée par la cellule
- P_i la puissance lumineuse incidente générée par le simulateur solaire (100 mW.cm^{-2})
- V_{co} la tension à circuit ouvert
- J_{cc} la densité de courant de court-circuit

5.2.1 La densité de courant de court-circuit J_{cc}

La densité de courant Jcc (ou Jsc en anglais) est la densité de courant traversée par le dispositif lorsque la tension est nulle. Ce paramètre va dépendre notamment des propriétés de la couche active, comme le taux de recouvrement entre le spectre du simulateur solaire et le spectre d'absorption des polymères donneur/accepteur, ou encore la morphologie. Le nombre de photons incidents, ou encore la mobilité/durée de vie des électrons et des trous avant recombinaison sont d'autant de facteurs déterminants pour la densité de courant. C'est pourquoi il est primordial d'étendre le spectre d'absorption au-delà des 600 nm avec l'utilisation de matériaux à faible gap décrit précédemment, il est possible d'augmenter les performances et donc d'optimiser la collecte de photons[73,74].

5.2.2 La tension à circuit ouvert V_{co}

La tension à circuit ouvert V_{co} (ou V_{oc} en anglais) représente la tension de la cellule lorsque la densité de courant est nulle. Peu sensible aux variations de l'illumination dans le cas des cellules solaires organiques[75], elle est exprimée selon l'équation suivante :

$$Vco = \frac{kT}{q}\, Log\left(\frac{Iphotogénéré}{Is} + 1\right)$$

Dans le cas des dispositifs à base d'hétérojonction en volume, la tension à circuit ouvert va fortement dépendre de la différence entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du matériau donneur et l'orbitale moléculaire le plus basse non occupée (LUMO) du matériau accepteur[76,77]. Finalement, l'équipe de Brabec et de Scharber[78] ont évalué le V_{co} d'un couple donneur/accepteur par l'équation suivante :

$$Vco = \frac{1}{e} \times \left(|E_{HOMO}^{donneur}| - \left|E_{LUMO}^{accepteur}\right| \right) - 0{,}3V$$

5.2.3 Le facteur de forme FF

Le facteur de forme ou facteur de remplissage (fill factor en anglais) caractérise la qualité d'une cellule. Il peut être défini par le rapport entre la puissance maximum fournie par la cellule (rectangle vert Figure 24) et la puissance maximum fournie par la cellule si elle était idéale (rectangle rouge Figure 24). En d'autres termes il peut s'exprimer selon la formule suivante :

$$FF = \frac{Pmax}{Pmax\ idéale} = \frac{Vmax \times Jmax}{Vco \times Jcc}$$

Les pertes liées au facteur de forme sont multiples mais généralement dues aux résistances séries et parallèles du dispositif.

5.3. Circuit équivalent

Une cellule solaire sous obscurité et soumise à une tension V a une réponse exponentielle se rapprochant de celle d'une diode. La densité de courant J suit l'équation de Shockley :

$$J = J_S \left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

Où Js est la densité de courant de saturation sous polarisation inverse, q la charge élémentaire, kT l'énergie thermique et n le facteur d'idéalité de la diode.
En considérant à présent la même cellule solaire sous éclairement et toujours polarisée par une tension V, un courant supplémentaire Iph dû aux charges photogénérées circulant dans le sens inverse de la diode doit être pris en compte. L'équation de Shockley devient alors :

$$J = J_s \left[exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_{ph}$$

Finalement la cellule solaire peut être représentée sous forme d'un circuit électrique équivalent où elle est schématisée par un générateur de courant I_{ph} en parallèle avec une diode (Figure 25):

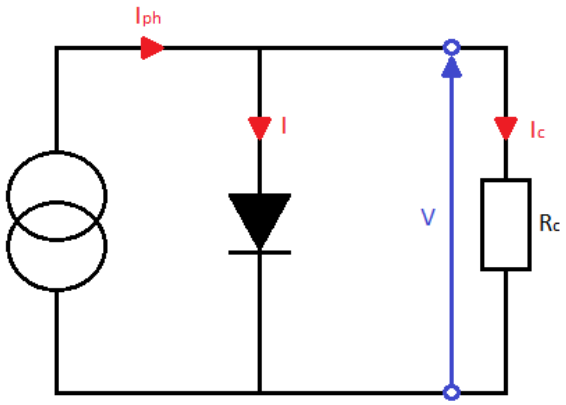


Figure 25 : Schéma équivalent d'une cellule solaire idéale

Néanmoins il ne s'agit que d'un cas idéal qui ne reflète pas la réalité. Il n'est pas tenu compte des phénomènes se produisant dans le dispositif. C'est pourquoi il est nécessaire de modifier le circuit équivalent en y ajoutant deux résistances R_s et R_p.

La résistance série Rs représente la résistance intrinsèque du matériau utilisé, la résistivité volumique au sein du dispositif ainsi que toutes les résistances de contact présentes entre les couches (électrodes métalliques, interfaces). La résistance série influence grandement le courant de la cellule solaire et réduit le facteur de forme[79]. La courbe J(V) sous éclairement permet d'extraire ce paramètre et dans le cas où R_p >>> R_s cette dernière est donnée par l'inverse du coefficient directeur de la tangente au point $V=V_{co}$ (Figure 24).

La résistance R_p traduit quant à elle les pertes de charges dues à la recombinaison des charges photogénérées à l'intérieur de la cellule. Cette résistance peut également être approximée via la courbe J(V) en prenant l'inverse du coefficient directeur de la tangente au point V=0.

Le circuit équivalent modifié (Figure 26) devient alors :

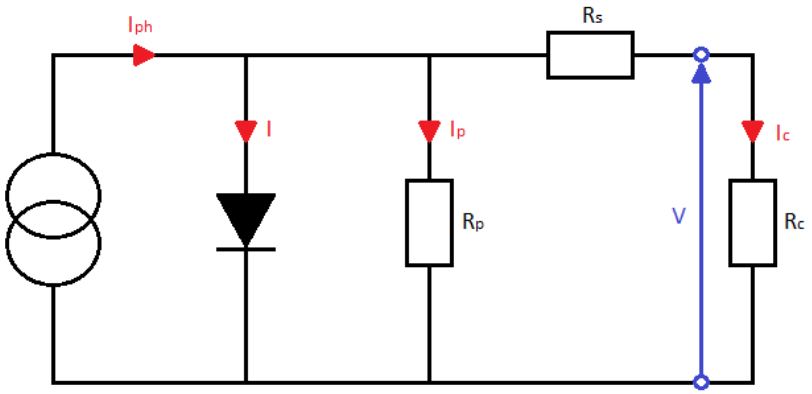


Figure 26 : Schéma équivalent d'une cellule solaire dans le cas réel

Finalement l'équation de diode idéale sous éclairement est modifiée en tenant compte des différentes résistances présentes :

$$J(V) = j_s\left(exp\left(\frac{q(V - jR_S)}{nkT}\right) - 1\right) - \frac{V + jR_S}{R_P} + j_{ph}$$

6. Stabilité des cellules solaires organiques

Ces dernières années ont permis à la filière du photovoltaïque organique d'améliorer les performances des dispositifs. Cependant, dans le but d'industrialiser cette technologie il est nécessaire d'optimiser la stabilité et de baisser le prix des matériaux. Comme le montre la Figure 27, trois éléments sont indispensables pour faire de l'OPV une technologie compétitive: le prix (procédé), la durée de vie (stabilité) et les performances.

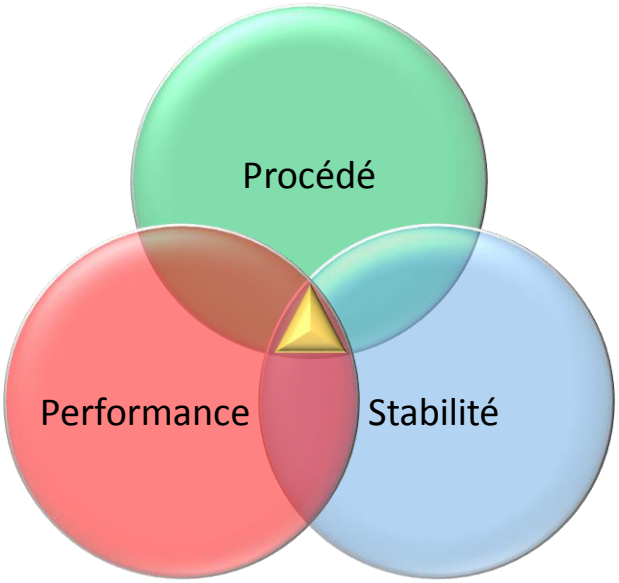


Figure 27 : Schéma des trois facteurs à contrôler pour obtenir de bons dispositifs. L'intersection en triangle orange représente le compromis idéal.

6.1. Dégradation des cellules solaires organiques

Différents processus de dégradation se produisent au sein des dispositifs, que ce soit au niveau de la couche active, des interfaces ou bien des électrodes métalliques. De plus, des phénomènes extérieurs nuisent à la stabilité des cellules comme le montre la Figure 28a. Les deux principaux facteurs responsables de la dégradation des cellules solaires organiques sont l'oxygène et l'eau présents dans l'air. Krebs et son équipe ont étudié les différentes dégradations possibles, qu'elles soient physiques ou chimiques[80].

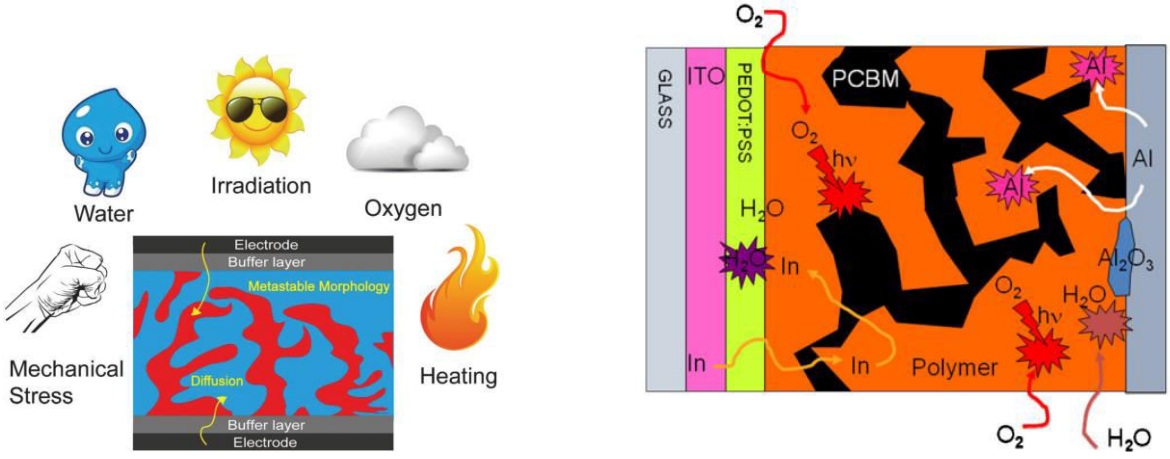


Figure 28 : (a) Principaux facteurs impactant les performances et la stabilité des cellules OPV[81], (b) les différents mécanismes de dégradation intervenant dans une cellule solaire organique à hétérojonction en volume[82]

6.1.1. Dégradation photochimique de la couche active

L'un des paramètres pénalisant le plus les dispositifs est la dégradation photochimique des polymères composant la couche active[83,84]. En effet, durant le procédé de fabrication des quantités d'oxygène et/ou d'eau peuvent être absorbées par les différentes couches et diffusées sur l'ensemble de la cellule. Rivaton et al. ont notamment étudié la dégradation des films à l'air ambiant et sous atmosphère inerte[85,86]. Après une exposition à la lumière pendant 4 heures, la couche active composée de MDMO-PPV montre un changement notable du spectre UV-visible notamment vers 500 nm, région où la bande d'absorption est la plus grande pour ce mélange. Cela s'explique par une rupture des chaînes de type vinyle, diminuant la longueur de conjugaison du polymère et la cristallinité des semi-conducteurs organiques. D'autres études ont également montré l'impact de la dégradation de la couche active sur la qualité des dispositifs[87,88,89] , ou ont comparé différents polymères et leur influence sur la stabilité[90], ou encore le vieillissement des cellules via des tests à l'extérieur[91].

6.1.2. Dégradation de l'électrode transparente

L'électrode transparente dans le cas des cellules solaires organiques est très souvent de l'ITO qui possède une surface hydrophile et polaire. Dans le but d'obtenir un recouvrement favorable de la couche active apolaire, il est donc primordial d'intercaler une couche d'interface. Le PEDOT : PSS ou poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(4-styrènesulfonate) est le matériau le plus utilisé. Il possède une forte conductivité permettant de bien transporter les trous et limite la diffusion d'oxygène provenant de l'ITO vers la couche active[92]. Cependant en structure standard, le caractère très acide du polymère (pH < 2-3) grave l'ITO, c'est-à-dire que le PEDOT : PSS attaque la surface de l'électrode et les atomes d'indium diffusent dans toutes les couches. En structure inverse cet effet n'apparaît plus mais d'autres problèmes subsistent, liés à la stabilité intrinsèque du matériau ou à l'impression. En effet, bien que ce polymère soit utilisé dans l'impression[93,94] pour sa bonne conductivité et sa transparence, des problèmes de bouchage de buses surviennent rapidement et cette encre n'est pas stable dans le temps.

6.1.3. Dégradation de l'électrode supérieure

L'électrode supérieure est un métal car il est facile de déposer de fines couches conductrices par évaporation thermique mais aussi par impression. En effet, des encres conductrices imprimables existent sur le marché (la société Avantama[95] commercialise des encres métalliques notamment des encres à base d'argent). Dans le cas de la structure standard, l'électrode doit avoir un travail de sortie le plus bas possible dans le but d'optimiser l'extraction des électrons. Les métaux utilisés remplissant ces conditions sont très souvent l'aluminium ou le calcium. L'inconvénient est l'oxydation de ces métaux créant des couches d'oxydes à l'interface électrode/couche active réduisant considérablement la durée de vie des

dispositifs[96]. En optant pour une architecture inversée, le travail de sortie doit être revu pour coller au maximum avec les niveaux d'énergie du PEDOT : PSS. L'argent et l'or sont les métaux les plus couramment employés dans cette structure. L'or étant plus cher que l'argent c'est ce dernier qui est préféré dans la plupart des publications. Cependant, Voroshazi et al. ont montré que l'argent s'oxyde également et qu'une couche d'oxyde se formait à l'interface couche active/électrode métallique. Toutefois cette oxydation est plus lente que dans le cas d'une électrode d'aluminium[97].

Conclusion

Nous avons vu que le photovoltaïque est une source d'énergie considérable et peut être une alternative aux énergies fossiles. Le fort développement de cette filière et les récentes découvertes dans le domaine confirment l'importance de cette technologie dans les années futures.
Une fois les procédés bien maîtrisés, il sera possible de fabriquer des cellules solaires organiques à bas coûts et à grande échelle, le tout sur substrat flexible.

Par ailleurs, nous avons montré les différentes technologies existantes sur le marché ou à l'étape laboratoire avec les avantages et les points faibles qu'elles comportent. Toutefois, bien que le photovoltaïque organique présente des performances en-dessous des autres générations de cellules pour 1 sun, il est possible d'optimiser la durée de vie ou les performances avec le choix de nouveaux matériaux ou de nouvelles formulations.

Après avoir présenté le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique, nous avons pu mettre en évidence les différents mécanismes et phénomènes qui limitent les performances et la qualité des dispositifs. L'entreprise Disasolar et XLIM souhaitaient donc travailler sur une voie d'amélioration en remplaçant d'une part la couche de transport de trous, le PEDOT : PSS, et d'autre part, d'élaborer des dispositifs avec plusieurs couches imprimées et les comparer aux cellules de référence.

C'est pourquoi dans ce prochain chapitre nous allons aborder le rôle des interfaces dans les cellules solaires organiques, les choix possibles amenant à l'optimisation de nos dispositifs et les principaux résultats obtenus dans la littérature.

Chapitre 2 : Matériaux d’interface dans les cellules solaires organiques

Introduction

Dans ce chapitre il est question de mettre en avant l'impact et le rôle des couches d'interfaces dans les cellules solaires organiques. Situés entre les électrodes et la couche active, les matériaux d'interface dans les cellules solaires organiques permettent un contact sélectif pour les électrons et les trous.
De plus, ils favorisent le transport des charges vers leur électrode respective, contribuent à déterminer la polarité des dispositifs, ou bien encore à optimiser les paramètres photovoltaïques tels que la tension à circuit ouvert ou le facteur de forme.
Nous discuterons ici de l'effet des matériaux d'interface sur les dispositifs ainsi sur leurs performances. Puis nous dresserons un résumé sur les deux principales familles de matériaux d'interfaces les plus utilisées et déjà testées par impression jet d'encre (oxydes métalliques et polymères) et les voies d'amélioration possibles pour optimiser les performances et la stabilité des cellules solaires organiques.

1. Fonctions des matériaux d'interface dans les cellules solaires organiques

Les matériaux d'interface dans les cellules solaires organiques permettent de transporter les électrons et les trous vers les électrodes. La création d'une paire électron-trou se produit à partir d'un photon absorbé par la couche active. A l'interface donneur/accepteur de la couche active, la paire électron-trou se dissocie pour former deux charges distinctes, l'électron est transporté vers la cathode via le matériau accepteur tandis que le trou est transporté vers l'anode par l'intermédiaire du matériau donneur. L'interface qui est formée entre la couche active et les électrodes est primordiale pour obtenir des dispositifs performants et stables. Les principales fonctions des matériaux d'interface sont les suivantes :

- Ajuster la barrière énergétique entre la couche active et les électrodes (Figure 29).
- Déterminer la polarité du dispositif.
- Limiter les réactions physico-chimiques entre la couche active et les électrodes.
- Transporter les électrons et les trous vers les électrodes respectives.
- Agir comme un espaceur optique.

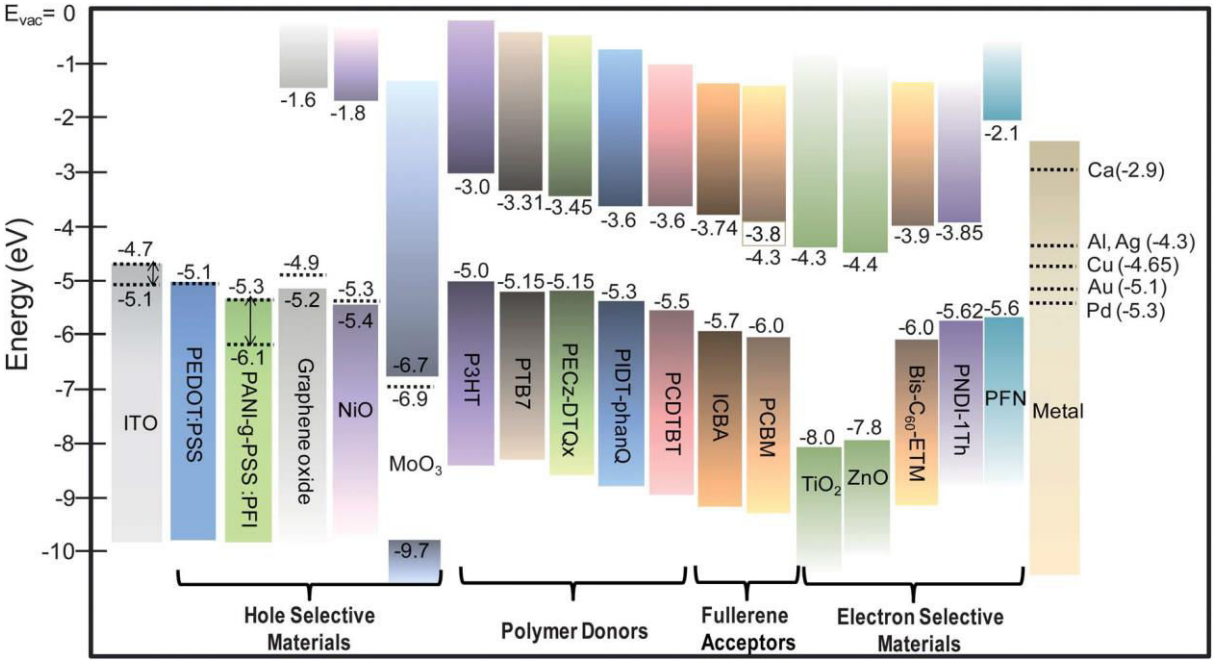


Figure 29 : Vue schématique des niveaux d'énergie de quelques matériaux utilisés dans l'élaboration de cellules solaires organiques tels que des oxydes métalliques ou des polymères.[98]

1.1. Contact métal – semi-conducteur

Dans les cellules solaires organiques, les matériaux d'interface sont situés entre la couche active et les électrodes. L'intérêt de ces couches est l'alignement des niveaux d'énergie entre la couche active, les électrodes et ces matériaux d'interface dans le but de faciliter le transport des charges vers les électrodes et de minimiser les recombinaisons. De plus, le contact entre un métal et un semi-conducteur doit être de type ohmique, c'est-à-dire que les charges seront libres de passer d'un matériau à l'autre. Pour cela les barrières d'injection des charges (Φ_{Bn} pour les électrons et Φ_{Bp} pour les trous) doivent être minimisées. Le modèle standard de structure électronique à l'interface entre un métal et un semi-conducteur proposé par Antoine Khan permet de résumer le rôle de ces couches[99]. En effet, nous pouvons voir sur la Figure 30 que de nombreux paramètres physiques sont mis en jeu tels que le niveau de Fermi de l'électrode, les orbitales moléculaires HOMO et LUMO du matériau semi-conducteur transporteur de trous (ou d'électrons), ou bien encore le travail de sortie de l'électrode (différence d'énergie entre le niveau de vide et le niveau de Fermi du métal), l'énergie d'ionisation (différence d'énergie entre le niveau de vide et la bande HOMO du semi-conducteur) et l'affinité électronique (différence entre le niveau de vide et la bande LUMO du semi-conducteur). Le contact entre un métal et un semi-conducteur induit également des accumulations de charges ou l'apparition de dipôles d'interfaces responsables du décalage des niveaux du vide à l'interface des deux matériaux et noté Δ.

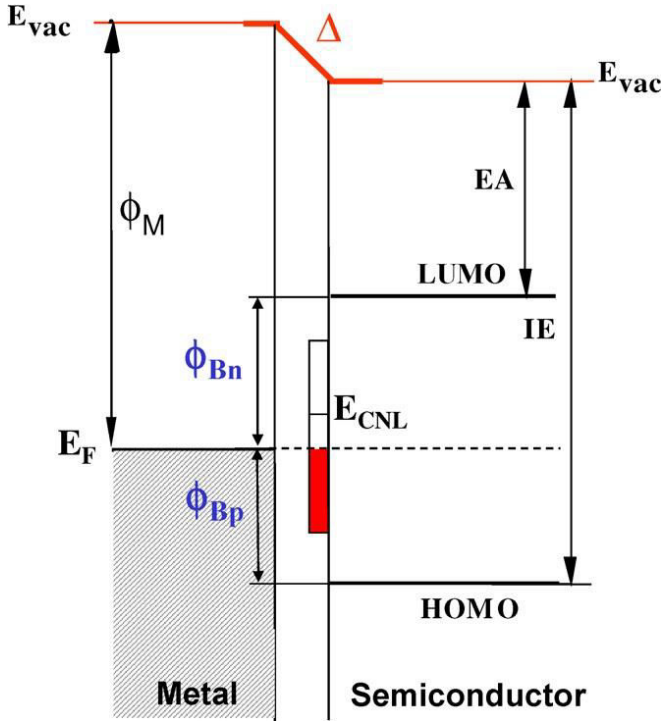


Figure 30 : Schéma de la structure électronique à l'interface métal/semi-conducteur (organique) avec les différents niveaux d'énergie pour chaque matériau, le niveau du vide (E_{vac}), le niveau de Fermi (E_F), le travail de sortie du métal (Φ_M), l'affinité électronique (EA), l'énergie d'ionisation (IE) du polymère et E_{CNL} le niveau de neutralité de charge

Le travail de sortie des électrodes métalliques est aussi un élément essentiel pour une bonne extraction des charges. C'est pourquoi il est judicieux d'utiliser des matériaux à la fois bons conducteurs, stables, et transparents (surtout pour le matériau d'interface situé entre l'ITO et la couche active).

Il est tout à fait possible de fabriquer des dispositifs uniquement avec une couche active et des électrodes, mais le contact métal – polymère n'est pas bénéfique pour l'extraction des charges. Les niveaux énergétiques des deux matériaux et la forte densité de défauts en surface du métal impliquent un fort taux de recombinaison ou des zones de piégeage pour les charges. C'est pourquoi l'utilisation d'une couche d'interface est indispensable pour limiter tous les phénomènes évoqués précédemment.

1.2. Espaceur optique

La plupart des cellules solaires organiques sont composées d'une électrode transparente côté substrat et d'une électrode réfléchissante de l'autre côté. La lumière traverse donc tout le dispositif et est réfléchie à l'électrode non transparente ce qui implique que la lumière passe deux fois dans la couche active. Il en résulte des interférences du champ optique qui peuvent devenir problématiques ou améliorer le bon fonctionnement des dispositifs, surtout si les couches actives sont de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes associées à ces champs optiques, autour de 100 nm en général. Pour optimiser l'absorption de la lumière par la couche active un concept d'espaceur optique a été modélisé. La répartition du champ électrique n'est pas uniforme dans la cellule solaire organique compte tenu des nombreuses couches déposées. L'introduction d'une couche d'interface va pouvoir moduler la répartition de l'intensité du champ électrique optique permettant de maximiser l'absorption de la lumière[100]. La Figure 31 montre une structure de cellule solaire avec et sans espaceur optique réalisé avec le TiO_x[101], qui montre un confinement nettement meilleur du champ optique dans la couche active.

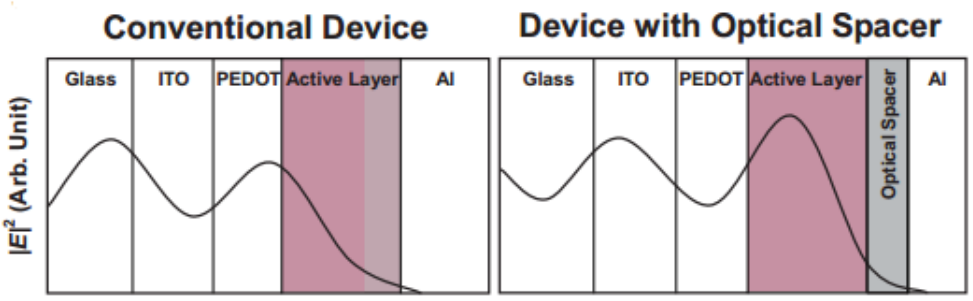


Figure 31 : Représentation de la répartition du champ électrique dans une cellule sans (à gauche) et avec espaceur optique (à droite)

1.3. Polarité des cellules solaires organiques

Il existe deux architectures différentes pour les cellules solaires organiques : standard et inversée. Elles se différencient selon le rôle de l'électrode inférieure en tant que cathode ou en tant qu'anode. De plus, le passage en structure inversée permet l'utilisation de métaux avec des travaux de sortie plus élevés qu'en structure standard afin de diminuer drastiquement les réactions avec le milieu ambiant et donc d'augmenter les performances des dispositifs. Cette électrode inférieure, déposée sur le substrat, est transparente et souvent constituée d'ITO. Dans la structure standard les trous vont vers l'électrode d'ITO tandis qu'en structure inverse les trous vont se diriger vers l'électrode supérieure. En ce qui concerne la couche active nous retrouvons dans la plupart des cas le mélange d'un polymère donneur avec un fullerène accepteur d'électrons (mélange d'hétérojonction en volume) où ces deux matériaux sont idéalement distribués en réseau interpénétré. C'est pourquoi il n'existe pas de direction préférentielle dans l'extraction des charges vers les électrodes. A partir de là les matériaux d'interface qui sont compris entre la couche active et les électrodes détermineront la polarité de la cellule solaire organique. Prenons par exemple l'oxyde de titane et l'oxyde de molybdène qui peuvent être utilisés en structure standard comme en structure inversée (Figure 32) en tant que couches de transport de trous (MoO_3) ou de transport d'électrons (TiOx). A partir d'un mélange à hétérojonction en volume composé de PCDTBT (poly[N-9''-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] comme polymère donneur et de $PC_{70}BM$ ([6,6]-phenyl C_{70}-butyric acid methyl ester) comme matériau accepteur d'électrons, l'équipe de Han[102] a comparé la stabilité des cellules solaires organiques sous fortes contraintes humides selon la position des couches d'interfaces. En appliquant les protocoles de tests ISOS (de type D-3, voir *chapitre 3* pour plus d'explications), les dispositifs ont été examinés au microscope pour évaluer la dégradation. En structure standard la combinaison TiOx/Al permet l'apparition de bulles en surface qui peuvent provenir de la couche d'oxyde protectrice qui est affaiblie par une quantité d'$Al(OH)_3$ produite[103], un recuit supérieur à 120°C permet de limiter voire de supprimer ces défauts de surface[104]. En structure inversée, la combinaison MoO_x/Al ne présente pas de bulles à la surface. Cela peut s'expliquer par l'environnement du dépôt de la couche qui se fait en boîte à gants contrairement à l'oxyde de titane qui est déposé sous hotte à l'ambiant, mais aussi par le caractère hygroscopique du MoOx[105].

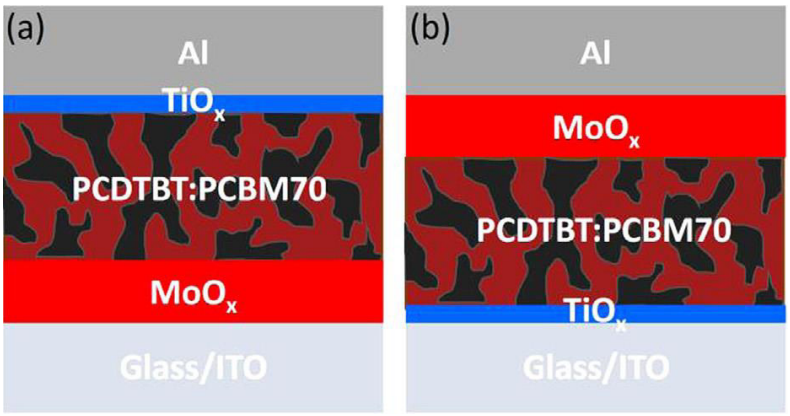


Figure 32 : Structure standard (a) et structure inverse (b) avec pour interfaces le TiO_x et le MoO_x

Ces observations confirment également que le vieillissement des dispositifs est différent selon la structure. En effet, les performances des cellules solaires organiques à structure standard chutent drastiquement pour atteindre moins de 10% de la valeur initiale au bout de seulement 228 heures de vieillissement tandis que les cellules solaires inversées maintiennent des performances au-dessus de 48% de leur valeur initiale pour un vieillissement de plus de 2700 heures (Figure 33).

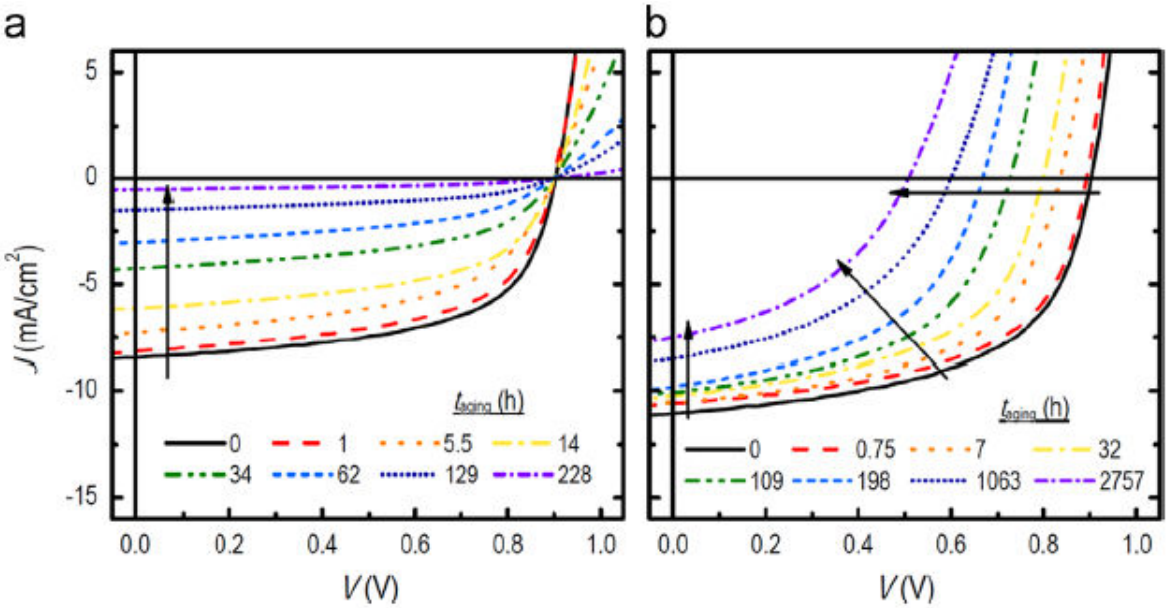


Figure 33 : Evolution des courbes J(V) des cellules solaires organiques (a) structure standard, (b) structure inversée

Bien que les pertes observées sur les cellules inversées affectent l'ensemble des paramètres photovoltaïques, cette structure demeure plus stable que la structure standard.

2. Les différents matériaux d'interface et optimisation

Depuis les premiers travaux sur des dispositifs optoélectroniques organiques, des progrès constants ont été réalisés dans le but d'optimiser les rendements en développant des nouveaux matériaux donneurs/accepteurs pour la couche active ou bien en modifiant la géométrie des structures[106,107]. Les matériaux d'interface se décomposent en deux familles : les matériaux d'interface transporteurs de trous (HTL ou hole transport layer) et les matériaux d'interface transporteurs d'électrons (ou ETL pour electron transport layer). Cependant il existe une multitude de types de matériaux telle que les oxydes métalliques inorganiques, les sels de métaux, les petites molécules, et d'autres dont les grandes catégories de matériaux d'interface sont résumées Figure 34.

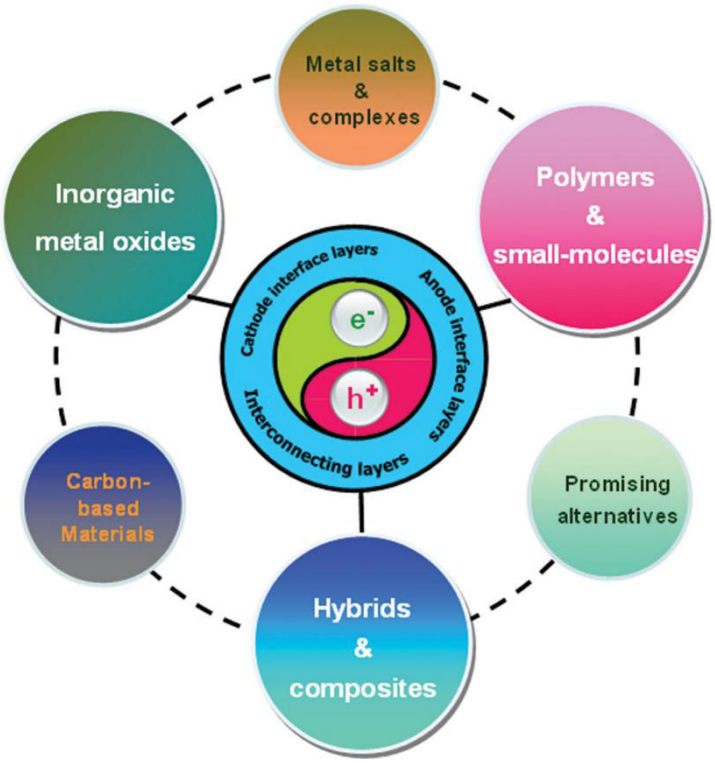


Figure 34 : Catégories de matériaux d'interface utilisées dans l'élaboration de cellules solaires organiques[108]

Nous allons à présent faire une brève revue sur deux familles de matériaux de couches d'interfaces : les oxydes métalliques et les polymères qui à ce jour sont les principaux matériaux testés par impression jet d'encre tout en discutant de leur impact sur les paramètres photovoltaïques pour terminer sur les résultats des couches d'interfaces imprimées dans l'OPV et les perspectives.

2.1. Les couches de transport d'électrons

2.1.1. Polymères et polyélectrolytes

Les polymères utilisés dans l'élaboration de cellules solaires organiques sont des polymères conjugués solubles dans l'eau ou dans un mélange d'alcools. Le plus utilisé est le poly[(9,9-bis(3'-(N, N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)- alt -2,7-(9,9-dioctylfluorene)] ou PFN, dont Cao et al.[109] ont pu mettre en évidence sur une structure standard l'augmentation des différents paramètres photovoltaïques (notamment une augmentation du Vco passant de 0,7V à 0,9V) en incorporant une fine couche de PFN de 5 nm d'épaisseur déposée par spin-coating (Figure 35) sur une couche active à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ (respectivement poly[*N* -9´´-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4´,7´-di-2-thienyl-2´,1´,3´-benzothiadiazole) et [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester). Les propriétés de transport de la couche d'interface augmentent la mobilité des charges et réduisent ainsi les recombinaisons dans la couche active.

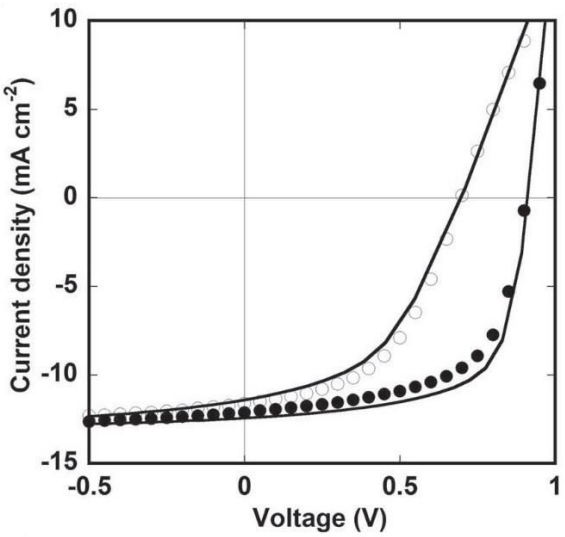


Figure 35 : Effet de la couche d'interface de PFN sur les performances d'un dispositif à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$, la courbe J(V) avec des cercles plein avec PFN et la courbe J(V) avec des cercles vides sans PFN[14]

Une université de la Corée du Sud[110] a réalisé à partir d'un substrat en polyéthylène téréphtalate (PET) en structure inversée des dispositifs à base de nanofils d'argent comme électrode inférieure et du PFN comme couche de transport d'électrons et l'ont comparé avec leur structure inversée à base de ZnO. Ils ont pu remarquer que les propriétés optiques étaient améliorées (Figure 36) dans la zone du spectre d'absorption de leur couche active de PTB7 : $PC_{71}BM$ (entre 420 et 700 nm) par rapport au ZnO. De plus l'ajout du PFN permet de réduire la rugosité de surface passant de 19 à 16 nm.

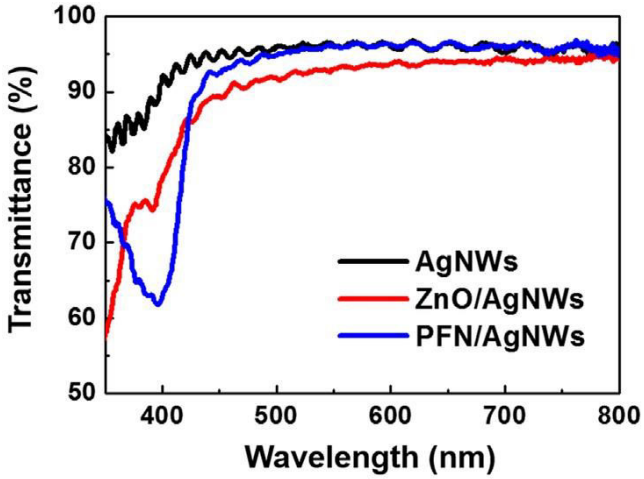


Figure 36 : Transmission des couches de nanofils d'argent, de la combinaison ZnO/nanofils d'argent et de la combinaison de PFN/nanofils d'argent[15]

Des matériaux de type polyélectrolytes (polymères ioniques) sont également utilisés tels que le PEI (polyéthylèneimine) et le PEIE (ethoxylated polyethyleneimine) dont les structures moléculaires sont représentées Figure 37. Ces matériaux ajustent de façon efficace le travail de sortie de la cathode en formant un dipôle entre la cathode et la couche active[111,112].

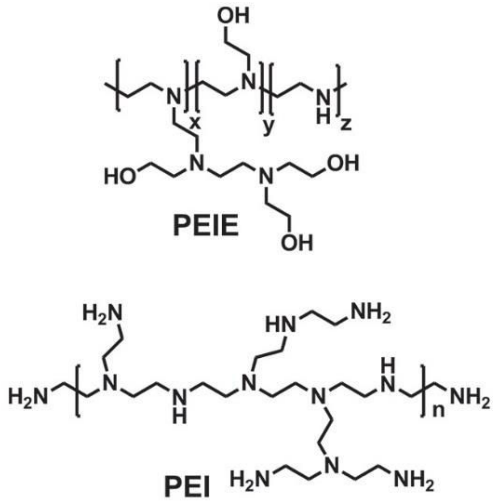


Figure 37 : Structure moléculaire de polyélectrolytes utilisés comme couche de transport d'électrons

2.1.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques utilisés en tant que couche de transport d'électrons dans les cellules solaires organiques doivent être stables à l'air mais surtout les plus transparents possibles du fait qu'ils sont du côté de l'électrode transparente dans la configuration inversée des dispositifs. L'avantage de ces matériaux et la particularité de présenter tous les caractères électroniques à savoir isolant, semi-conducteur ou métallique. Les lacunes d'oxygène et la

répartition des électrons dans les orbitales moléculaires modifient le niveau d'énergie intrinsèque de ces matériaux (Figure 38).

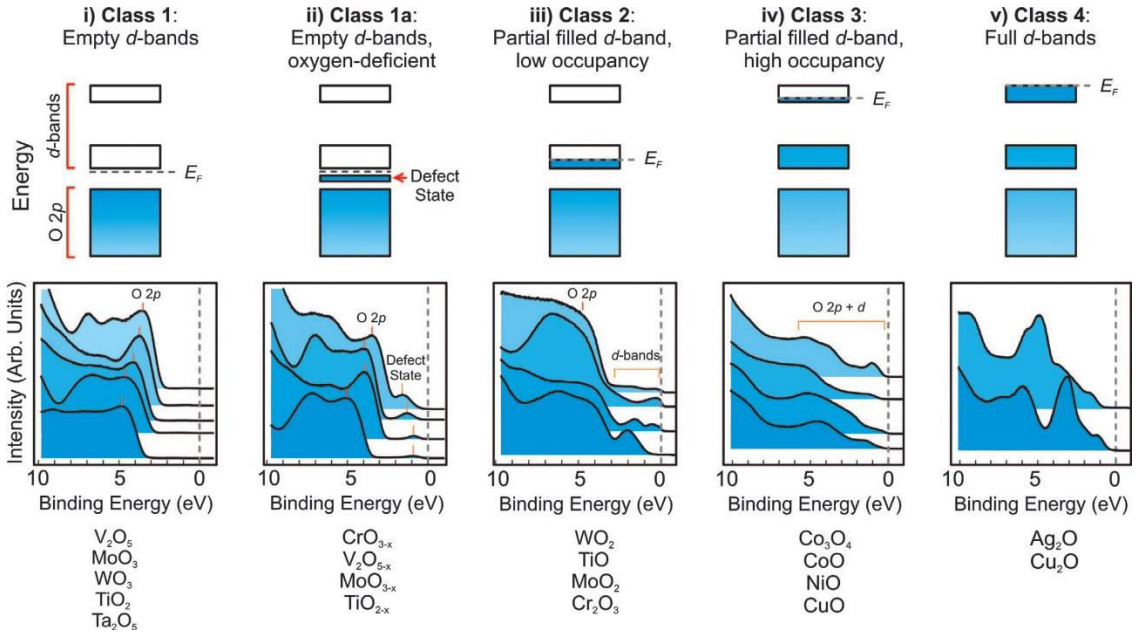


Figure 38 : Schéma des diagrammes de bandes et des spectres de photoémission des bandes de valence de différents oxydes de transition classés selon le taux d'occupation de la bande d[113]

Les principaux oxydes répondant à ces exigences sont entre autres le ZnO[114,115], le TiO_x[116,117], le Nb_2O_5[118,119] ou encore des oxydes dopés[120,121].

- Oxyde de zinc

Parmi les semi-conducteurs II-VI, l'oxyde de zinc présente de remarquables propriétés[122,123] et permet d'avoir des surfaces relativement lisses quelle que soit la technique de déposition, telles que la pulvérisation sous vide[124], le spin-coating par voie sol-gel[125] ou sous forme de nanoparticules[126]. Gupka et al. ont étudié l'épaisseur et la morphologie de la couche de ZnO et leurs impacts sur les performances des dispositifs[127]. En variant l'épaisseur de la couche de ZnO entre 25 et 75 nm, ils ont remarqué que le travail de sortie reste inchangé tandis que la transmission dans le visible dépasse les 85% pour la plus faible épaisseur. Une couche de 30 nm de ZnO présente les meilleurs résultats en termes de morphologie (Figure 39) mais également en termes de performances avec un rendement de 2,57% et un V_{co} et J_{cc} respectivement de 0,58V et 7,75mA.cm^{-2}.

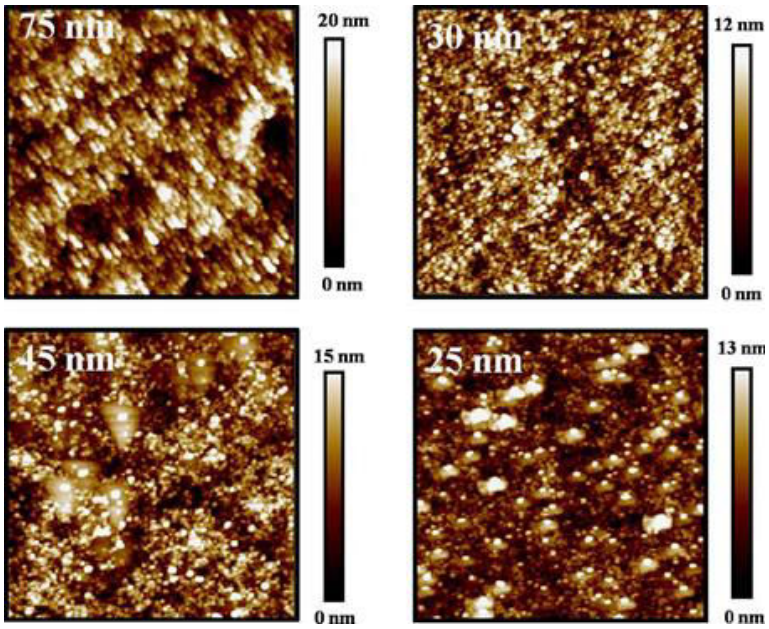


Figure 39 : Images AFM (1x1µm²) des couches de ZnO avec différentes épaisseurs déposées sur verre/ITO

Souvent les procédés de dépôt mis en œuvre avec le ZnO demandent des températures de recuit élevées pour éliminer les solvants présents dans la solution. En utilisant des solutions à base de nanoparticules dispersées dans un ou plusieurs solvants, cela permet de fabriquer des dispositifs avec de faibles températures de recuit n'excédant pas les 120°C. A partir d'une couche active à hétérojonction en volume à base de PDTG-TPD : $PC_{71}BM$ (poly(dithieno[3,2-b:2',3'-d] germole thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) : [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester), des performances de 7,4% ont été obtenues[128] avec des nanoparticules de ZnO et même un maximum à 8,1% en réduisant les défauts de surface avec un traitement à l'UV ozone. Bien que le ZnO soit facile à déposer et compatible avec la plupart des techniques de dépôt actuelles, il reste à optimiser cette couche afin de réduire les pertes par recombinaison, les défauts de surface et le travail de sortie tout en optimisant la stabilité des dispositifs. C'est pourquoi différentes équipes ont travaillé sur le dopage de cette couche en augmentant notamment la fenêtre d'absorption de la couche active. En utilisant le magnésium comme dopants, Yin et al.[129] ont montré qu'il était possible d'obtenir des performances supérieures au ZnO en jouant sur la concentration en dopants avec un rendement de 7,83% contre 7,11% avec du ZnO classique. Doper la couche de ZnO permet également d'augmenter la conductivité des couches. C'est le cas notamment de l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium dont la conductivité peut être augmentée de trois ordres de grandeur[130] et d'autres dopages ont confirmé l'augmentation de la conductivité comme l'oxyde de zinc dopé au gallium[131], l'oxyde de zinc dopé à l'indium[25] ou encore l'oxyde de zinc dopé à l'étain[132]. Enfin, un nanocomposite de type sol-gel a été élaboré à partir de ZnO et de PEI qui a permis d'augmenter les performances[133], passant de 3,7% à 4,59% sur P3HT : PCBM et de 7,3% à 8,7% sur PBDTTBO : $PC_{71}BM$.

- Le dioxyde de titane

Le TiO_x peut être une alternative au ZnO classique utilisé dans les cellules solaires organiques. La forte transmission de ce matériau dans le visible et le proche infrarouge sont des atouts pour cette technologie. Ce matériau est efficace en structure standard où le matériau agit comme un espaceur optique[134] comme en structure inversée où le TiO_x aligne les niveaux énergétiques pour faciliter le transport et l'extraction des électrons vers l'ITO et diminuer le travail de sortie de cette dernière[135].
Cependant des études ont montré que les courbes J(V) avec TiO_2 avait des formes en S limitant l'extraction des charges dû à la faible conductivité de la couche[136]. Ce problème peut être résolu en appliquant un "recuit lumineux" (light-soaking) mais progressivement cette allure de courbe revient lorsque les cellules sont stockées dans le noir (Figure 40). Là encore un light-soaking est nécessaire pour retrouver une courbe J(V) classique.

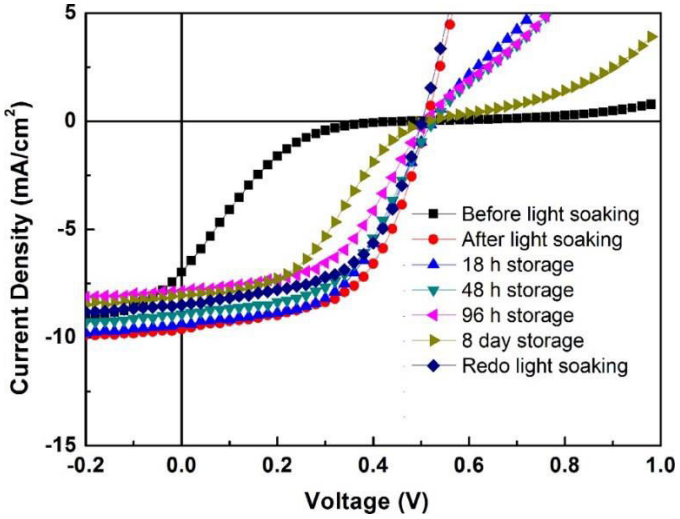


Figure 40 : Courbes J(V) d'une cellule à différents temps de stockage en boîte à gants

Des modifications de la structure du TiO_2 ont été étudiées, notamment le dopage à l'étain[137] ou au zinc[138] (respectivement STO et ZTO). Ces dopages augmentent la transparence des couches et diminue la résistivité comparée au TiO_2 seul, passant de 0,401 x 10^{-3} Ω.cm sans dopage à 0,352 x 10^{-3} Ω.cm avec dopage au zinc mais ces dopages peuvent aussi diminuer la rugosité de surface, ce qui permet l'augmentation de la collecte et de l'extraction des charges vers l'électrode. D'autres dopants à base de fer[139], de chrome[140] ou de cadmium[141] ont eux aussi permis l'optimisation des propriétés électriques des films de TiO_2 mais la technique de dépôt repose la plupart du temps sur de l'évaporation thermique.

- Autres oxydes

L'oxyde d'étain est également un matériau utilisé comme couche de transport d'électrons. Au-delà de la forte mobilité intrinsèque qui favorise le transport des charges c'est surtout le développement en solutions sous forme de nanoparticules pour les cellules inversées qui est intéressante[142]. De plus, comparé au TiO_x les performances avec le SnO_x sont nettement supérieures sans activation UV (Figure 41).

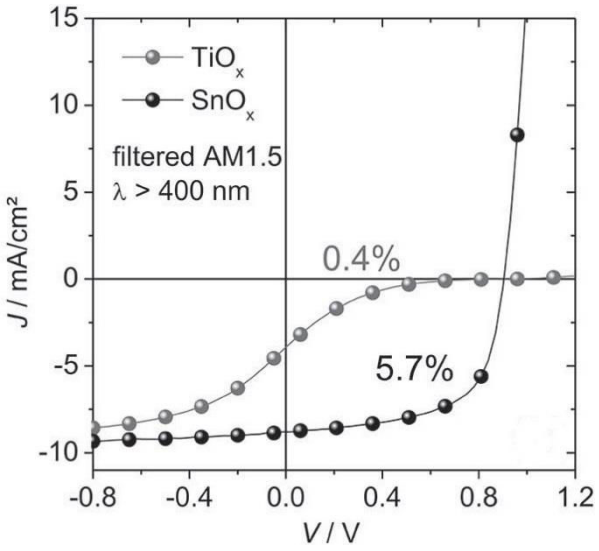


Figure 41 : Courbes J(V) des cellules inversées à base de P3HT : PCBM avec TiO_x (clair) et SnO_x (foncé) avec filtre bloquant les UV[48]

Le carbonate de césium Cs_2CO_3 peut être utilisé dans sa forme classique ou dopé[143] et déposé par évaporation thermique[144,145] ou par spin-coating[146]. En structure inverse une étude a montré qu'il était possible d'utiliser le Cs_2CO_3 comme couche de transport d'électrons avec des températures de recuit de 150°C et avec des performances de 4,19%[147]. Les oxydes d'aluminium et de zirconium (respectivement Al_2O_3 et ZrO_2) ont également été étudiés. Le principal avantage est la réduction du travail de sortie de la cathode mais le principale inconvénient et le peu d'expériences de dépôt en solution[148], ce qui limite les techniques de déposition de ces matériaux et sont donc peu envisageables en impression jet d'encre.

Le Tableau 2 résume quelques performances des différentes architectures traitées précédemment.

Tableau 2 : Comparatif de quelques matériaux d'interface utilisés comme couche de transport d'électrons, NPs = nanoparticules

Structure dispositif	Vco (V)	Jcc ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	Référence
Standard					
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:$PC_{71}BM$/PFN/Al	0,91	12,70	0,59	6,79	14
ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:$PC_{70}BM$/TiO_x/Al	0,88	10,59	0,64	5,96	42
Inversée					
verre/ITO/PFN/PTB7:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	0,75	16,50	0,67	8,22	15
PET/AgNWs/PFN/PTB7:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	0,74	12,80	0,65	6,13	15
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO_3/Au	0,60	8,55	0,61	3,18	32
ITO/ZnO NPs/PDTG-TPD:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	0,86	12,80	0,67	7,40	33
ITO/$Zn_{1-x}Mg_xO$/PTB7:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	0,74	16,78	0,67	8,31	34
ITO/ZnO+PEI/PBDTTBO:$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag	0,85	14,70	0,70	8,70	39
ITO/Cs_2CO_3/P3HT:PCBM/V_2O_5/Al	0,59	11,13	0,64	4,19	51

Finalement il existe quelques matériaux d'interface transporteurs d'électrons qui ont le potentiel pour la technologie d'impression jet d'encre mais le choix reste encore limité. Des études doivent se poursuivre pour de nouvelles formulations d'oxydes métalliques ou de polymères pour être mis en solution dans le but d'accéder à de nouvelles techniques de dépôt en grande surface. De plus, l'étude des propriétés électriques des matériaux est un point essentiel pour optimiser la stabilité physico-chimique des dispositifs, pour aligner les niveaux énergétiques par rapport aux autres matériaux utilisés etc.

2.2. Les couches de transport de trous

2.2.1. Les polymères

Le PEDOT : PSS ou poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate est le polymère le plus utilisé dans les cellules solaires organiques[149,150]. Le dopage du PEDOT par le PSS améliore la conductivité et la solubilité dans les solvants protiques[151,152,153]. Généralement utilisé en structure standard[154,155] due au travail de sortie élevé et le bon alignement de la bande HOMO du polymère donneur P3HT, le PEDOT : PSS diminue la rugosité de l'électrode d'ITO et modifie le travail de sortie de celle-ci[156], fournissant un contact ohmique entre la couche active et l'électrode d'ITO. Le polymère augmente également les propriétés photovoltaïques telles que la tension à circuit ouvert[157], le rendement[158] et la durée de vie des dispositifs[159]. En configuration standard, le caractère acide et hydrophobe du PSS dégrade fortement la surface de l'électrode modifiant l'interface ITO/PEDOT : PSS et la contamination du PEDOT : PSS par l'indium diminue la durée de vie des cellules solaires organiques[160,161]. Dans le but d'augmenter les performances des dispositifs, des études ont été menées sur l'effet

plasmonique. En effet, l'introduction de nanoparticules métalliques comme l'argent ou l'or dans la couche de transport de trous permet d'augmenter l'absorption des photons par la couche active[162]. Par cette méthode l'équipe de Yen a augmenté les performances des cellules solaires de 7,7% à 9% sans et avec incorporation simultané de nanoparticules métalliques dans les deux couches d'interfaces[163] comme le montre la Figure 42.

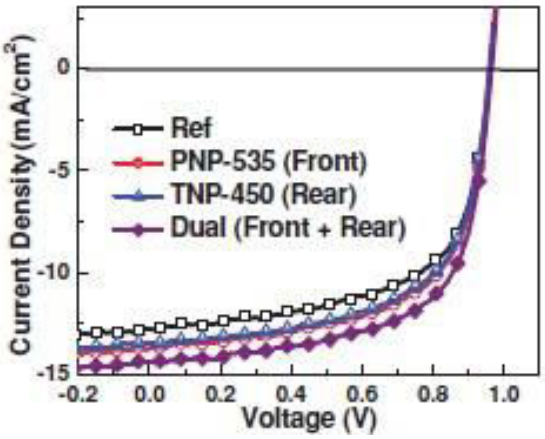


Figure 42 : Courbes J(V) de cellules à base de PIDTT-DFBT/$PC_{71}BM$ avec et sans nanoparticules d'argent incorporées dans les interfaces

Bien que des études poussées ont mené à des dispositifs toujours plus performants, la gravure de l'ITO par le PEDOT : PSS entraîne la diffusion de l'indium vers la couche active qui limite l'utilisation de ce polymère en structure standard. Toutefois, une autre approche consiste à intervertir les couches d'interfaces, où la couche de transport de trous joue à présent le rôle de couche de transport d'électrons et inversement (Figure 43).

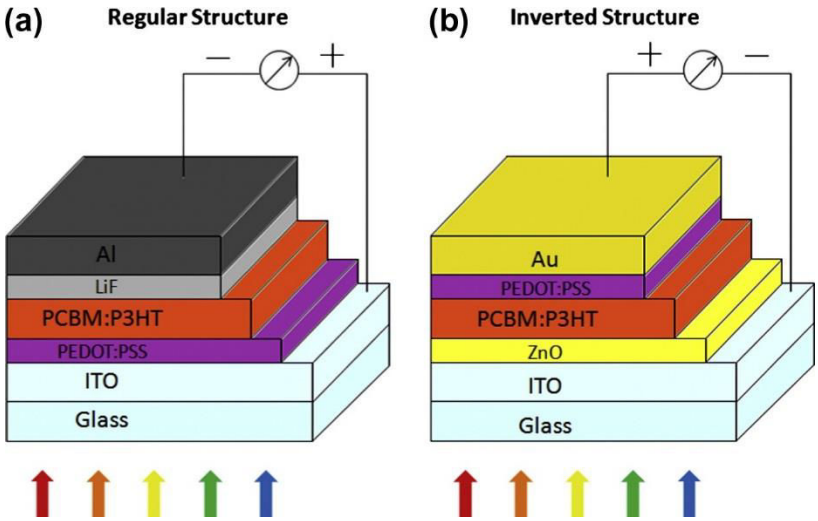


Figure 43 : Vue schématique d'une cellule solaire à structure standard (a) et d'une structure inverse (b)

Avec cette nouvelle configuration l'électrode supérieure est un métal non corrosif avec un travail de sortie élevé qui permet d'augmenter la stabilité des cellules solaires. C'est en 2005

que l'on emploie la structure inverse dans les cellules solaires organiques[164]. Le PEDOT : PSS est alors situé entre la couche active et l'électrode supérieure, tandis que de l'autre côté nous retrouvons un matériau moins acide, principalement un oxyde métallique. Les axes d'amélioration en structure inverse sont principalement les mêmes que sur structure standard à savoir l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques sur le PEDOT : PSS. A partir d'une couche active composée d'un dérivé de PTB7 et de $PC_{71}BM$, Cho et al. ont obtenu des performances proches de 8%[165]. La polyaniline polystyrene sulfonate (PANI :PSS) est également un polymère qui a fait l'objet de plusieurs études sur le remplacement du PEDOT : PSS dont la structure moléculaire des deux polymères est représentée Figure 44.

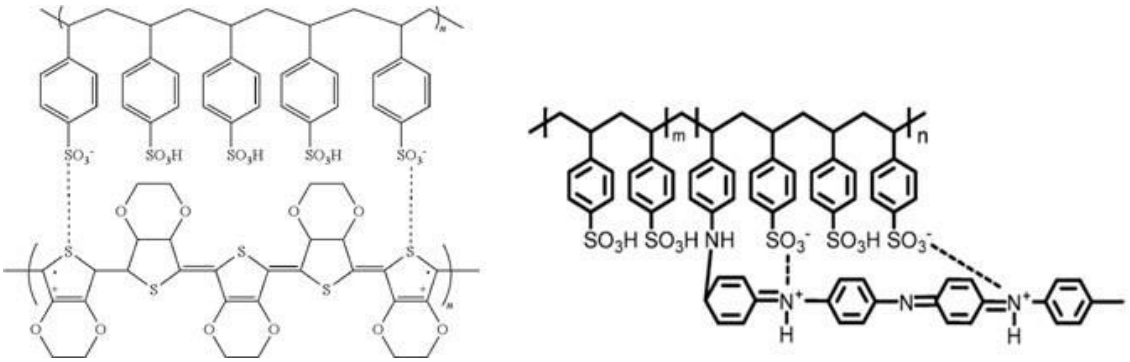


Figure 44 : Structure des deux principaux polymères utilisés comme couche de transport de trous dans les cellules solaires organiques, à gauche le PEDOT : PSS, à droite le PANI : PSS

Jang et al. ont démontré que ce polymère est légèrement plus transparent que le PEDOT : PSS avec une transmission de l'ordre de 97% pour le PANI : PSS contre 90% pour le PEDOT : PSS[166] (Figure 45).

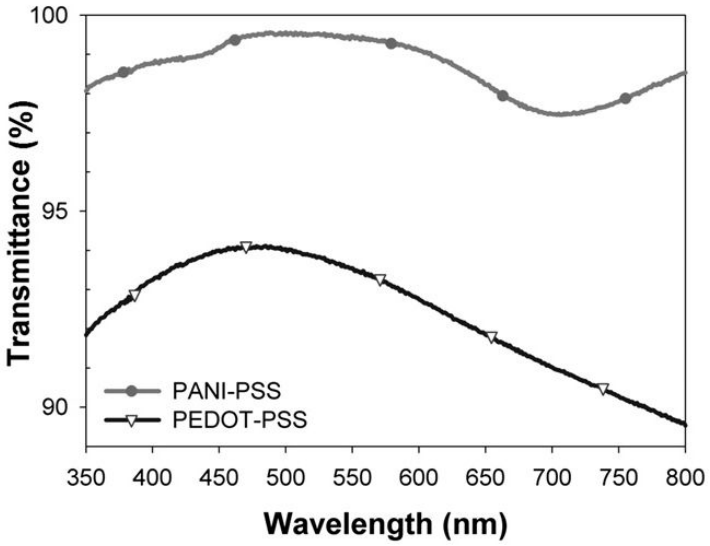


Figure 45 : Spectres de transmission du PANI : PSS et du PEDOT : PSS

Son utilisation reste néanmoins assez figée et généralement en structure standard même si le dopage avec un acide hypochlorique soluble à l'eau a permis d'obtenir un record avec ce matériau avec des rendements supérieurs à 9% à partir d'une couche active de poly(2-

ethylhexyl 6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']-dithiophen-2-yl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate) (PBDTTT-EFT) : $PC_{71}BM$[167], son utilisation reste tout de même assez limité.

2.2.2. Les oxydes métalliques

Les principaux matériaux de transport de trous à base d'oxydes métalliques sont le WO_3, le MoO_3 et le V_2O_5 (ou VO_x). Parmi ces matériaux le WO_3 joue un rôle important puisqu'il est considéré comme moins toxique que le NiO ou le MoO_3 d'après le GHS[168] (Globally Harmonized System of classification and labelling of chemicals). Des tests en solution en structure standard ont été évalués et montrent que le WO_3 réduit la rugosité de surface tout en modifiant le travail de sortie (Figure 46).

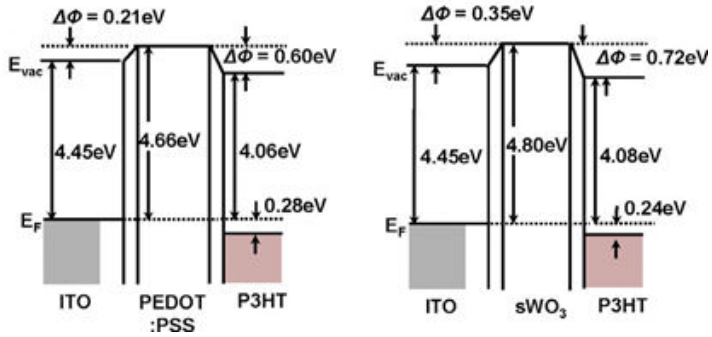


Figure 46 : Diagramme de niveau d'énergie d'une cellule solaire standard : à gauche avec du PEDOT : PSS et à droite avec du WO_3 en solution, E_{vac} est le niveau de vide, E_F le niveau de Fermi, Δ^{Φ} le changement de travail de sortie[169]

En structure inversée l'équipe de Brabec[170] a étudié des solutions de WO_3 sous forme de dispersions de nanoparticules dans un solvant. La faible taille des particules augmente l'énergie de surface du matériau et donc stabilise la dispersion dans un système de solvants polaires. Les meilleurs résultats obtenus sont de l'ordre de 2,4% avec du P3HT : PCBM et 4,8% avec un mélange ternaire de poly[(4,4`-bis(2-ethyl-hexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(4,7-bis(2-thienyl)-2,1,3-benzo-thiadiazole)-5,50-diyl] Si-PCPDTBT :$PC_{70}BM$.

Des dépôts en solution ont également été faits avec du MoO_3 en structure standard[171] comme en structure inversée[172]. Les lacunes d'oxygène de ce matériau modifient les propriétés électroniques et peuvent améliorer les performances en jouant sur ces défauts en oxygène[173]. En incorporant des nanoparticules de MoO_3 dans le PEDOT : PSS, Kim et al. ont pu mettre en évidence une augmentation des performances (de 3,64% à 4,19%) tout en réduisant la rugosité de surface (de 1,43 nm à 0,89 nm)[174].
L'oxyde de vanadium a été étudié en solution en comparant différentes concentrations de l'oxyde dans de l'isopropanol avec des températures de recuit relativement basses[175] (entre 50°C et 110°C). Les meilleures performances ont été obtenues avec des concentrations en précurseurs de 0,25%vol. avec 3,78%.
Enfin, des alternatives existent également telles que l'oxyde de nickel. C'est un matériau efficace en tant que couche de transport de trous et bloquante d'électrons car son travail de

sortie élevé (> 5,2 eV) assure un contact ohmique à l'interface entre la couche active et l'électrode. Utilisé en solution sous forme de nanoparticules entre autres, les meilleures performances en configuration standard sont supérieures à 9% avec une couche active à base d'un dérivé de PTB7 et de $PC_{71}BM$[176]. D'autres oxydes métalliques peuvent être utilisables comme couche de transport de trous comme le CuO ou le CrO_x. Le Tableau 3 résume les performances et les structures associées des exemples cités précédemment.

Tableau 3 : Comparatif de quelques matériaux d'interface utilisés comme couche de transport de trous, Nps = nanoprismes, NPs = nanoparticules, ALD = atomic layer deposition

Structure dispositif	Vco (V)	Jcc ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)	Référence
Standard					
ITO/PEDOT:PSS + Ag Nps/PCDTBT:$PC_{71}BM$/C_{60} bis Ag Nps/Ag	0,96	14,36	0,63	9,02	68
ITO/HAPAN/PBDTTT-EFT/$PC_{71}BM$/Ca/Al	0,79	16,51	0,70	9,00	72
ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/LiF:Al	0,59	9,77	0,67	3,83	80
ITO/NiOx/PTB7:$PC_{61}BM$/Ca/Al	0,79	18,32	0,63	9,16	81
Inversée					
ITO/ZnO+ZnO-ALD/PTB7-F20:$PC_{71}BM$/PEDOT:PSS + Au NPs	0,68	17,25	0,67	7,93	70
ITO/ZnO:Al/Si-PCPDTBT:$PC_{70}BM$/WO_3/Ag	0,62	8,50	0,60	4,80	75
ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO_3 NPs/PEDOT:PSS/Ag	0,57	12,74	0,57	4,11	79

Dans le but de développer des cellules toujours plus performantes et stables, il est nécessaire d'optimiser les matériaux d'interface en jouant sur la stabilité physico-chimique intrinsèque des matériaux, sur les niveaux énergétiques pour faciliter le transport des charges vers les électrodes mais aussi éviter les recombinaisons des charges limitant la durée de vie des dispositifs. De plus, l'optimisation de matériaux d'interface en solution est un axe stratégique pour les utiliser à l'avenir dans des techniques de dépôt par impression jet d'encre car nous allons voir que le choix de matériaux pour ce mode de dépôt à ce jour est relativement restreint.

3. Matériaux d'interface imprimés dans les cellules solaires organiques

3.1. Techniques d'impression

L'impression jet d'encre est un mode de dépôt qui permet de produire des dispositifs à l'échelle industrielle tandis que le spin-coating reste une technique de dépôt à l'échelle laboratoire. Contrairement à l'impression jet d'encre classique qui fait intervenir des encres de couleur (solvant + pigments colorés), l'impression jet d'encre pour la technologie OPV est bien plus complexe. En effet, l'impression de couches semi-conductrices doit être effectuée sur quelques nanomètres d'épaisseur où la formulation et les interactions encre/substrat sont essentielles. Il existe à ce jour plusieurs techniques de dépôt par impression:

- La sérigraphie : procédé d'impression qui repose sur le passage de l'encre à travers les mailles d'un écran à l'aide d'une racle.

- La flexographie : utilisé notamment pour imprimer des supports spécifiques tels que des plastiques ou cartons souples, cette technique d'impression rouleau à rouleau repose sur le transfert de l'encre depuis le motif en relief sur la matière souple vers le support imprimé.

- L'héliographie : au départ utilisé en tant que reproduction photographique, cette technique de dépôt à l'aide de cylindres gravés de creux permet de transférer l'encre déposée dans les creux vers le substrat/support.

- L'offset : contrairement aux autres modes d'impression, la technique offset repose sur des étapes successives en amont avant d'imprimer le motif final. La plaque offset est encrée sur le principe de non-miscibilité des encres à base d'huile et de la solution de mouillage à base d'eau. Le blanchet, rouleau intermédiaire du procédé d'impression, transfert l'encre depuis la plaque offset vers le support imprimé.

- L'impression slot-die : technique d'impression à l'aide de rouleaux et d'une tête d'enduction qui dépose l'encre sur le substrat souple. Le principal inconvénient est le modèle d'impression très limité qui se résume à des bandes parallèles.

- L'impression jet d'encre : basée sur l'éjection de gouttes permettant de définir des motifs d'impression complexes et sur-mesure (objectif de Disasolar). Cette technique sera discutée plus en détail dans le chapitre 4.

La Figure 47 montre les différentes techniques d'impression existant sur le marché.

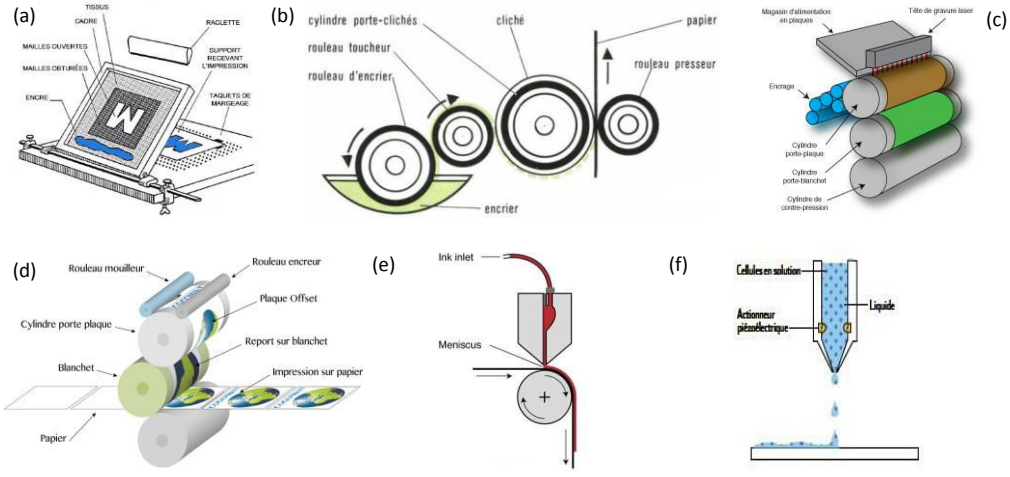


Figure 47 : Techniques d'impression : (a) sérigraphie[177], (b) flexographie[178], (c) héliographie[179], (d) offset[180], (e) slot-die[181], (f) impression jet d'encre[182]

3.2. Impression des différentes couches

3.2.1. Les électrodes

Les électrodes classiques que l'on retrouve dans les cellules solaires organiques sont composées d'ITO pour l'électrode inférieure et d'argent pour l'électrode supérieure. Bien que des tests d'impression d'ITO[183] et de dérivés[184] ont montré de très bonnes propriétés optiques et électriques, les températures de recuit élevées de ce matériau ne conviennent pas à des substrats souples à base de plastique. D'autres études ont été menées pour trouver un remplaçant à l'oxyde transparent, dont les nanofils d'argent. Bon conducteur et transparent, les températures de recuit de ce matériau sont également tout à fait adaptées pour l'impression jet d'encre[185]. Brabec et al.[186] ont réussi à élaborer des dispositifs tout imprimés avec des nanofils d'argent comme électrode supérieure et un combiné d'argent et nanofils d'argent en tant qu'électrode supérieure avec des rendements de 4,3%. Avec une surface active de seulement 1 cm², des optimisations doivent encore être réalisées à ce niveau.

3.2.2. Couche active

Le passage du spin-coating vers l'impression jet d'encre de la couche active pose problème. Des modifications de la morphologie principalement due à une vitesse de séchage de la couche différente limite les performances des dispositifs[187]. C'est pourquoi une formulation de la couche active par l'utilisation de différents solvants permet d'optimiser les résultats[188]. Des prétraitements de recuit avant et après dépôt de P3HT : PCBM modifient également les performances des dispositifs passant de 0,4% à 1,8% en faisant un recuit avant et après dépôt[90].

3.2.3. Les matériaux d'interface

Le principal matériau d'interface déposé par impression jet d'encre est le PEDOT : PSS. Bien que différentes méthodes aient été élaborées pour optimiser l'éjection et les performances avec ce matériau, des problèmes subsistent pour des impressions à grande échelle. Sa stabilité dans le temps et la mouillabilité de cette couche sur le substrat doivent encore être optimisés. L'oxyde de nickel testé en structure standard a permis d'obtenir des dispositifs avec une meilleure stabilité[189], mais les températures de recuit (> 400°C) limitent l'utilisation de ce matériau. Bien qu'utilisé en impression jet d'encre dans le cas des cellules solaires pérovskites[190], l'oxyde de tungstène n'a pas été étudié en OPV avec cette technique de dépôt. Quant aux autres oxydes métalliques le ZnO a été testé en structure standard[191] et en structure inversée[192] en tant que couche de transport d'électrons tout comme l'oxyde d'étain et de zinc[193]. Les résultats obtenus laissent espérer des études approfondies sur de plus grande surface.

3. Conclusions et perspectives

En résumé les matériaux d'interface sont des couches importantes pour le développement de cellules solaires organiques. Ils permettent d'une part d'aligner les niveaux d'énergie des différentes couches adjacentes et d'optimiser le transport des charges vers les électrodes. De plus, en limitant les recombinaisons ils améliorent la durée de vie et la stabilité des dispositifs. Cependant des verrous technologiques subsistent notamment dans l'élaboration de cellules solaires organiques par impression jet d'encre. Le choix des matériaux, la structure électronique et la morphologie des couches sont des points importants et doivent être améliorés pour le bon développement de cette filière.

L'impression jet d'encre présente l'avantage de créer des motifs sur-mesure et à la demande avec n'importe quelle géométrie. Cependant de nombreux paramètres limitent l'utilisation de cette technique (formulation des encres, morphologie des couches, mouillabilité, séchage des buses pendant l'impression, stabilité des encres dans le temps…).
Bien que la surface imprimée reste encore relativement faible, les premiers résultats obtenus sur des dispositifs tout imprimés sont encourageants pour une future production à plus grande échelle.

Chapitre 3 : Etude et élaboration de dispositifs photovoltaïques organiques

Introduction

Les matériaux d'interface de référence utilisés par Disasolar sont l'oxyde de zinc ZnO comme couche de transport d'électrons et le PEDOT : PSS comme couche de transport de trous. Ces deux matériaux sont convenables pour élaborer des dispositifs par spin-coating mais ont des difficultés à s'imprimer, c'est pourquoi l'entreprise souhaite se tourner vers d'autres matériaux compatibles avec cette technique de déposition.
Dans ce chapitre nous allons aborder les différents matériaux fonctionnels utilisés. Après avoir décrit la place des matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes dans les cellules solaires organiques, nous traiterons de la préparation des échantillons et de la première technique expérimentale utilisée pour tester les cellules à savoir le dépôt par centrifugation, puis nous détaillerons les résultats obtenus et les comparerons aux cellules de références. Les matériaux d'interface dont nous parlerons ici seront l'oxyde de tungstène WO_3 comme matériau transporteur de trous et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ZnO : Al comme matériau transporteur d'électrons. L'empilement des couches des cellules solaires à structure inverse dans le cadre de ma thèse est le suivant (Figure 48) :

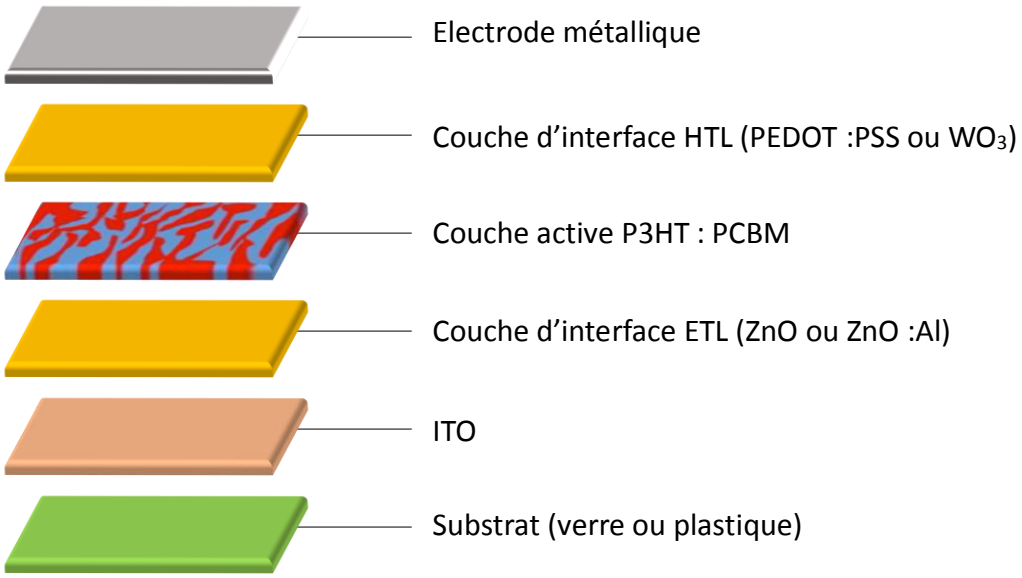


Figure 48 : Structure inverse d'une cellule solaire organique

Une fois la qualification et la validation des encres testées par centrifugation (ou dépôt par spin-coating), la deuxième étape consistera à les imprimer (voir chapitre 4). Un autre paramètre qui évoluera pendant ces travaux est la taille et le type de substrat. En effet, Disasolar souhaitait augmenter la surface de ces échantillons dans le but de les commercialiser. Au départ, les substrats utilisés sont en verre et d'une taille de 12 x 12 mm. Des substrats plastiques PET (polyéthylène téréphtalate) de même dimension viendront remplacer ceux en verre.

Enfin, un passage à l'échelle supérieure avec des cellules plastiques 25 x 17 mm complète les étapes. Ce format de cellule a été choisi par l'équipe R&D car il remplissait les principaux critères du cahier des charges à savoir :

- Au moins 4 cellules pouvant être disposées sur un module 5 x 5 cm
- Une surface active plus importante (qui correspond à la surface de dispositif en regard des deux électrodes).

Les ingénieurs de l'équipe R&D ont travaillé sur des modules 5 x 5 cm et 10 x 10 cm, ce dernier format n'a pas été étudié durant la thèse. La Figure 49 résume les différents types de substrats utilisés:

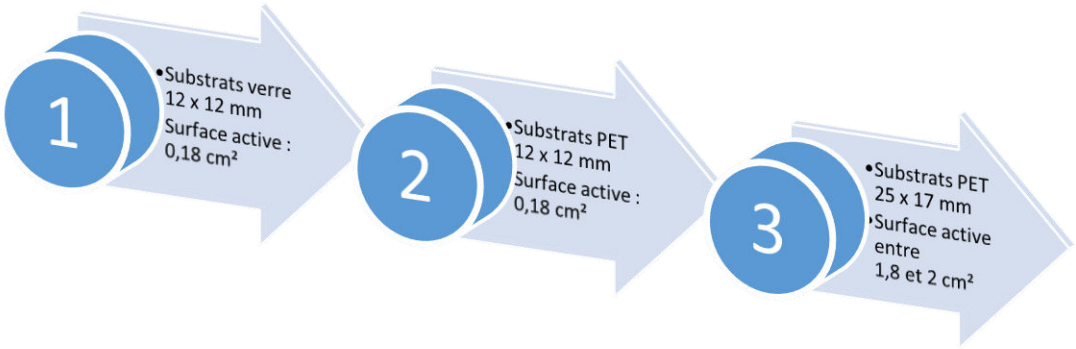


Figure 49 : Les différentes phases de développement de cellules : Phase 1 – substrat verre (1ère et 2e année), phase 2 – substrat plastique (1ère et 2e année), phase 3 – passage sur des tailles de substrat plus grandes (2e et 3e année)

1. Les matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes dans les cellules solaires organiques.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, de nombreux matériaux d'interface sont utilisés dans le domaine de l'OPV dont les oxydes métalliques. Comme matériaux transporteurs de trous il existe entre autres le NiO[194,195], le MoO_3[196,197], le WO_3[198,199], ou bien encore le V_2O_5[200,201] (ce dernier a fait l'objet d'une longue étude dans la thèse de Martin Schirr-Bonnans[202]). Bons candidats potentiels en tant que substituts du PEDOT : PSS, des travaux ont montré que les performances voire la stabilité peuvent être optimisés en les mélangeant entre eux. En effet, une solution colloïdale à base d'isopropanol contenant des poudres de WO_3 et de V_2O_5 ont montré une augmentation notable du facteur de forme et de la résistance parallèle comparé aux interfaces utilisées seules. Cette solution améliore également la stabilité des dispositifs sur plus de 1000 heures de caractérisation[203]. Dans le même but, d'autres mélanges ont été étudiés tels que NiO : WO_3[204] par exemple.

De l'autre côté, les oxydes métalliques utilisés en tant que transporteurs d'électrons sont un peu moins nombreux et seuls deux d'entre eux sont largement utilisés : le TiO_2[205,206] (ou TiO_x) et le ZnO[207,208] (ou ZnO_x), cependant ce dernier a l'avantage d'avoir été testé avec différents dopants ou en mélange avec d'autres oxydes. En effet, en dopant le ZnO avec des atomes du groupe 13 tels que le gallium, l'aluminium ou l'indium, ceux-ci remplacent les atomes de zinc dans le cristal du ZnO et libèrent un électron. De plus, en dopant l'oxyde métallique on modifie sensiblement les niveaux d'énergie et on peut donc potentiellement faciliter l'extraction des charges vers l'électrode. L'équipe de Colsmann[209] ou bien encore l'équipe de Lee[210] de l'université de Séoul ont confirmé cette hypothèse en étudiant respectivement le ZnO : In et le ZnO : Ga. Toutefois c'est la forme dopée avec l'aluminium qui reste la plus utilisée. Plus simple à mettre en œuvre, ce matériau permet d'avoir une meilleure conductivité et une transmission optique supérieure à 90%[211].

A présent nous allons voir comment les échantillons sont préparés et les techniques mises en œuvre pour optimiser les performances des cellules solaires organiques.

2. Préparation des échantillons

2.1. Gravure chimique de l'ITO

Tout d'abord la gravure de l'ITO est nécessaire avant de déposer les différentes couches afin qu'il n'y ait pas de court-circuit avec l'électrode. Pour cela une bande de 1 mm est enlevée et délimitera la partie cathode de la cellule puis deux autres zones plus petites seront séparées par une bande de 1 mm également qui représenteront les pixels à caractériser. Le tout est représenté sur la Figure 50 :

Figure 50 : Délimitation de la cathode par gravure de l'ITO (forme en T)

Au départ cette gravure était réalisée par des bandes de scotch découpées à l'aide d'un scalpel puis on étale du vernis sur toute la surface. Après séchage du vernis, les bandes adhésives sont retirées et une attaque acide a lieu pour retirer l'ITO aux endroits désirés. La faible largeur des bandes rendait cette technique peut reproductible et surtout très longue.
Pour y remédier, c'est en discutant avec le responsable des découpes laser de la société DISA Technology que j'ai pu obtenir des films adhésifs (70 x 100 cm) de polyester 20 microns sur lesquels sont découpés de fines bandes de 1 mm. Ces films sont issus de « chutes » lors des procédés de fabrication des planches d'impression pour le marché aéronautique réalisés dans cette entreprise.
Les substrats en verre sont de forme carrée et mesurent 12 millimètres, en tenant compte de l'espacement entre deux cellules c'est plus de 4000 échantillons qui peuvent être préparés avec cette nouvelle méthode. Après la pause des adhésifs il est nécessaire de protéger la surface d'ITO par du vernis. Les échantillons sont ensuite plongés pendant 30 secondes dans un bécher d'acide chlorhydrique dilué à 60% et chauffé à 90°C. Un contrôle à l'ohm-mètre est effectué pour vérifier qu'il ne reste plus d'ITO dans la zone voulue. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau plusieurs fois pour s'assurer de ne plus avoir d'acide sur le substrat puis sont lavés à l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes pour enlever le vernis.

2.2. Nettoyages des substrats

Le rôle de l'ITO est très important dans le processus de vieillissement des cellules et il est nécessaire de le nettoyer convenablement. De nombreux papiers traitent du nettoyage de la surface d'ITO et de la répercussion sur les performances[212,213], la mouillabilité[214,215] ou bien encore la modification du travail de sortie[216].
En effet, il faut que les états de surface soient aussi propres que possible pour éviter la diffusion d'impuretés et ainsi limiter la dégradation prématurée des dispositifs.
Dans le cas présent, plusieurs nettoyages successifs sont réalisés dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes chacun et dans cet ordre :

- Eau dionisée
- Acétone
- Ethanol
- Isopropanol

A la fin de ces étapes les échantillons sont séchés à l'azote et sont placés dans une étuve UV-ozone pendant 15 minutes afin d'éliminer toute trace de résidus et de rendre la surface hydrophile par greffage de liaisons –OH. Le traitement à l'UV-ozone est en effet une des méthodes permettant d'optimiser les dispositifs OLEDs [216,217] et photovoltaïques[218].

2.3. Préparation de la couche active

En parallèle aux nettoyages, une solution de couche active est préparée en boîte à gants. Le polymère donneur est du P3HT (Merck SP001 Lisicon) et le polymère accepteur est du $PC_{60}BM$ (PV-A600 Lisicon).
Les proportions polymère donneur/polymère accepteur utilisées chez Disasolar est de 1 : 0,88, avec 29,25 mg de P3HT et 25,75 mg de PCBM que l'on mélange dans 1 mL d'ortho-dichlorobenzène. On ajuste le volume de la solution en fonction des masses pesées. A partir d'une optimisation au laboratoire, la solution est agitée et chauffée à 70°C pendant 1 heure puis à 50°C pendant 1 heure avant de la déposer sur les échantillons. Ce volume de couche active permet de faire un lot de 9 cellules 12 x 12 mm.

2.4. Dépôt par centrifugation (spin-coating)

Cette méthode permet de créer des films minces sur des substrats rigides ou flexibles. Cela consiste à déposer une faible quantité du matériau en solution (généralement quelques gouttes) sur la surface de l'échantillon. L'encre est déposée sur une tournette (Figure 51) et par centrifugation la solution va s'étaler pour obtenir un film homogène. Plusieurs paramètres vont pouvoir être utilisés tels que la vitesse de rotation, l'accélération et la durée de rotation. Chacun de ces paramètres va jouer sur l'épaisseur du film obtenu. Le volume de la solution, la concentration, la viscosité et les précurseurs éventuels jouent également un rôle dans l'épaisseur finale du film. De plus, différentes étapes se succèdent durant le dépôt et sont résumées Figure 52 :

- Phase de déposition et « spin-up » : la solution préparée est déposée via une pipette ou une micro-seringue et le substrat est accéléré à la vitesse voulue. L'étalement de la solution par centrifugation induit une hauteur limite appelée hauteur « critique ». L'excédent de liquide déposé va être éjecté du substrat qui est dépendant de l'accélération. Finalement, lorsque le substrat atteint l'accélération maximum l'épaisseur du film diminue.

- Phase de descente ou « spin off » : pendant cette étape, la réduction du film est due à la combinaison de la convection et l'évaporation du solvant. Il peut exister une transition entre ces deux mécanismes. En effet, plusieurs auteurs[219,220,221] ont montré que l'épaisseur était dans un premier temps liée à la force centrifuge puis par l'évaporation du solvant. D'un autre côté une étude[222] a montré que l'évaporation de

solvant est liée aux changements de propriétés rhéologiques du système et donc du mouvement du fluide.

- Phase de séchage : Cette dernière étape est fortement prédominée par l'évaporation du solvant. L'épaisseur est optimale et le taux d'évaporation dépend de la différence de la pression partielle des espèces entre le liquide déposé et l'air ambiant. Finalement, le film se « solidifie » partiellement. Un recuit sous plaque chauffante permet d'enlever le solvant restant.

Figure 51 : Modèle de tournette utilisé pour la fabrication de cellules solaires organiques

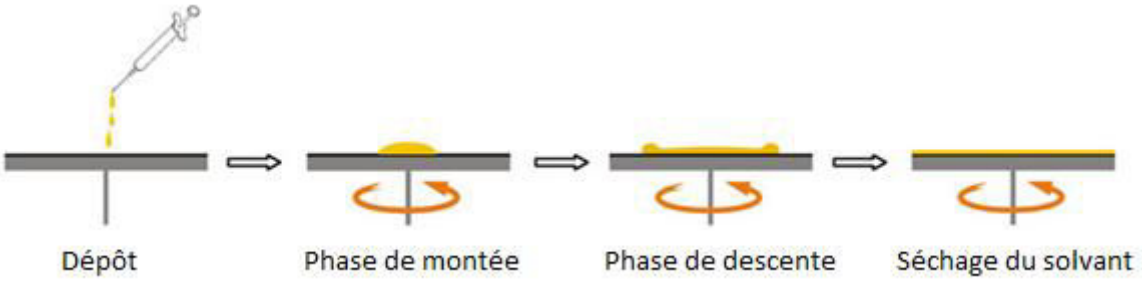


Figure 52 : Les différentes étapes durant le procédé par centrifugation

2.5 Dépôt de l'électrode supérieure

Enfin, une couche d'argent est déposée par évaporation sous vide (10^{-5} – 10^{-6} bar) via un bâti composé d'une source de courant, reliée à un creuset où est placé le matériau à évaporer, ainsi qu'un support muni de masques mécaniques permettant de déposer l'argent à l'endroit voulu.

Une autre technique utilisée durant la thèse pour déposer l'électrode supérieure est l'impression jet d'encre dont nous détaillerons le procédé au chapitre 4.

A présent nous allons détailler le choix des matériaux ETL et HTL qui ont été utilisés ainsi que les résultats obtenus.

3. Matériau d'interface de type p

L'objectif de Disasolar était en premier lieu de trouver une alternative au PEDOT : PSS comme couche de transport de trous. En effet, bien que des formulations imprimables de ce matériau existent à l'échelle laboratoire et ont fait l'objet d'études approfondies[192], les problèmes de stabilité et de buses rapidement bouchées en impression sont un frein pour le développement de dispositifs photovoltaïques tout imprimés avec cette encre.
C'est pourquoi l'entreprise s'est tournée vers un nouveau matériau : le WO_3. Déjà utilisé par les partenaires de Disasolar dont le CEA, l'équipe technique a trouvé intéressant de le tester dans les locaux de l'entreprise. Aussi, une deuxième encre a été évaluée mais cette fois en tant que couche de transport d'électrons : l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ZnO : Al. Ces deux solutions sont issues de la société suisse Avantama (ex Nanograde) basée à Stäfa.

3.1. Nanoparticules de WO_3

Le trioxyde de tungstène, aussi appelé acide wolframique ou anhydride wolframique/tungstique par les minéralogistes est un oxyde métallique étudié pour ses propriétés électrochromiques [223-224]. Il est employé dans les vitres et permet de filtrer la lumière en y appliquant une faible tension, de façon réversible, dans le textile afin de décontaminer les agents chimiques[225] ou encore utilisé dans divers domaines tels que les capteurs de gaz [226-227] , les OLEDs [228-229] , et bien évidemment les cellules solaires [230-231]. Comme tout oxyde métallique semi-conducteur, le taux d'oxygène va jouer sur les propriétés physiques, chimiques, électroniques et chromatiques du matériau[232-233-234]. En effet, le trioxyde de tungstène passe du jaune au bleu intense suite à une déficience en oxygène, qui s'explique par le transfert de charge cation vers cation entre les ions W^{6+} et les ions réduits. Les molécules d'oxygène réagissent donc avec le WO_3 pendant le procédé de fabrication qui se fait la plupart du temps à l'air. Les solutions utilisées ici sont des dispersions de nanoparticules de WO_3 dans un solvant principal (les additifs apportés dans les formulations n'ont pas été communiqués par l'entreprise). Trois formulations à base de nanoparticules dispersées dans de l'isopropanol ont été testées, les deux premières sur verre et sur plastique et la troisième sur plastique uniquement. Ces solutions commerciales sont de couleur bleue (Figure 53) et présentent donc une stœchiométrie en oxygène comprise entre 2,7 et 2,9[234].

(a) (b)

Figure 53 : Solutions de nanoparticules de WO_3, (a) solution utilisée pour le spin-coating, (b) solution utilisée pour l'impression (Avantama@).

Compte tenu de la couleur des solutions, il semblerait que ce ne soit pas du WO_3 purement stœchiométrique mais en légère sous-stœchiométrie d'oxygène. Comme la plupart des oxydes ils présentent une variation de couleur selon son degré d'oxydation. Notre fournisseur utilise une poudre jaune/orange mise en solution dans de l'isopropanol (et d'autres éléments qui n'ont pas été divulgués).

La couleur finale est due au chauffage de la solution sous atmosphère qui modifie la stœchiométrie de l'oxyde de tungstène. La Figure 54 montre l'évolution de la couleur de l'oxyde de tungstène selon sa stœchiométrie jusqu'au tungstène pur. A noter que dans notre cas la solution se rapprocherait d'une stœchiométrie de type $W_{20}O_{58}$.

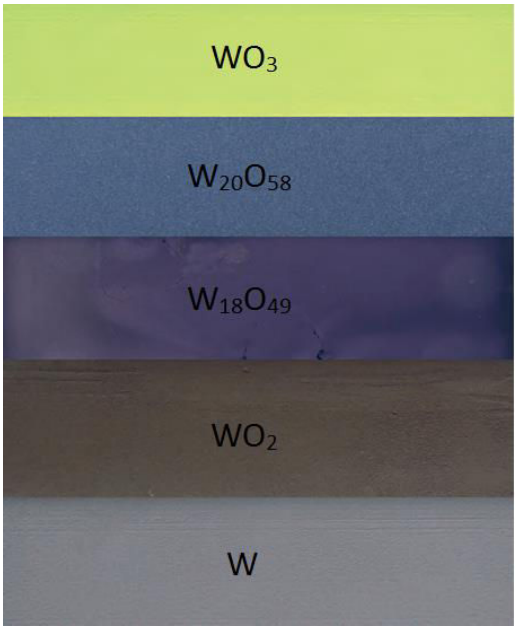


Figure 54 : Les différentes couleurs d'oxyde de tungstène en fonction de la vacance en oxygène[235].

Les données intrinsèques de cette encre sont disponibles sur le site de l'entreprise et représentées tableau 4 :

Tableau 4 : Caractéristiques de la solution de nanoparticules de WO_3 utilisée pour le spin-coating

	WO_3
Solvant	IPA / Alcools
Taille des particules (nm)	16
Travail de sortie (eV)	5,5
Concentration (%poids massique)	2,5
Viscosité (cP)	8,1

3.1.1. Mesure de l'épaisseur de WO_3

La première solution WO_3 P-10 utilisée est une dispersion de nanoparticules dans 2,5% poids massique d'isopropanol. L'épaisseur de WO_3 a été mesurée par un profilomètre Dektak (Figure 55). Une pointe de rayon 25 µm parcourt la surface de l'échantillon avec une certaine pression et un système d'acquisition permet de calculer l'épaisseur de couche. Une bande adhésive est appliquée sur une partie du WO_3 pour l'enlever sans détériorer les couches du dessous.

Des essais au scalpel ont également été effectués mais cette méthode enlevait la plupart du temps une partie de la couche active. Les deux « gaussienne » représentent les couches de WO_3 décollées sans être enlevées par l'adhésif, tandis que le palier entre les deux dômes représente la couche active. C'est la hauteur entre la bande rouge et la bande verte qui détermine l'épaisseur d'oxyde de tungstène.

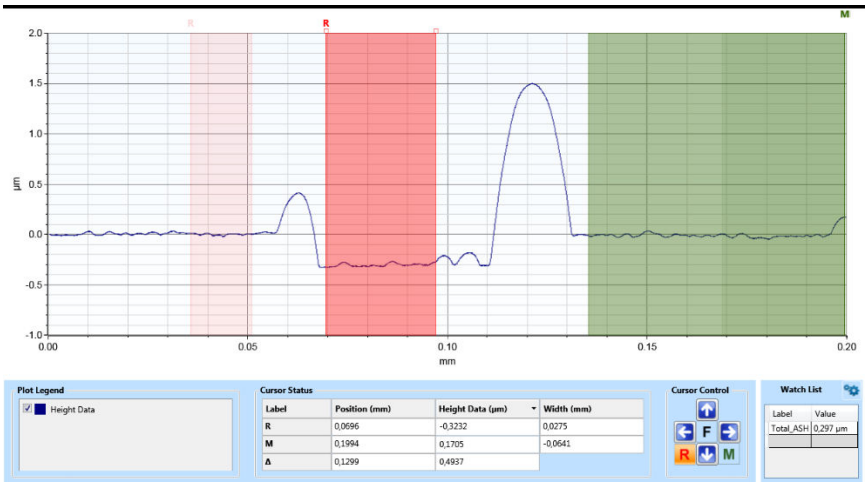


Figure 55 : Mesure de l'épaisseur du WO_3 par profilométrie

Les épaisseurs obtenues avec les différents paramètres de dépôt par spin-coating sont résumées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeur moyenne de l'épaisseur de WO_3 en fonction de la vitesse et de l'accélération du spin-coater sur un ensemble de 10 cellules, entre parenthèses l'écart type, la durée du dépôt a été fixée à 30 secondes.

Vitesse/accélération (tpm)	1000/500	2000/1000	3000/1500	4000/2000	5000/2500
Epaisseur WO_3 (nm)	70 (± 3)	55 (± 5)	40 (± 5)	20 (± 6)	20 (± 6)

A partir de 4000 rpm, il semble que la valeur limite d'épaisseur soit de l'ordre de 20-25 nm. Par ailleurs, l'autre solution P-10 Jet prévue pour l'impression jet d'encre présente les mêmes épaisseurs que la première encre avec les mêmes paramètres de spin-coating.

3.1.2. Premiers tests avec le WO_3 sur substrat de verre

Les premiers tests consistent à comparer les dispositifs avec le WO_3 et ceux avec le matériau de référence pour la couche de transport de trous, le PEDOT : PSS. L'empilement des couches est le suivant : verre / ITO / ZnO / P3HT : PCBM / WO_3 (ou PEDOT : PSS) / Ag, seul l'argent est évaporé tandis que les autres couches sont déposées par spin-coating. Le dépôt de la couche de ZnO et le recuit s'effectuent sous hotte, tandis que la couche active est déposée et recuite en boîte à gants.

Le PEDOT : PSS est déposé sous hotte afin de ne pas polluer la boîte à gants en molécules d'eau présentes dans le solvant du polymère, le recuit s'effectue quant à lui en boîte à gants. Enfin, le WO_3 est déposé et recuit en boîte à gants dans un premier temps. L'oxyde de tungstène n'a pas subi de traitement au préalable avant dépôt et a donc été utilisé tel quel. Nous verrons plus loin l'influence du milieu de dépôt de l'oxyde sur les performances photovoltaïques des dispositifs.

Les paramètres de spin-coating des différentes couches utilisées, les températures de recuit et les épaisseurs associées sont répertoriés dans le tableau 6 et ont été optimisés par Martin Schirr-Bonnans et l'équipe de Disasolar.

Tableau 6 : Procédé standard de dépôt des couches dans la fabrication de cellules solaires inversées

Couche	Paramètres spin-coating : vitesse (tpm) / accélération (tpm) / temps (secondes)	T° de recuit (°C)
ZnO	2400 / 1000 / 30	130
Couche active	1100 / 800 / 75	120
PEDOT:PSS	5000 / 3500 / 35	120
WO_3	1000 - 5000 / 500 - 2500 / 30	110

Comme le montre la Figure 56, les performances des dispositifs sont fortement influencées par l'épaisseur de WO_3. En effet, une épaisseur de 70 nm ne permet pas d'avoir un bon comportement de diode. A l'inverse, le rendement optimal a été obtenu pour des épaisseurs de couches de l'ordre de 20-25 nm. Cependant, nous observons que ces résultats n'atteignent pas les performances du PEDOT : PSS.

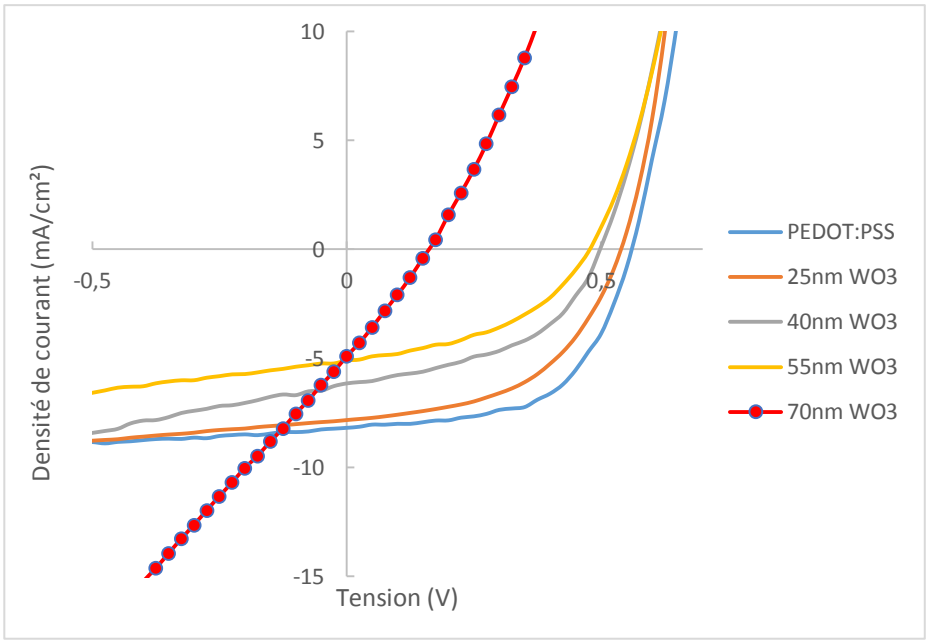


Figure 56 : Courbes J(V) des cellules solaires obtenues en fonction de l'épaisseur de WO_3 et comparées avec la référence.

Le tableau 7 montre les performances des cellules solaires à structure inversée comportant les différentes épaisseurs d'oxyde de tungstène étudiées ainsi que la référence.

Tableau 7 : Performances des cellules photovoltaïques à structure inversée à base de PEDOT : PSS ou WO_3 comme HTL. Performances moyennes réalisées sur 18 cellules, l'écart type est entre parenthèses.

	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rsérie (Ω)	Rshunt (Ω)
PEDOT:PSS	0,55 (± 0,02)	8,18 (± 0,30)	0,59 (± 0,02)	2,65 (± 0,10)	66 (± 4)	3084 (± 170)
25 nm WO_3	0,53 (± 0,01)	7,8 (± 0,19)	0,52 (± 0,02)	2,15 (± 0,15)	72 (± 5)	2459 (± 90)
40 nm WO_3	0,49 (± 0,02)	6,2 (± 0,24)	0,48 (± 0,03)	1,46 (± 0,17)	98 (± 6)	1366 (± 190)
55 nm WO_3	0,47 (± 0,04)	5,07 (± 0,21)	0,45 (± 0,03)	1,08 (± 0,14)	140 (± 8)	1644 (± 200)
70 nm WO_3	0,16 (± 0,05)	4,77 (± 0,26)	0,28 (± 0,04)	0,21 (± 0,18)	154 (± 12)	200 (± 100)

A partir de ces résultats nous pouvons remarquer qu'il y a de la conversion photovoltaïque quel que soit l'épaisseur d'oxyde de tungstène déposée. Toutefois, il est à noter que tous les paramètres photovoltaïques diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de WO_3. Cela peut s'expliquer en partie par la faible conductivité de ce matériau. Une couche trop épaisse ne jouerait plus son rôle de transport de trous mais plutôt comme une couche bloquante. C'est pourquoi des mesures de conductivité ont été menées au sein du laboratoire XLIM pour comprendre s'il existe une relation entre l'épaisseur optimale et les performances.

3.2. Mesure de conductivité des films minces de WO_3

Le but est de voir si le film d'oxyde de tungstène est suffisamment conducteur (et par conséquent peu résistif) pour jouer le rôle de couche de transport et pour cela nous avons mesuré la résistance par carré (exprimée en Ω/□).

Cette technique est composée de quatre pointes en carbure de tungstène séparées par une distance identique « S » (= 1 mm dans notre cas). Ces dernières sont en contact avec la surface de l'échantillon conducteur dont on veut déterminer la résistivité (Figure 57). Les deux pointes externes permettent d'appliquer un courant I tandis que les deux pointes restantes permettent de mesurer la différence de potentiel V. Si la couche mince étudiée possède une épaisseur e << S (typiquement e < 0,4 × S), on peut considérer que les lignes de champ électrique diffusent dans la couche perpendiculairement par rapport aux pointes et que les pertes de signal dues à une diffusion en profondeur dans la couche sont négligeables. Cette hypothèse permet de construire un modèle qui mène à l'expression suivante :

$$\frac{V}{I} = K \times \frac{\rho}{e} = K \times R_{\square}$$

Où K est un facteur sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts, …)

$R_{\square}$ est la résistance □

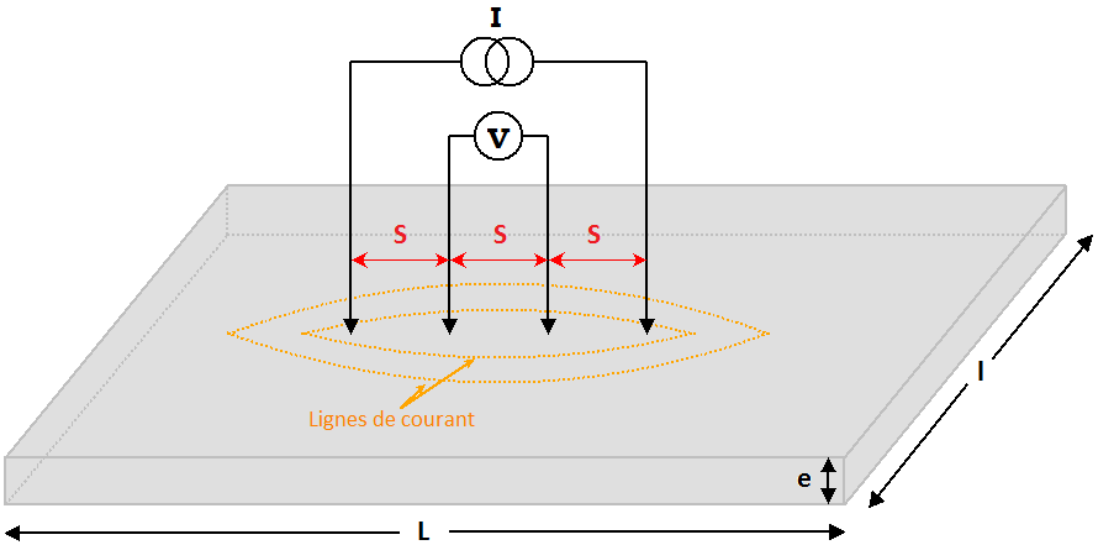


Figure 57 : Schéma de la mesure 4 pointes[236]

Le coefficient K peut être déterminé de façon analytique dans le cas où la couche est supposée infinie (c'est-à-dire lorsque L et l > 10 x S) et dans le cas où les 4 pointes sont équidistantes les unes des autres :

$$K = \frac{\ln(2)}{\pi}$$

Ce qui permet d'exprimer la résistance sous la forme :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \approx 4{,}532 \times \frac{V}{I}$$

Dans notre cas, il faudra convertir la résistivité du film en conductivité exprimée en Siemens par mètre (S/m). Ici, pour éviter toute interaction électrique avec l'ITO, un film de WO_3 a été déposé sur un substrat de verre. La difficulté ici est d'éviter que les pointes traversent la couche de WO_3, étant donné la faible épaisseur, une seule couche de 20-25 nm ne permettait pas d'obtenir de valeurs. C'est pourquoi différentes techniques ont été utilisées : spin-coating d'une couche de 70 nm (1er essai), superposition de deux couches de 70 nm (2^{e} essai), dip-coating (trempe du substrat dans la solution de nanoparticules de WO_3, 3^{e} essai). Les résultats obtenus ont été répertoriés dans le tableau 8 :

Tableau 8 : Conductivité des films de WO_3

	Epaisseur du film (nm)	Conductivité (S/m)
Essai 1	70	-
Essai 2	140	$4{,}2.10^{-6}$
Essai 3	200	$4{,}4.10^{-6}$

Ces mesures montrent qu'il faut atteindre plus de 100 nm d'épaisseur pour avoir une valeur de la conductivité mesurable. Cette dernière reste relativement faible mais est cependant au-dessus des différentes formes de WO_3 testées dans l'OPV. En effet, des mesures de conductivité ont été menées par différentes équipes (tableau 9) et prouvent que le WO_3 n'est pas assez conducteur. Il est donc préférable de déposer de fines couches, souvent inférieures ou égales à 10 nm, en effectuant des dépôts par évaporation thermique utilisant des poudres d'oxyde de tungstène. Néanmoins, sous la forme de nanoparticules ou en sol-gel il est possible d'augmenter l'épaisseur.

Tableau 9 : Comparatif de la conductivité et des épaisseurs optimales dans l'optimisation des performances des cellules solaires organiques

	Conductivité (S/m)	Epaisseur optimale (nm)	Référence
e-beam WO_3	$1{,}4.10^{-5}$	10	[237]
spin-coating WO_3	$0{,}83.10^{-5}$	30	44
poudre WO_3	$6 - 7.10^{-4}$	10	[238]
Nanoparticules WO_3	$10^{-6} - 10^{-2}$	60 - 70	[239]

Nous remarquons que l'équipe de Brabec et al. ont eu les meilleures performances pour des épaisseurs de WO_3 au-delà de 60 nm[46] avec une solution de nanoparticules de WO_3 provenant également de Avantama, la seule différence étant le batch (numéro de lot 3007 contre 6040 dans notre cas).

Aucun prétraitement de surface n'a été effectué. Par ailleurs, le recuit de la couche de WO_3 peut être un paramètre critique sur les dispositifs. En effet, une température de recuit élevée risque d'endommager la couche active P3HT : PCBM et de modifier sa morphologie[240,241]. A ce sujet, et relevé par le CEA-INES, l'équipe de Laurence Vignau[44] ou encore dans le cadre de ma thèse, il a été identifié des craquelures au niveau de la couche d'oxyde. Ces dernières sont identifiables par microscopie optique ou bien encore par AFM. Ces défauts de surface peuvent être également observés par profilométrie (Figure 58).

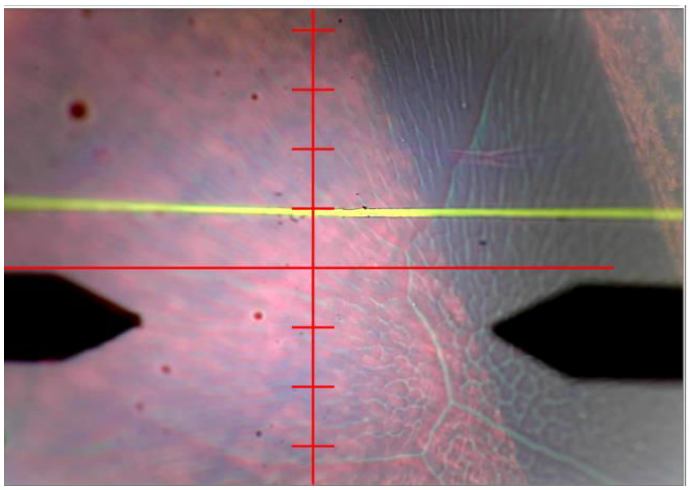


Figure 58 : Vue des craquelures de WO_3 par profilométrie, le trait jaune représente la gravure de la couche par de l'adhésif

Ce problème de craquelures est clairement identifié comme une cause de dégradation des cellules solaires organiques à plus ou moins long terme. En imprimant l'argent par-dessus l'oxyde de tungstène, des molécules d'oxygène ou d'eau peuvent être emprisonnées et provoquer de nombreux défauts dans la cellule. Pour aller plus loin, nous allons voir à présent ces craquelures par AFM.

3.3. Analyse de la morphologie des films de WO_3 par AFM

3.3.1. Technique expérimentale

L'AFM ou microscopie à force atomique est une technique de caractérisation qui permet de scanner une surface de l'ordre de la dizaine de nm² à la dizaine de µm², avec des détails de l'ordre du nm. Cette technique d'imagerie permet également de connaître la morphologie et la rugosité de surface. Le principe de l'imagerie d'une topographie repose sur une boucle de rétroaction qui maintient constante l'amplitude de vibration d'une pointe en mode non-contact (dans notre cas) qui balaye la surface d'un échantillon monté sur un élément piézoélectrique. Un laser est réfléchi sur la pointe pour mesurer les variations d'amplitude d'oscillation de la pointe et ainsi imager les rugosités de la surface.

3.3.2. Imageries AFM

Les premières caractérisations par AFM du WO_3 ont montré que les échantillons ont des craquelures sur l'ensemble de la surface. Comme en témoigne la Figure 59, la couche d'oxyde de tungstène n'est pas homogène et de nombreuses lacunes en interface sont présentes dans tout l'échantillon. Cela peut s'expliquer par la différence d'expansion thermique entre la couche active et le WO_3. Durant le recuit de la couche d'interface, on suppose que la couche active est en expansion plus importante et fragilise ainsi la couche de WO_3.

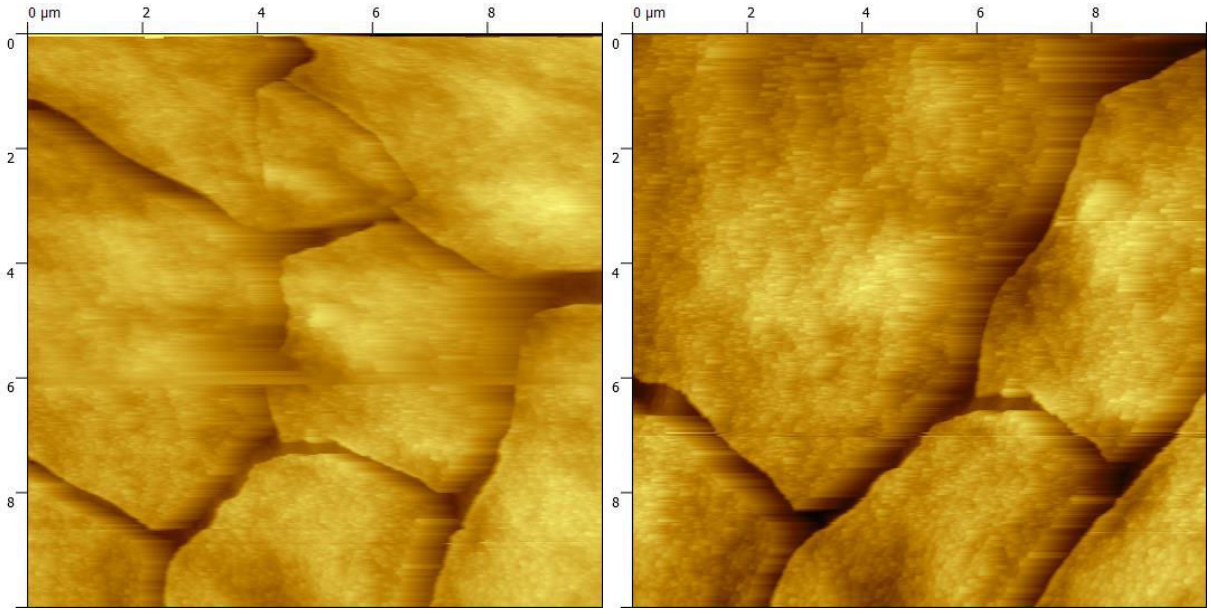


Figure 59 : Images topographique par AFM d'une couche de 20 nm de WO_3 (Empilement verre / ITO / ZnO / P3HT : PCBM / WO_3)

Nous pouvons donc en conclure que l'étape du recuit doit être optimisée afin d'éliminer ces problèmes de craquelures. Mais d'autres voies d'amélioration sont possibles pour augmenter les performances de nos dispositifs : du point de vue du matériau, en jouant sur la composition du solvant ou bien encore l'homogénéisation, et du point de vue de la cellule avec les conditions de recuit.

4. Optimisation des couches de WO_3

4.1. Effet de l'homogénéisation

Nous allons voir si l'agitation de la solution de WO_3 a un effet bénéfique sur les propriétés photovoltaïques de nos dispositifs. Dans un premier temps, une simple agitation magnétique a été testée et dans un deuxième temps une agitation ultrasonique.

4.1.1. Agitation magnétique

Pour avoir une solution bien homogène, notamment pour des solutions sous forme de nanoparticules dispersées dans un solvant, une agitation est recommandée avant de déposer l'encre. Avec le temps, une sédimentation peut avoir lieu et modifier la composition de la solution si rien n'est fait. Une première technique consiste à appliquer une agitation magnétique. Pour cela, un récipient contenant la solution et un barreau aimanté est posé sur une plaque métallique. En régulant la vitesse de rotation du disque magnétique placé sous la plaque on fait tourner le barreau et ainsi mélanger notre solution (Figure 60).

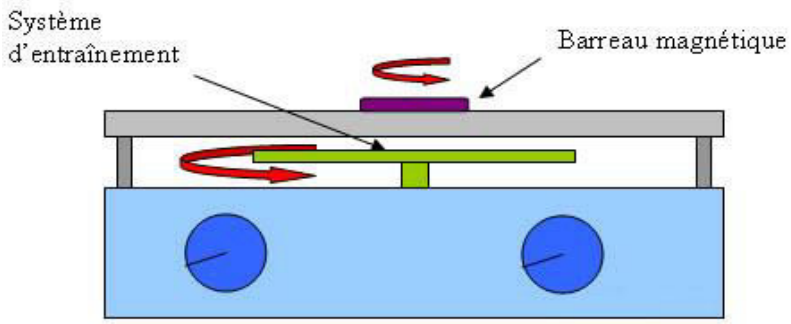


Figure 60 : Représentation schématique de l'agitation magnétique avec barreau aimanté[242]

Ce système a également la possibilité de chauffer la solution. Il n'est pas préférable ici de monter la température vu le point d'ébullition relativement bas de l'isopropanol (environ 90°C). Cela pourrait entraîner une modification de la composition de la solution et altérer ses propriétés.

Plusieurs essais d'agitation ont été effectués : tout d'abord en faisant varier le nombre de tours par minute (de 200 à 1200 tpm) du barreau aimanté puis le temps (de 1 minute à 30 minutes). Les observations ont montré qu'il n'y avait pas de réel impact de l'agitation magnétique sur les performances de nos dispositifs. Toutefois, nous remarquons une légère amélioration à 1000 tours par minute et pour une agitation de 10 minutes. Au-delà de ces valeurs aucune amélioration sur les performances n'a été observée. La Figure 61 montre les courbes courant-tension des dispositifs sous illumination avec et sans agitation au préalable de la solution d'oxyde de tungstène. Nous remarquons que les allures de courbes sont rigoureusement semblables avec ou sans agitation.

Ce pré-procédé ne permet donc pas d'optimiser les rendements de conversion des cellules solaires organiques (tableau 10).

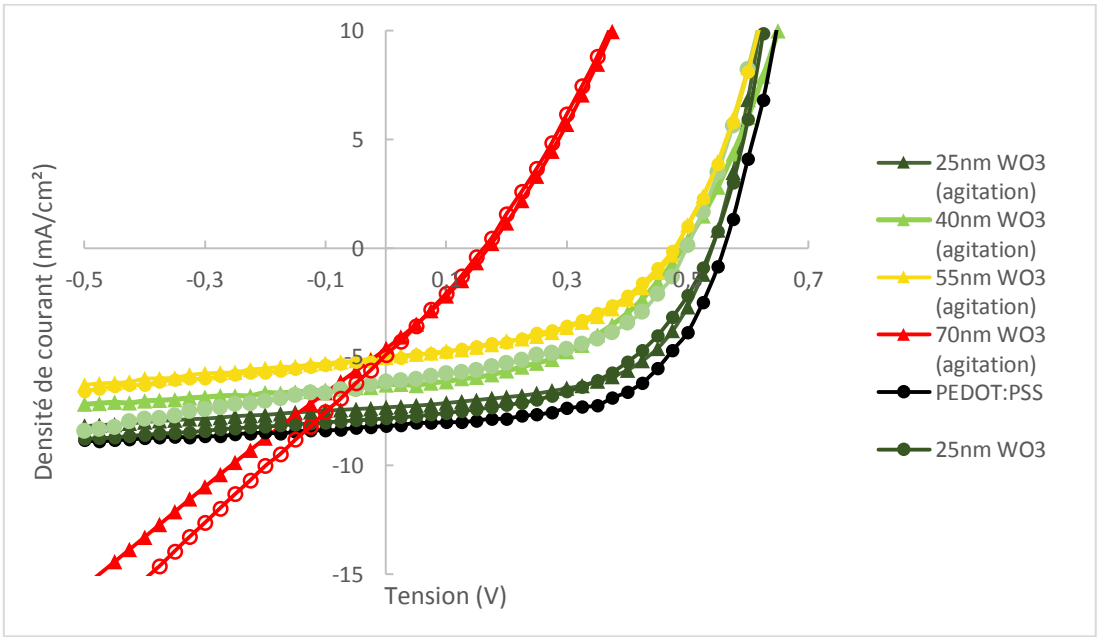


Figure 61 : Courbes J(V) des cellules solaires inversées avec et sans agitation magnétique au préalable de la solution de WO_3

Tableau 10 : Performances des cellules photovoltaïques avec et sans agitation magnétique. Valeurs moyennes réalisées sur 9 cellules, l'écart-type est entre parenthèses.

	Procédé	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rserie (Ω)	Rshunt (Ω)
PEDOT:PSS	référence	0,56 (± 0,02)	8,41 (± 0,30)	0,58 (± 0,03)	2,63 (± 0,12)	75 (± 6)	2997 (± 170)
WO_3 25 nm	avec agit.	0,53 (± 0,01)	7,80 (± 0,19)	0,52 (± 0,02)	2,15 (± 0,15)	66 (± 4)	2459 (± 90)
	sans agit.	0,53 (± 0,02)	7,30 (± 0,17)	0,58 (± 0,02)	2,25 (± 0,08)	57 (± 5)	2978 (± 100)
WO_3 40 nm	avec agit.	0,49 (± 0,02)	6,20 (± 0,24)	0,48 (± 0,03)	1,46 (± 0,17)	98 (± 6)	1366 (± 190)
	sans agit.	0,49 (± 0,03)	6,31 (± 0,26)	0,47 (± 0,03)	1,45 (± 0,10)	126 (± 7)	2504 (± 200)
WO_3 55 nm	avec agit.	0,47 (± 0,03)	5,07 (± 0,21)	0,45 (± 0,03)	1,08 (± 0,14)	140 (± 8)	1644 (± 200)
	sans agit.	0,47 (± 0,03)	5,01 (± 0,22)	0,47 (± 0,04)	1,11 (± 0,11)	132 (± 8)	1945 (± 200)
WO_3 70 nm	avec agit.	0,16 (± 0,04)	4,77 (± 0,26)	0,28 (± 0,04)	0,21 (± 0,18)	154 (± 12)	200 (± 100)
	sans agit.	0,17 (± 0,03)	4,40 (± 0,19)	0,30 (± 0,05)	0,22 (± 0,05)	152 (± 15)	241 (± 40)

4.1.2. Agitation ultrasonique

Il existe deux approches pour synthétiser une solution de nanoparticules : l'approche descendante qui consiste à partir d'un matériau massif que l'on va réduire en poudre puis en nanoparticules selon divers mécanismes, et l'approche ascendante qui consiste à créer une nucléation d'atomes puis des nanoparticules (Figure 62). Souvent, pour synthétiser une solution de nanoparticules d'oxyde métallique on mélange l'hydrate métallique (le précurseur) dans un solvant sous agitation continue (le chauffage permet de catalyser la réaction mais la température doit se situer en dessous de la température d'ébullition du solvant). Plusieurs étapes accompagnent la réaction, notamment des opérations de nettoyage afin d'éliminer tous éléments résiduels indésirables.

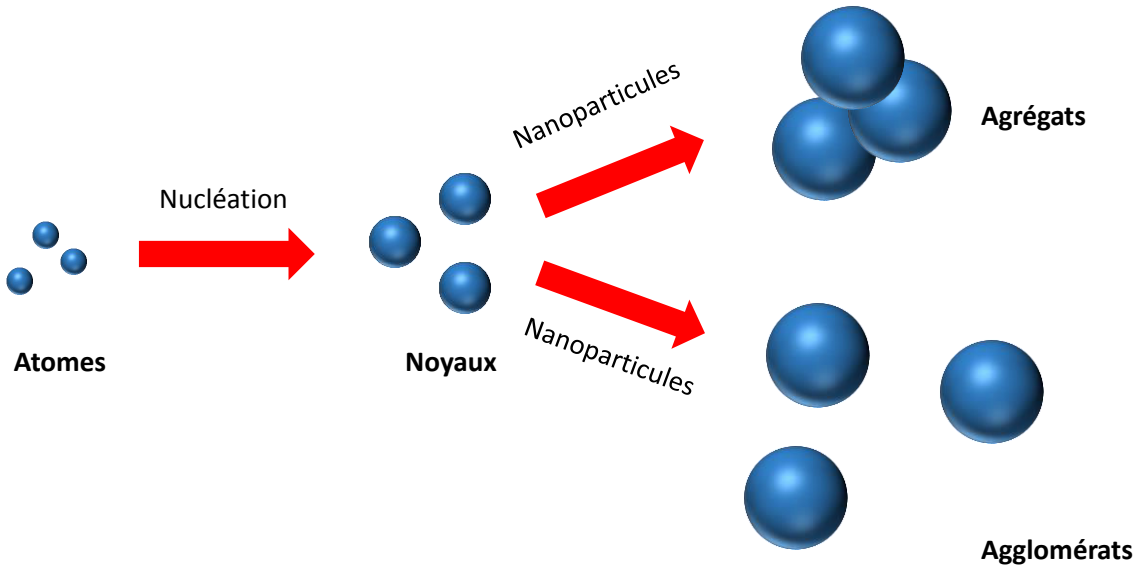


Figure 62 : Les différentes étapes ascendantes d'élaboration de nanoparticules

L'agitation ultrasonique (ou ultrasonication horn) est une technique utilisée dans divers domaines tels que la chimie, la physique ou bien encore l'agroalimentaire. Son principe repose sur une barre métallique qui va vibrer selon une fréquence donnée. Les vibrations vont donc se propager dans la solution et agiter le liquide. Le but de cette technique ici est double, elle va permettre :

- d'homogénéiser une dispersion de nanoparticules.
- de casser les agglomérats.

Ce deuxième point est très important car il faut distinguer les agglomérats des agrégats. Selon le mode opératoire d'élaboration d'une dispersion de nanoparticules dans un ou plusieurs solvants, il est possible de former à terme des sous-ensembles composés de quelques nanoparticules (clusters en anglais) qui peuvent être redispersés ou non. Sous l'effet de l'agitation ultrasonique, les agglomérats pourront être cassés et les nanoparticules redispersées dans la solution, tandis que les agrégats resteront dans cet état. Ces derniers peuvent se former pendant l'élaboration de la solution mais aussi lorsque le solvant s'est évaporé ou que la sédimentation est trop importante. Pour limiter cet effet, l'utilisation de stabilisateurs de type colloïdal est fortement recommandée[243].
L'appareillage utilisé dans les locaux des laboratoires XLIM permet de programmer l'amplitude d'oscillation de la corne métallique, la durée de chaque pulsation, la pause entre chaque pulsation et la durée totale du procédé. Un contrôleur de température peut être activé ainsi que l'arrêt du procédé si la température excède la valeur que l'on rentre. En effet, pendant l'agitation ultrasonique l'énergie se disperse dans toute la solution sous forme de chaleur. Si la température monte trop rapidement, du solvant et des nanoparticules peuvent s'évaporer, modifiant la composition de notre solution. La Figure 63 résume les différentes parties du procédé.

Figure 63 : Représentation de la sonde ultrasonique et du porte substrat réglable (à gauche), du procédé continu en réglant l'amplitude (en haut à droite), du procédé continu ou alternatif en réglant le temps, l'amplitude et le contrôle de la température (en bas à droite).

Il suffit de quelques secondes pour homogénéiser la solution. En effet, différents tests ont été menés et une agitation ultrasonique comprise entre 5 et 10 secondes suffit. Le tableau 11 montre l'effet de l'agitation ultrasonique sur les performances des cellules solaires organiques à base de WO_3 comme couche de transport de trous.

Tableau 11 : Comparaison des performances des dispositifs photovoltaïques avec et sans agitation ultrasonique du WO_3 Moyenne sur 9 cellules, l'écart-type est entre parenthèses.

Nom de la cellule	V_{co} (V)	J_{cc} (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rsérie (Ω)	Rshunt (Ω)
PEDOT:PSS	0,52 (±0,01)	9,75 (±0,50)	0,53 (±0,02)	2,70 (±0,21)	66 (±9)	3210 (±120)
WO_3 20 nm sans agit.	0,57 (±0,01)	8,23 (±0,30)	0,45 (±0,03)	2,06 (±0,16)	287 (±15)	765 (±95)
WO_3 20 nm avec agit.	0,54 (±0,01)	7,28 (±0,25)	0,64 (±0,02)	2,54 (±0,19)	60 (±8)	6859 (±210)
WO_3 40 nm sans agit.	0,52 (±0,02)	5,24 (±0,36)	0,41 (±0,04)	1,11 (±0,06)	233 (±17)	1423 (±140)
WO_3 40 nm avec agit.	0,51 (±0,01)	4,67 (±0,39)	0,56 (±0,03)	1,34 (±0,12)	77 (±11)	3451 (±214)
WO_3 55 nm sans agit.	0,49 (±0,02)	4,20 (±0,40)	0,39 (±0,02)	0,80 (±0,20)	189 (±16)	1291 (±107)
WO_3 55 nm avec agit.	0,49 (±0,02)	4,82 (±0,35)	0,41 (±0,04)	0,97 (±0,18)	162 (±10)	1266 (±129)
WO_3 70 nm sans agit.	0,11 (±0,04)	4,99 (±0,45)	0,28 (±0,05)	0,16 (±0,05)	108 (±7)	131 (±12)
WO_3 70 nm avec agit.	0,17 (±0,03)	4,40 (±0,50)	0,30 (±0,04)	0,22 (±0,04)	152 (±14)	241 (±20)

Nous remarquons que l'agitation ultrasonique a un effet bénéfique sur les performances de nos dispositifs. En effet, la plupart des paramètres est augmenté. La diminution de la résistance shunt et de la résistance série induit une diminution du facteur de forme. Du point de vue du fonctionnement du dispositif cela implique que les couches d'interfaces effectuent correctement le fonctionalité d'extraction des charges, en diminuant la résistance de contact (et donc la résistance série) et en limitant les recombinaisons, ce dernier point signifiant un meilleur équilibre des différentes charges (diminution de la résistance parallèle) De plus, les rendements augmentent avec l'agitation ultrasonique, passant de 2,06% à 2,54% pour une épaisseur de couche optimale de WO_3 de 20 nm. Cependant, la densité de courant perd 1 mA.cm^{-2} se stabilisant aux alentours de 7-8 mA.cm^{-2}. Etant donné que le facteur de forme est amélioré, une possibilité de la baisse de densité de courant pourrait provenir d'une diminution de la photogénération dans la couche active. De plus, les images AFM (Figure 64) montrent que les craquelures sont toujours présentes sur la surface de la couche d'interface, ce qui impacte la stabilité de la cellule.

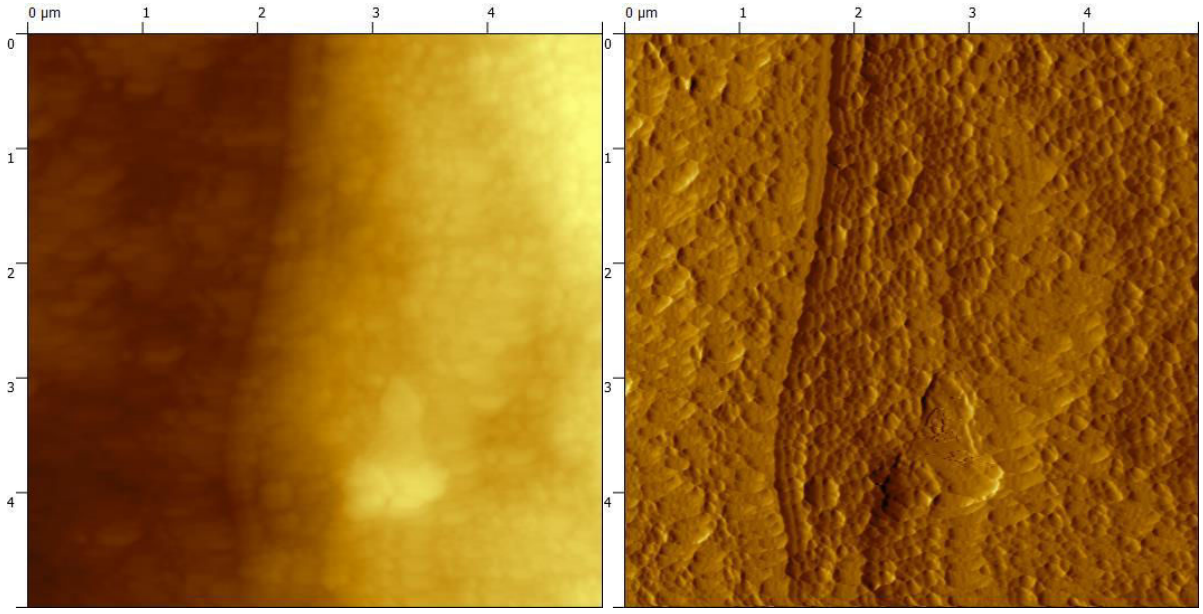


Figure 64 : Images AFM (5 x 5 µm) des couches de nanoparticules de WO_3 après agitation ultrasonique (à gauche image topographique, à droite l'amplitude)

Finalement un dernier paramètre rentre en jeu pour optimiser les performances de nos cellules : le recuit. Toutes les cellules ont subi des recuits de 110°C après le dépôt de la couche de WO_3. Comme nous l'avons évoqué précédemment, faire un recuit de la couche de transport de trous peut modifier la morphologie de la couche active et en même temps modifier l'état de surface de l'interface.

4.2. Effet du recuit

Jusqu'à présent nos dispositifs subissaient un recuit de 110°C en boîte à gants durant 10 minutes. La solution de WO_3 étant principalement composée d'isopropanol, nous avons décidé de faire des recuits « doux » à la température d'ébullition de ce dernier, à savoir 85°C. Compte tenu de l'épaisseur du substrat en verre, le temps de recuit est passé de 10 à 30 minutes pour une évaporation totale du solvant.

Les performances restent inchangées quel que soit la température de recuit de la couche d'interface mais l'état de surface est nettement amélioré comme le montre la Figure 65.

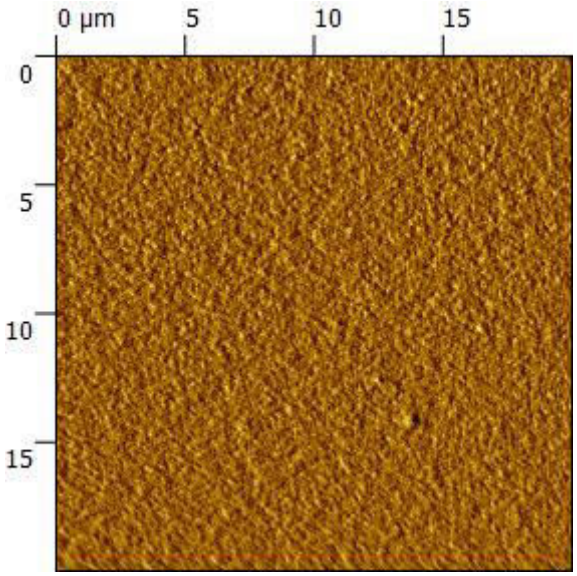


Figure 65 : Répartition de la solution de nanoparticules de WO_3 sur la couche active P3HT : PCBM après agitation ultrasonique

Ces images confirment l'influence de la température de recuit sur la couche d'interface, limitant les changements de morphologie, de la ségrégation de phases de la couche active et donc du WO_3. Contrôler la rugosité de surface des interfaces permet également de limiter la recombinaison des charges et d'augmenter le facteur de forme. Cependant la rugosité de surface est relativement élevée sans prétraitement mais diminue fortement avec l'agitation ultrasonique (tableau 12). C'est pourquoi une étude sur la dilution de notre solution a été effectuée pour tenter d'optimiser la planéité de la couche d'interface.

Tableau 12 : Rugosité de la couche d'interface de WO_3 en fonction du mode d'agitation pour un recuit « doux »

	Rugosité (nm)
sans prétraitement	30
après agitation magnétique	20
après agitation ultrasonique	10

4.3. Etude de la dilution sur les performances des dispositifs

Cette partie met en évidence la relation entre la répartition des nanoparticules sur la couche active et le volume de solvant ajouté. Ces travaux en collaboration avec deux stagiaires de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (E.N.S.I.L) complètent les études menées auparavant par Martin Schirr-Bonnans[9]. En effet, celui-ci a remarqué qu'une meilleure dispersion de nanoparticules permettait de réduire l'épaisseur de la couche d'interface et les pertes de collecte de charges aux électrodes. Cependant, la solution utilisée

actuellement a été optimisée par Avantama contrairement à la précédente. Néanmoins il est intéressant d'observer si l'effet de la dilution joue sur l'homogénéité du dépôt et sur les paramètres photovoltaïques de nos dispositifs.
Toutes les solutions ont été diluées dans de l'isopropanol, pour un total de cinq solutions : 5%, 10%, 25%, 50%, et 75% de la solution initiale à 2,5% poids massique. Malheureusement aucune dilution n'a permis d'optimiser les rendements des cellules (Figure 66).

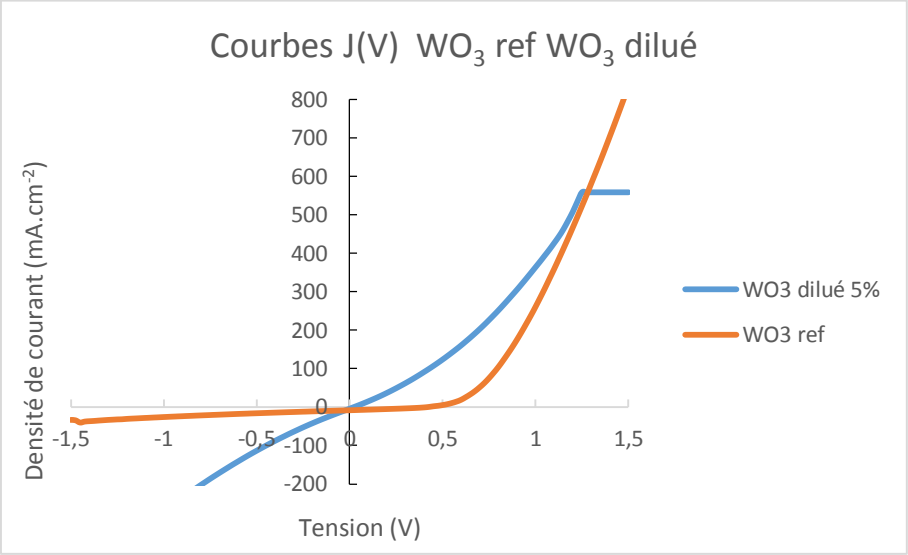


Figure 66 : Courbes J(V) des cellules à base de WO_3 avec et sans dilution

Des images AFM ont été prises pour mieux comprendre le phénomène observé, la Figure 67 montre la répartition des nanoparticules sur la couche active. On peut voir que certaines zones sont pourvues en nanoparticules de WO_3 tandis que d'autres ne le sont pas. Cela signifie que la dilution était trop importante et les nanoparticules bien trop dispersées pour former un film mince uniforme. Malheureusement le manque de temps ne nous a pas permis d'aller plus loin dans nos investigations pour étudier l'effet de la dilution à plus faible échelle (de 0,1% à 1%).

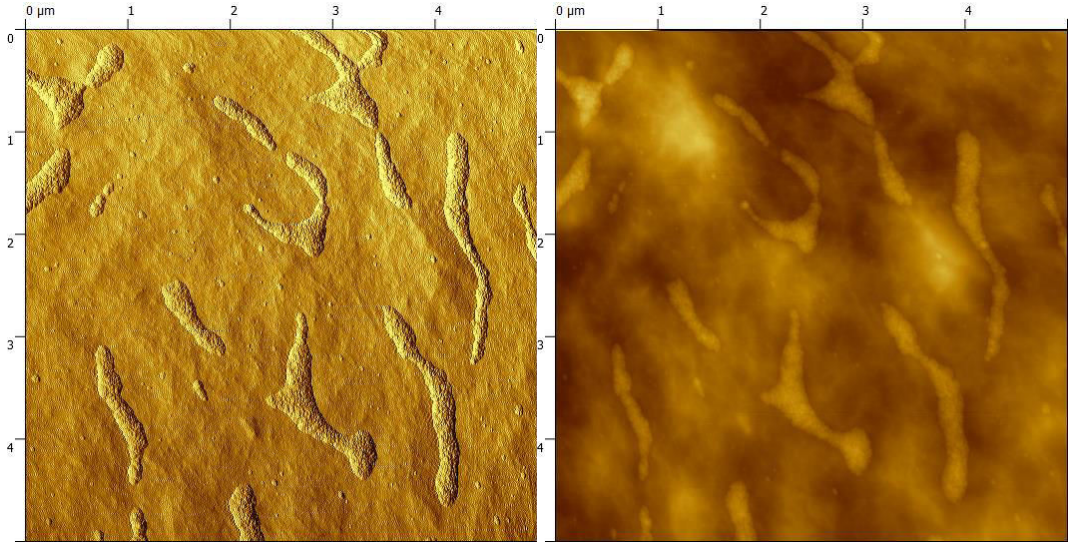


Figure 67 : Cartographies AFM de la dispersion des nanoparticules de WO_3 diluée à 5% de la solution initiale sur la couche active P3HT : PCBM

Nous avons vu que le WO_3 est un candidat sérieux au remplacement du PEDOT : PSS. Bien que les performances globales des dispositifs avec cette interface soient en-dessous des performances avec la référence, il n'en reste pas moins un substitut de qualité. De plus, le prétraitement de la solution par ultrasons améliore efficacement les propriétés photovoltaïques des cellules solaires.
Avant de discuter du transfert sur substrat plastique, nous allons nous concentrer sur un autre matériau d'interface et cette fois en tant que couche de transport d'électrons. Bien que le matériau de base utilisé par Disasolar présente les qualités requises pour être imprimé sur substrat flexible, il est intéressant de tester d'autres solutions. Plusieurs encres ont été testées dont la majeur partie ne seront pas traitées ici, le Ta_2O_5 sous forme de poudres ou en nanoparticules, et le PFN (Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9–dioctylfluorene)]) en solution préparée au laboratoire n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants et n'ont pas fait l'objet d'étude approfondie. Cependant, un matériau a attiré notre attention : l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

5. Matériau d'interface transporteur d'électrons : ZnO : Al

L'oxyde de zinc est le matériau le plus communément utilisé dans l'élaboration de cellules solaires à structure inversée de par sa grande transparence (supérieure à 85%) et ses niveaux d'énergie HOMO / LUMO adaptés aux niveaux d'énergie de l'ITO et du P3HT en tant que couche de transport d'électrons et bloquante de trous. Le dopage du ZnO s'effectue soit par la substitution d'un atome de zinc soit par l'ajout d'un élément dans la maille cristalline de l'oxyde. Ce matériau a également l'avantage d'être dopé avec différents éléments dans le but de modifier les propriétés structurales/optiques ou encore électroniques. Plusieurs formes de dopage existent et dans le cas de l'électronique organique nous pouvons citer entre autres l'oxyde de zinc dopé à l'indium (IZO)[244,245], l'oxyde de zinc dopé au gallium (GZO)[17] ou encore l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO)[246,247]. C'est ce dernier type de dopage que nous allons étudier.

5.1. Généralités

L'oxyde de zinc dopé à l'aluminium utilisé pour mes travaux provient toujours de l'entreprise Avantama. Cette dernière a mis au point une encre stable imprimable appelée N20-X jet (L.150502, num 8049, Figure 68). Bien qu'il soit fortement conseillé de l'utiliser pour l'impression, il est possible de déposer la solution par spin-coating. Le tableau 13 présente les caractéristiques de ce matériau données par Avantama.

Figure 68 : Solution d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium de Avantama

Tableau 13 : Caractéristiques de l'encre de ZnO : Al de Avantama

	ZnO : Al
Solvant	IPA / Alcools
Taille des particules (nm)	12
Travail de sortie (eV)	4,3
Concentration (% poids massique)	2,5
Viscosité (cP)	11

Pour élaborer cette solution, Avantama utilise une base d'oxyde de zinc de structure cristalline de type wurtzite pour y inclure des atomes d'aluminium. D'un point de vue général, la structure cristalline de l'oxyde de zinc est composée d'une double couche d'atomes de zinc et d'oxygène selon l'axe (001). Comme le montre la figure 20, quatre atomes d'oxygène entourent 1 atome de zinc et inversement pour former un site tétraédrique. Le dopage du ZnO par de l'aluminium peut se faire soit en position interstitielle, soit par substitution d'un atome de zinc. En effet, ce dernier positionnement peut se faire seulement si les rayons atomiques sont proches. Le rayon atomique de l'aluminium est proche de celui du zinc (125 et 135 pm respectivement contre 60 pm pour l'oxygène). Enfin, ce dopage par un élément de la colonne IIIA amène à un dopage de type n.

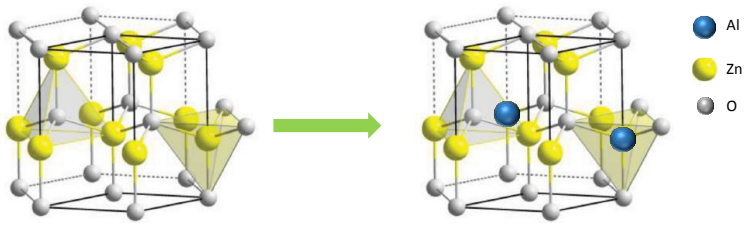


Figure 20 : Structure cristalline du ZnO de type wurtzite avec sites tétraédriques à gauche et structure cristalline du ZnO après dopage avec un atome d'aluminium à droite.

5.2. Tests sur verre

Un traitement de surface est possible avant le dépôt de la couche de transport d'électrons. En effet, plusieurs techniques permettent d'enlever les impuretés de surface et/ou de modifier le travail de sortie de l'ITO : l'UV-ozone, le plasma N_2, le plasma O_2 … Ici, l'UV-ozone sera la technique utilisée pour tous les traitements de surface que ce soit avant ou après le dépôt de la couche ETL. La décontamination des résidus organiques par l'irradiation UV et les agents chimiques par l'oxydation de l'ozone permettent de nettoyer la surface de tous contaminants. Plusieurs tests ont été réalisés pour observer l'impact du temps d'exposition des substrats à l'UV-ozone sur l'épaisseur des couches de ZnO dopé à l'aluminium. Aucune modification de l'épaisseur n'a été remarquée par spin-coating quel que soit le temps d'exposition à l'UV-ozone compris entre 1 et 20 minutes (tableau 14). De plus la rugosité n'évolue pas réellement avec le traitement de surface, passant de 14 nm à 10 nm.

Tableau 14 : Epaisseur de ZnO dopé aluminium déposée par spin-coating avec et sans traitement de surface par UV-ozone

	Epaisseur (nm)				
Procédé spin-coating (vitesse tpm / accélération tpm / seconde)	sans UV-O_3	1 min UV-O_3	5 min UV-O_3	10 min UV-O_3	20 min UV-O_3
1000/500/30	50	50	48	49	50
3000/1500/30	30	30	30	30	30
5000/2500/30	18	20	18	19	20

Des tests ont été réalisés et comparés avec la couche de référence de ZnO dont les résultats sont présentés Figure 69. Ils montrent clairement la nécessité d'avoir des couches très minces d'oxyde de ZnO : Al pour atteindre des performances sensiblement identiques au ZnO. En effet, pour des couches supérieures à 20 nm les rendements diminuent fortement. Dans le cas du ZnO sous forme de nanoparticules, un prétraitement de surface à l'UV-ozone a permis d'optimiser les performances des dispositifs, ce qui n'est pas le cas avec le ZnO : Al. Ici l'UV-ozone n'a aucune incidence sur les paramètres photovoltaïques des cellules. L'allure des courbes avec et sans temps d'exposition à l'UV-ozone (10 minutes) et le tableau 15 montrent bien qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer un prétraitement de surface pour ce type d'encre semi-conductrice.

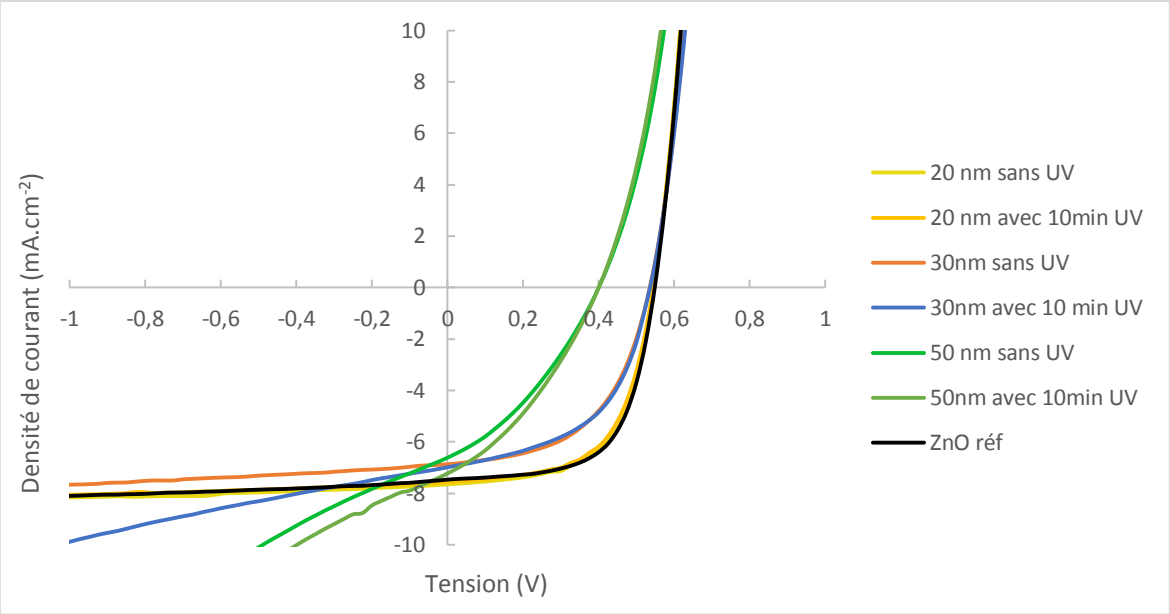


Figure 69 : Courbes J(V) des cellules solaires à base de ZnO : Al et comparaison avec le ZnO de référence (20 nm d'épaisseur)

Tableau 15 : Performances des cellules solaires à base de ZnO : Al avec et sans traitement à l'UV-ozone et comparaison avec la référence ZnO. Moyenne réalisée sur 9 cellules, l'écart-type entre parenthèses.

	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rserie (Ohms)	Rshunt (Ohms)
ZnO réf	0,54 (±0,02)	7,48 (±0,13)	0,64 (±0,02)	2,58 (±0,12)	52 (±4)	5567 (±206)
20nm ZnO : Al sans UV	0,54 (±0,01)	7,63 (±0,11)	0,62 (±0,02)	2,51 (±0,16)	53 (±6)	5717 (±268)
20nm ZnO : Al avec 10min UV	0,53 (±0,01)	7,55 (±0,14)	0,62 (±0,01)	2,48 (±0,14)	52 (±5)	5655 (±246)
30nm ZnO : Al sans UV	0,52 (±0,01)	6,84 (±0,15)	0,54 (±0,02)	1,94 (±0,21)	87 (±8)	3876 (±291)
30nm ZnO : Al avec 10min UV	0,52 (±0,02)	6,97 (±0,19)	0,53 (±0,03)	1,94 (±0,26)	86 (±9)	2042 (±207)
50nm ZnO : Al sans UV	0,39 (±0,03)	6,48 (±0,27)	0,36 (±0,05)	0,91 (±0,18)	169 (±11)	729 (±104)
50nm ZnO : Al avec 10min UV	0,39 (±0,04)	6,55 (±0,21)	0,36 (±0,06)	0,92 (±0,22)	171 (±13)	737 (±112)

Nous pouvons constater que l'interface à base de ZnO : Al n'engendre pas de pertes supplémentaires dans la mesure où l'épaisseur de la couche d'interface est relativement faible. Bien que les performances soient sensiblement moins bonnes qu'avec le ZnO, il est intéressant de regarder de plus près le combiné ZnO : Al / WO_3 car tout comme le ZnO : Al, le WO_3 n'engendre pas de pertes supplémentaires.

5.3 Tests des cellules avec le combiné ZnO : Al et WO_3

Le but ici est de tester et de comparer les performances entre les cellules de référence et les cellules avec les encres de substitution. En reprenant les précédents résultats, l'épaisseur des couches d'interfaces ainsi que l'architecture du dispositif sont représentés Figure 70 :

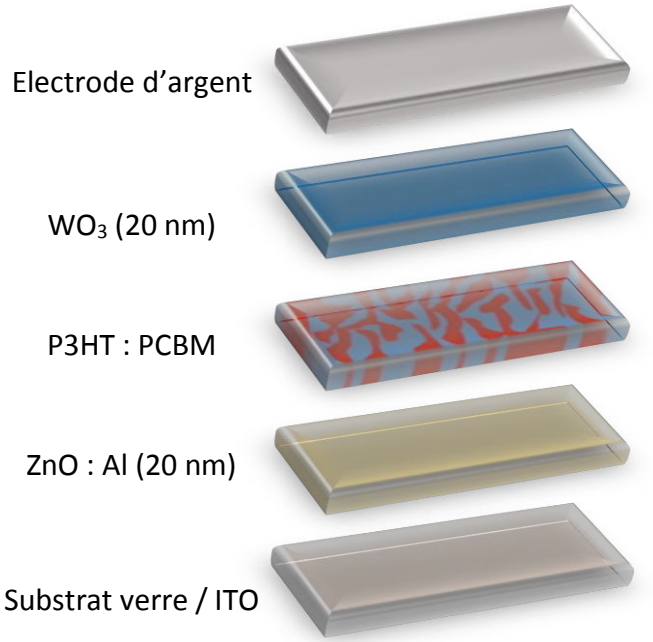


Figure 70 : Architecture des cellules solaires avec les épaisseurs optimisées du WO_3 et du ZnO : Al

Ce dernier plan d'expérience permet de valider l'efficacité simultanée des deux couches d'interfaces tout en se situant par rapport aux dispositifs de référence. Au final, ce sont deux lots de 9 cellules qui ont été élaborés et caractérisés.

La combinaison des deux interfaces montre que les performances des dispositifs sont tout à fait convenables. Cependant la densité de courant est nettement plus faible dans le cas où le WO_3 est la couche de transport de trous. Cela s'explique par la faible conductivité comparé au PEDOT : PSS. De plus, le PEDOT : PSS utilisé est issu d'un nouveau lot, d'où une conductivité supérieure à celle obtenue lors de la comparaison des deux ZnO précédemment. Nous remarquons qu'au-delà de la densité de courant (9,15 $mA.cm^{-2}$ pour la référence contre 7,28 $mA.cm^{-2}$ pour les nouvelles interfaces), les dispositifs composés de couches de nanoparticules de ZnO : Al comme couche de transport d'électrons et de WO_3 comme couche de transport de trous présentent des caractéristiques photovoltaïques équivalentes aux cellules de références (V_{co}, résistance série) avec toutefois un facteur de forme qui dépasse les 0,64 contre 0,54 pour la référence, soit un gain de 15%. L'ensemble des caractéristiques de chaque architecture est regroupé dans le tableau 16.

Tableau 16 : Comparatif des performances des dispositifs selon les interfaces utilisées, référence avec comme ETL = ZnO et HTL = PEDOT : PSS et le combiné avec comme ETL = ZnO : Al et HTL = WO_3. Moyenne réalisée sur 9 échantillons, entre parenthèses l'écart-type

	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rserie (Ohms)	Rshunt (Ohms)
Ref	0,54 (±0,01)	9,15 (±0,21)	0,54 (±0,03)	2,67 (±0,09)	63 (±4)	2974 (±187)
Combiné	0,54 (±0,01)	7,28 (±0,26)	0,64 (±0,04)	2,54 (±0,13)	60 (±3)	6859 (±234)

Cette première étape validée il est important de passer sur un autre type de substrat qui sera le seul utilisé à partir de maintenant, il s'agit du polyéthylène téréphtalate ou PET. Plusieurs types de PET ont été testés par Disasolar. Martin Schirr-Bonnans a notamment consacré une partie de sa thèse à comparer certains d'entre eux[9]. Celui qui a été retenu est du PET/ITO de la société VisionTek. Nous allons voir à présent les résultats avec ce substrat pour des dimensions de cellules qui vont de 12 x 12 mm (même dimensions que les substrats en verre) à 25 x 17 mm.

6. Essais sur substrats plastiques

6.1. Substrat 12 x 12 mm

Afin d'obtenir des substrats en PET de la même dimension que ceux en verre il faut passer par une étape de photolithographie. Cette étape se fait sur des plaques de PET/ITO de 5 x 5 cm découpées au massicot par la société DisaTechnology sur lesquelles vont être gravées le motif correspondant à celui utilisé pour les cellules 12 x 12 mm. Compte tenu de la dimension de la plaque, 1 mm autour du motif n'est pas gravé pour faciliter la découpe sur les bords. En tout c'est donc 9 cellules qui sont lithographiées par plaque de PET / ITO comme le montre la figure 71. La découpe de la plaque en cellules se fait par ciseaux, la technique au scalpel a été testée mais trop contraignante comparée aux ciseaux.

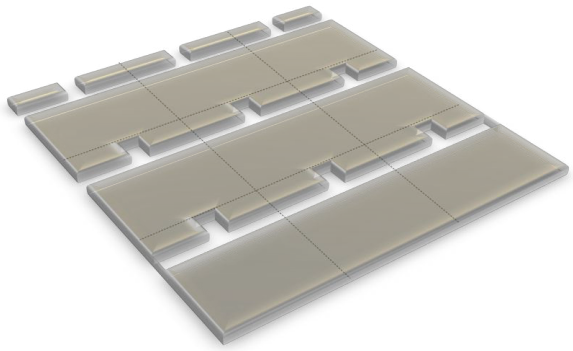


Figure 71 : Design d'une plaque de 5 x 5 cm PET/ITO après photolithographie. Les pointillés montrent la zone de découpe pour obtenir 9 cellules 12 x 12 cm.

Le dépôt des encres se fait exactement de la même façon sur plastique que sur verre, à savoir par spin-coating. Nous avons pu constater que les épaisseurs obtenues sont en tous points identiques à celles obtenues sur verre (tableau 17). A partir de ce constat, des dispositifs optimisés ont été rapidement élaborés en se basant sur les résultats précédemment obtenus sur substrat verre.

Tableau 17 : Mesure des épaisseurs des interfaces sur substrat verre en fonction des paramètres de spin-coating, la valeur entre parenthèses représente les épaisseurs obtenues sur substrat plastique.

	vitesse/accélération/ seconde	sans UV-O_3	1 min UV-O_3	5 min UV-O_3	10 min UV-O_3	20 min UV-O_3
ZnO : Al	1000/500/30	50 (48)	50 (47)	48 (47)	49 (47)	50 (46)
	3000/1500/30	30 (31)	30 (32)	30 (30)	30 (28)	30 (29)
	5000/2500/30	18 (17)	20 (19)	18 (18)	19 (20)	20 (19)
WO_3	1000/500/30	70 (68)	-	-	-	-
	2000/1000/30	55 (50)	-	-	-	-
	3000/1500/30	40 (38)	-	-	-	-
	4000/2000/30	20 (19)	-	-	-	-
	5000/2500/30	20 (20)	-	-	-	-

Les mêmes étapes ont été appliquées dans l'élaboration des cellules pour comparer les différentes interfaces. Les températures de recuit des interfaces sont de 100°C pour un temps de recuit de 10 minutes. Nous pouvons remarquer (tableau 15) que les performances sont inférieures sur substrat PET en comparaison avec un substrat de verre (voir Tableau 13). Cette différence peut s'expliquer par la résistance intrinsèque de l'ITO sur ces différents substrats puisque le PET / ITO a une résistance carrée de 14-15 Ω.sq tandis que le verre / ITO est à 7 Ω.sq. La comparaison entre les valeurs de résistance série des dispositifs dans les tableaux 16 et 18 semblent vérifier cette hypothèse. La figure 72 montre l'allure des courbes J(V) des cellules solaires sur substrat plastique. Une fois encore les dispositifs avec le PEDOT : PSS ont une meilleure densité de courant avec 7,35 $mA.cm^{-2}$ contre 6,44 $mA.cm^{-2}$. Toutefois les autres paramètres photovoltaïques sont équivalents pour les deux types de cellules ce qui est très encourageant pour la suite des expériences. Le tableau 15 résume les différents paramètres photovoltaïques des deux types de structure des cellules.

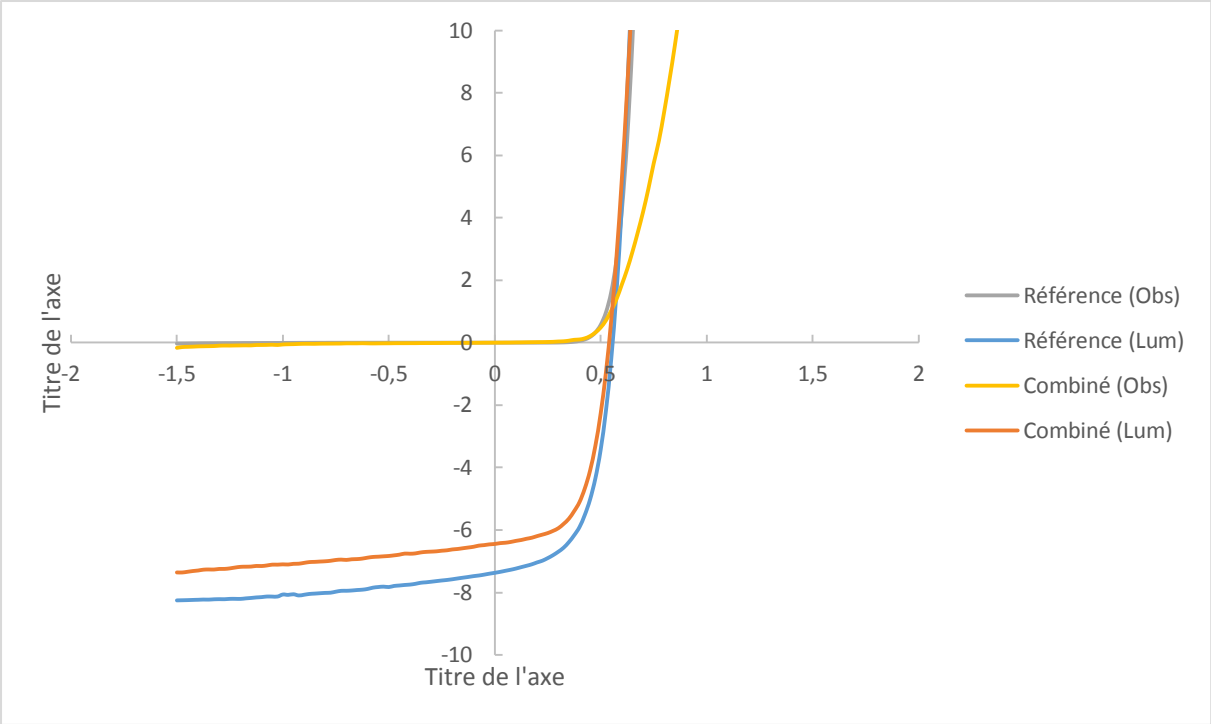


Figure 72 : Courbes J(V) des cellules solaires de référence (ZnO et PEDOT :PSS) et avec la combinaison des nouvelles interfaces sur substrat plastique à l'obscurité et sous éclairement.

Tableau 18 : Récapitulatif des performances des cellules solaires sur substrat plastique, valeurs moyennes réalisées à partir de 9 cellules, valeur maximale entre parenthèses

	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rserie (Ohms)	Rshunt (Ohms)
Ref	0,54 (0,55)	7,35 (8,20)	0,59 (0,59)	2,36 (2,47)	69 (61)	5421 (5987)
Combiné	0,53 (0,54)	6,44 (7,01)	0,60 (0,65)	2,04 (2,32)	74 (62)	5716 (6012)

A présent nous allons nous concentrer sur la dernière étape avant l'impression des couches sur substrat plastique en augmentant la taille des cellules et donc la taille de la surface active à caractériser.

6.2. Substrat plastique 25 x 17 mm

Dans le but de commercialiser des modules photovoltaïques organiques tout imprimé, la société Disasolar souhaitait poursuivre ses recherches en élaborant des modules de plus grande dimension. A partir des plaques de PET / ITO 5 x 5 cm, des modules multibandes peuvent être fabriqués comme le montre la figure 73. Avant d'arriver à ce résultat, des cellules 25 x 17 mm ont été élaborées, soit l'équivalent de 6 cellules par plaque de 5 x 5 cm. Dans le cadre de ma thèse, il s'agissait de maintenir les performances obtenues précédemment avant de pouvoir les tester en impression avec la même configuration. Au-delà du bon fonctionnement des nouveaux matériaux d'interface, c'est également la possibilité (et la faisabilité) d'imprimer sur de plus grandes surfaces ces couches de nanoparticules d'oxydes

métalliques. A moyen terme, l'objectif était de pouvoir imprimer des modules trois bandes sur les substrats 5 x 5 cm puis de passer à une échelle supérieure (upscaling process) pour atteindre des modules de 10 x 10 cm multibandes (10 ou 20 bandes par module).

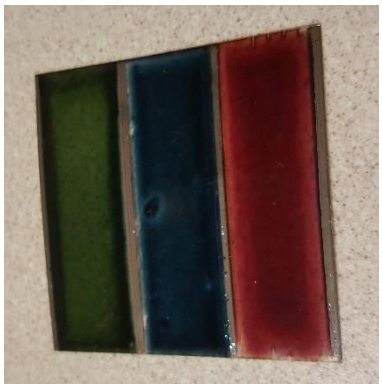


Figure 73 : Module polychrome non fonctionnel, les couleurs différentes sont dues au polymère donneur de la couche active

Les ingénieurs de Disasolar ont déjà pu travailler sur les modules 10 x 10 cm mais les performances obtenues n'étaient pas encore optimisées. De plus, l'arrêt des activités de l'entreprise n'ont pas permis de tester les interfaces sur de telles surfaces. A présent nous allons discuter de la préparation des plaques de PET / ITO ainsi que le dépôt des contacts qui serviront à faire les mesures de courant-tension afin d'obtenir les courbes J(V).

6.2.1. Technique d'élaboration des plaques de PET / ITO 5 x 5 cm

La méthode de façonnage de l'ITO reste la même que précédemment, au départ une solution d'acide chlorhydrique à 30% est employée pour graver l'oxyde transparent conducteur aux endroits voulus. Contrairement aux cellules 12 x 12 mm, les zones à graver sont des bandes d'environ 2 mm de large pour 5 cm de long. Après la gravure, les plaques sont plongées dans des solutions successives d'acétone, d'éthanol puis d'isopropanol dans un bain ultrasons pendant 10 minutes chacun.

Afin d'optimiser les essais, l'atelier de l'université de Limoges a conçu un masque pour la reprise de contacts. Cette fois ce n'est pas du Cr-Au qui est utilisé mais tout simplement de l'argent, le même que celui qui est utilisé pour l'électrode supérieure. Tout comme les cellules 12 x 12 mm, les reprises de contact doivent être nettoyées après chaque dépôt d'une couche pour ne pas créer de court-circuits dans le dispositif. La figure 74 montre les différentes étapes effectuées.

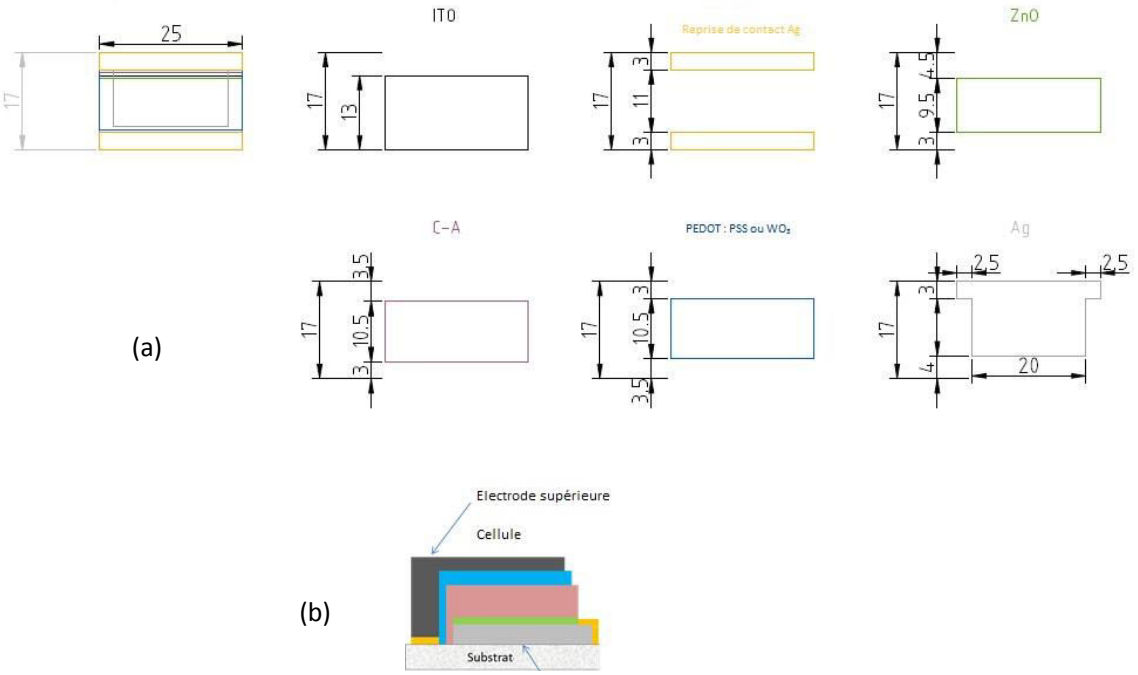


Figure 74 : Vue schématique d'une cellule 25 x 17 mm avec les différentes couches déposées, (a) vue de dessus, (b) vue de profil

6.2.2. Optimisation du dépôt des couches d'interfaces

La principale difficulté est d'obtenir des épaisseurs de couches identiques à celles des cellules 12 x 12 mm. Pour chaque matériau il faut reparamétrer le procédé de dépôt. Pour les matériaux de référence, à savoir le ZnO, le P3HT : PCBM et le PEDOT : PSS, les procédés ont été optimisés par les ingénieurs et doctorants de Disasolar. Ils ont remarqué que deux étapes successives étaient nécessaires avec des paramètres différents : la première étape consiste à répartir de façon uniforme la couche de matériau tandis que la deuxième plus rapide permet d'évacuer le solvant résiduel du substrat. Cette méthode a également été employée pour les nouvelles couches d'interfaces. De cette façon, une meilleure répartition de la couche a été observée. Une plaque métallique munie d'un double adhésif est utilisée pour éviter que le substrat subisse des déformations dues au vide créé durant le procédé de centrifugation (figure 75).

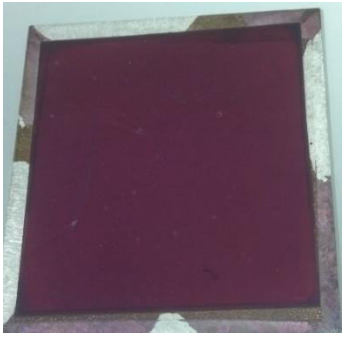


Figure 75 : Plaque PET/ITO/ZnO/Couche active/WO_3 munie d'un support métallique

Le tableau 19 résume les paramètres de dépôt utilisés en fonction des épaisseurs de couches optimales.

Tableau 19 : Procédé standard de dépôt des couches sur substrat plastique 5 x 5 cm

	Pré-process	Paramètres de dépôt		T (°C)	Temps recuit (min)	Epaisseur (nm)
ZnO	10 min UV-O_3	Etape 1 : t=10s, v=700tpm, acc.=500tmp/s	Etape 2 : t=50s, v=1800tpm, acc.500tpm/s	110	10	25
ZnO : Al	10 min UV-O_3	Etape 1 : t=15s, v=1500tpm, acc.=500tmp/s	Etape 2 : t=30s, v=2500tpm, acc.500tpm/s	100	10	25
P3HT	-	Etape 1 : t=10s, v=500tpm, acc.=300tmp/s	Etape 2 : t=50s, v=850tpm, acc.=300tpm/s	120	10	200
PEDOT : PSS	-	Etape 1 : t=23s, v=1500tpm, acc.=240tpm/s	Etape 2 : t=25s, v=3000tpm, acc.=300tpm/s	120	10	75
WO_3	-	Etape 1 : t=10s, v=1000tpm, acc.=500tpm	Etape 2 : t=30s, v=3000tpm, acc.=1000tpm	100	10	20

Les épaisseurs des couches optimisées, il reste à évaporer l'argent. En boîte à gants, les substrats sont retirés délicatement du support métallique et on vérifie qu'il n'y a pas de trace d'adhésif. Dans le cas échéant un nettoyage minutieux est nécessaire à l'isopropanol. Puis une découpe de la plaque en 6 cellules est effectuée à l'aide de ciseaux.

Contrairement aux cellules 12 x 12 mm, il n'existe pas de boitier de mesure avec prise de contacts de test spécifique pour des substrats au-delà de cette dimension. Une paire de pinces crocodile est donc utilisée sur chaque reprise de contact pour assurer la meilleure récolte de charges possible. La figure 76 présente les courbes J(V) en fonction de la structure des dispositifs et le tableau 20 les valeurs moyennes des différents paramètres photovoltaïques selon le type de structure.

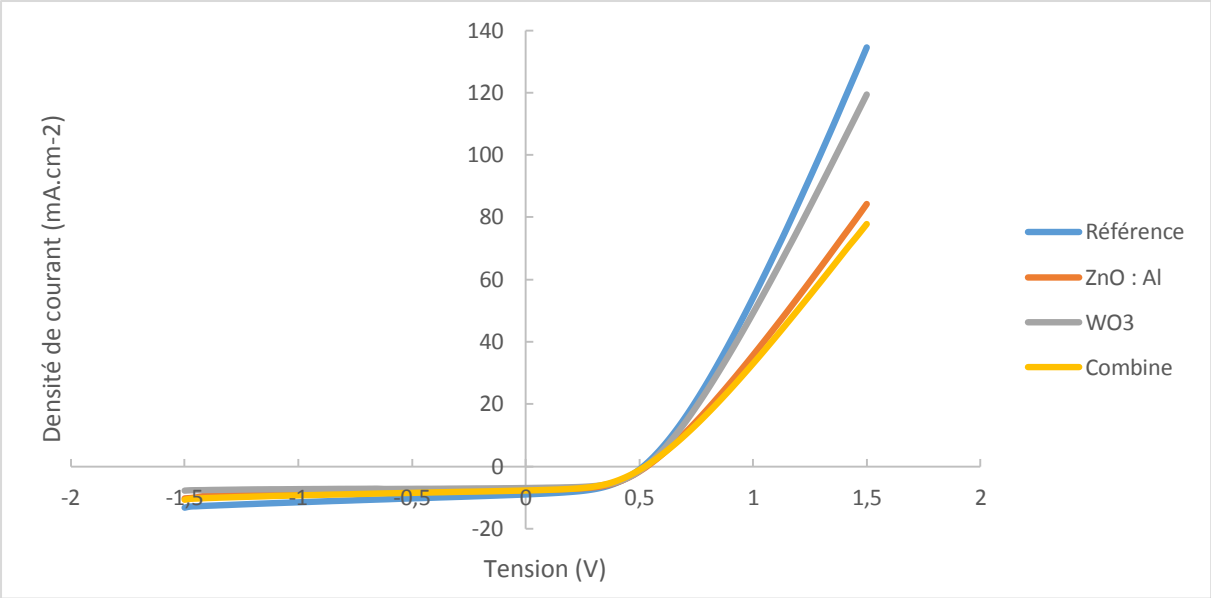


Figure 76 : Courbes sous illumination des dispositifs 25x17 mm en fonction des différentes interfaces utilisées

Tableau 20 : Performances moyennes des dispositifs selon le type d'interface utilisé. La surface active moyenne est de 1,8 cm². Moyennes réalisées sur 6 échantillons de chaque structure.

	Vco (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rserie (Ohms)	Rshunt (Ohms)
Ref	0,51	8,98	0,50	2,29	11	214
ZnO Al	0,52	7,41	0,56	2,16	14	390
WO_3	0,52	6,94	0,57	2,07	12	721
Combine	0,52	7,72	0,50	2,02	15	349

Nous remarquons que pour des tailles de cellules plus importantes les paramètres photovoltaïques diminuent. Ce phénomène est principalement dû à l'augmentation des défauts de surface liée à la technique de dépôt des matériaux et à l'augmentation de la surface des dispositifs. Cependant, nous observons que les performances mesurées sont relativement proches bien que la référence soit légèrement supérieure (notamment avec une densité de courant aux alentours de 9 mA.cm^{-2}).

Les échantillons avec une seule interface modifiée présentent un bon facteur de forme (0,56 et 0,57 pour le ZnO : Al et le WO_3 respectivement) mais une densité de courant un peu faible, surtout dans le cas du WO_3 avec un Jcc inférieur à 7 mA.cm^{-2}.

En ce qui concerne la structure qui combine les deux nouvelles interfaces nous retrouvons un bon Jcc mais un facteur de forme réduit à 0,50 d'où des performances de l'ordre de 2%. L'explication peut venir de l'inhomogénéité des surfaces (en particulier le WO_3), une morphologie inégale créée des défauts et réduit le facteur de forme. Des mesures de rugosité par AFM ont été effectuées sur chaque type de structure des cellules et sont regroupées dans le tableau 21.

Tableau 21 : Rugosité de la surface mesurée sur la couche HTL

	Rugosité (nm)
Référence	15
ZnO : Al	10
WO_3	13
Combiné	18

Les différents tests ont montré la bonne tenue des nouvelles interfaces étudiées à la fois en tant que couche de transport d'électrons (ZnO : Al) et en tant que couche de transport de trous (WO_3). Ces solutions de nanoparticules à base d'oxydes sont des matériaux de substitution potentiels aux matériaux « classiques » utilisés dans l'OPV.

7. Tests de vieillissement des dispositifs

7.1. Protocoles ISOS

La stabilité des cellules solaires organiques est un enjeu majeur pour la production à grande échelle de ces dispositifs. Plusieurs groupes scientifiques se sont réunis pour discuter des techniques et moyens mis en jeu pour optimiser ce paramètre. Différentes sessions se sont déroulées respectivement à Denver (USA) en 2008, puis à Amsterdam (Pays-Bas) en 2009 et enfin une autre à Roskilde (Danemark) en 2010. Ces réunions de groupe intitulées International Summit on OPV stability (ISOS) ont permis de mettre en évidence la difficulté à comparer le vieillissement des cellules organiques entre laboratoires. C'est pourquoi depuis 2011 des protocoles de tests ont été mis en place dans le but de suivre une procédure de caractérisation stricte prenant en compte différents paramètres.
Trois types de tests ont vu le jour dépendant chacun d'eux de l'équipement disponible dans les laboratoires et des conditions ambiantes :

- Niveau 1 (basique) : Procédure nécessitant peu d'équipements et peu de capteurs (hormis ceux de la boîte à gants pour le taux d'oxygène et d'eau). Pas de contrôle en température ni d'humidité. Les dispositifs sont mesurés à température ambiante (considérées entre 23 et 27°C).

- Niveau 2 (Intermédiaire) : Conditions en températures et en humidité requises et fixées. La température doit être comprise entre 65 et 85°C. Le taux relatif d'humidité ne doit pas excéder les 50% sauf pour les mesures sous obscurité où le taux d'humidité peut atteindre 85%.

- Niveau 3 (Avancé) : Les conditions de caractérisation des cellules sont standardisées et réalisées dans des laboratoires certifiés. Sont pris en compte notamment le contrôle de la rampe de température aux conditions extrêmes (-40°C à 90°C), la caractérisation

électrique en tension directe et indirecte, le nombre de cycles thermiques par jour - par semaine etc.

Les principaux types de tests sont au nombre de 5 avec la caractérisation sous obscurité (Dark ou D), à l'extérieur (Outdoor ou O), en laboratoire (Laboratory ou L), sous cyclage thermique (Thermal cycling ou T) et en cyclage thermique et sous contrôle d'humidité (Solar-thermal-humidity Cycling ou LT). Chaque type de test de vieillissement est référencé sous la forme ISOS - X - Y où X représente le type de test effectué et Y le niveau de caractérisation. A titre d'exemple au cours de ma thèse les tests ont été réalisés en conditions de laboratoire classique à savoir ISOS - L - 1.
La publication inter-laboratoire de Reese et al.[248] donne des informations complémentaires sur les différents paramètres ajustables et les niveaux de tests de caractérisation.

Les tests dans le laboratoire XLIM ont été réalisés en trois étapes :

- Sans encapsulation
- Avec encapsulation verre sur l'électrode supérieure
- Avec une double encapsulation verre (côté substrat et côté électrode supérieure)

Le but ici est d'étudier le comportement de nos dispositifs à court et moyen terme, l'équipement du simulateur solaire ayant une forte demande dans les locaux il n'était pas possible de procéder à des tests dépassant la dizaine d'heures. Toutes les mesures ont été effectuées sur des cellules à base de PET.

7.1.1. Encapsulation des dispositifs

Les cellules solaires organiques sont très sensibles à l'oxygène et à l'eau. Mesurer de tels dispositifs sans les encapsuler revient à les dégrader très rapidement. Il est donc nécessaire d'ajouter un encapsulant afin de maintenir au mieux les rendements de nos cellules.

Pour cela nous avons utilisé des rubans adhésifs en argent pour la reprise des contacts, des lamelles en verre de 0,9 mm d'épaisseur pour l'encapsulation, et une résine époxy pour l'encapsulation de dispositifs OLEDs et/ou photovoltaïques conçue par l'entreprise Ossila. Cette dernière permet de fixer les lamelles en verre en se réticulant sous l'effet de la température. Au bout de quelques secondes sous le simulateur solaire la résine est complètement sèche (figure 77).
Les lamelles sont parfaitement fixées et les dispositifs peuvent être caractérisés. Le principal inconvénient de cette méthode est la perte de la flexibilité mais le but ici est d'identifier une technique permettant de limiter la dégradation de nos dispositifs.

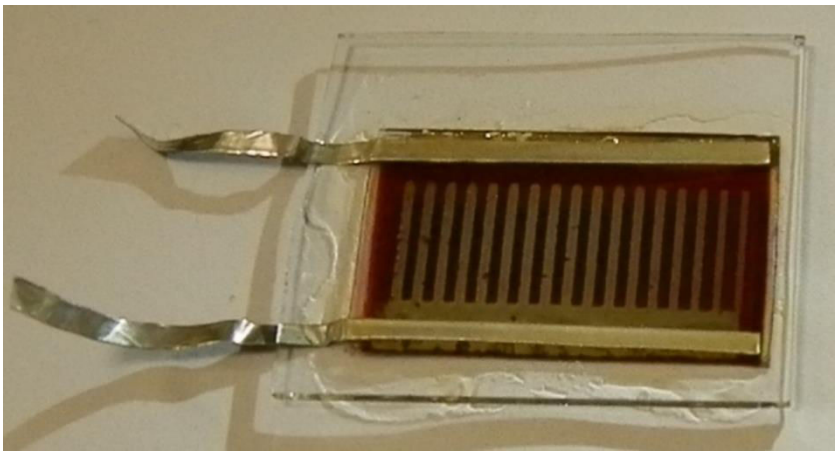


Figure 77 : Image d'une cellule solaire 25 x 17 mm avec encapsulation en verre côté électrode supérieure

7.1.2. Mise en place du protocole de caractérisation

Du point de vue du stockage, tous les dispositifs ont été stockés à l'obscurité dans une armoire et protégés par un film d'aluminium. Le but est d'avoir une idée des baisses de performances au cours du temps, de valider la substitution des matériaux de référence par l'oxyde de zinc dopé et l'oxyde de tungstène et de pouvoir les utiliser pour une ligne pilote.

Du point de vue de la stabilité, nous mesurons initialement les performances des dispositifs à l'air qui vont correspondre aux valeurs à t0 (normalisé à 1 pour les comparaisons entre les différentes structures). Puis nous effectuons un cyclage de 12 heures avec des mesures et les courbes I(V) prises toutes les 5 minutes et notons la valeur des performances à la fin de ce cyclage (t1). Enfin, nous reprenons la même procédure 1 semaine plus tard (t2 et t3) et deux semaines plus tard (t4 et t5). Durant tout le cyclage la cellule reste polarisée.
La figure 78 résume les différentes étapes de caractérisation de nos cellules.
Au final nous comparons les performances entre les valeurs t0 et t5 et le pourcentage de dégradation entre ces deux intervalles.

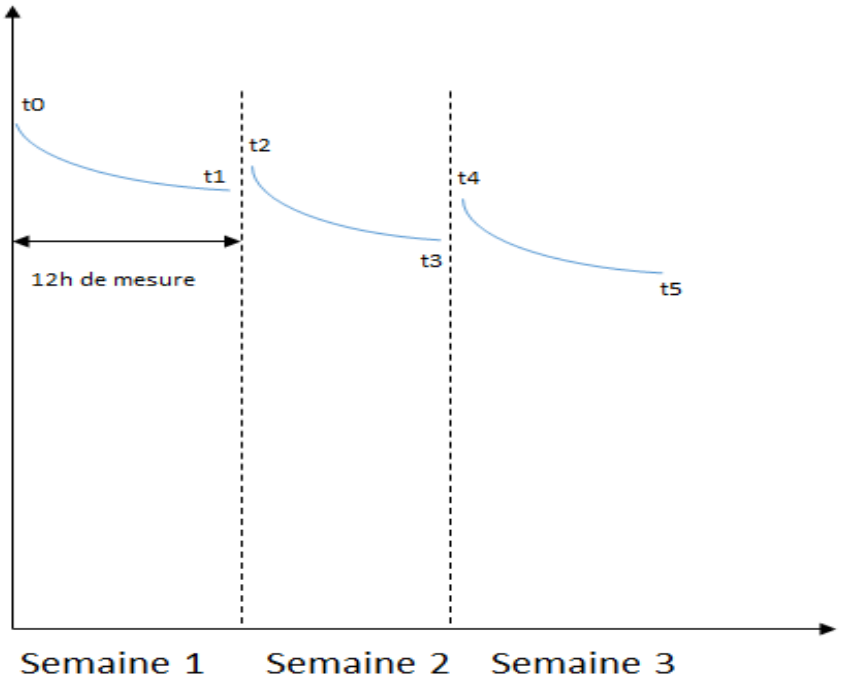


Figure 78 : Exemple de courbes de vieillissement obtenues en fonction du temps et les différents points de mesure

7.2. Vieillissement des cellules

7.2.1. Sans encapsulation

Les 4 architectures étudiées ont tout d'abord été caractérisées à l'air sans encapsulation pour évaluer la vitesse de dégradation. La figure 79 montre l'importance de protéger les dispositifs de l'air ambiant. Aucune des quatre configurations ne maintient des performances au-dessus de 20% de la valeur initiale après seulement deux heures de caractérisation. Il est donc vital de trouver une solution pour conserver les performances photovoltaïques des cellules.

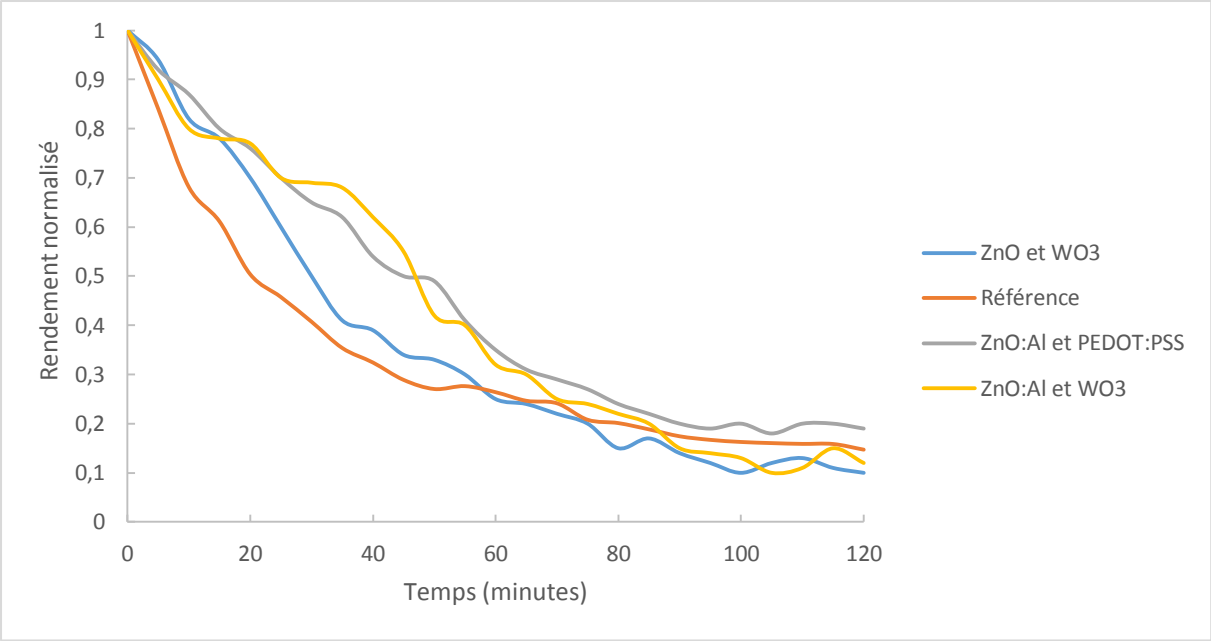


Figure 79 : Performances normalisées des 4 architectures étudiées sous air

7.2.2. Encapsulation sur l'électrode supérieure

La première étape consiste à évaluer la qualité de l'encapsulation sur l'électrode supérieure. En reprenant la méthode de caractérisation expliquée précédemment, nous avons pu voir que les performances des cellules solaires organiques se maintenaient à un niveau tout à fait convenable. En effet, les performances finales conservent plus de 70% des valeurs initiales à la 3^{e} semaine de caractérisation (figure 80) quel que soit le matériau utilisé comme couche d'interface. La stabilité des dispositifs avec comme couche de transport de trous le WO_3 est sensiblement supérieure à la référence en PEDOT : PSS (79% contre 75% respectivement). Mais la meilleure stabilité obtenue est avec le ZnO : Al qui permet de conserver des performances proche de 90% par rapport aux performances initiales. Bien que les essais avec le ZnO : Al n'ont pu aller plus loin, ce matériau est un sérieux candidat dans l'optimisation des cellules solaires organiques.

Enfin, la combinaison des deux couches de transport ZnO dopé et WO_3 augmentent de façon significative la stabilité des cellules solaires organiques, maintenant les performances à 80% de la valeur initiale.

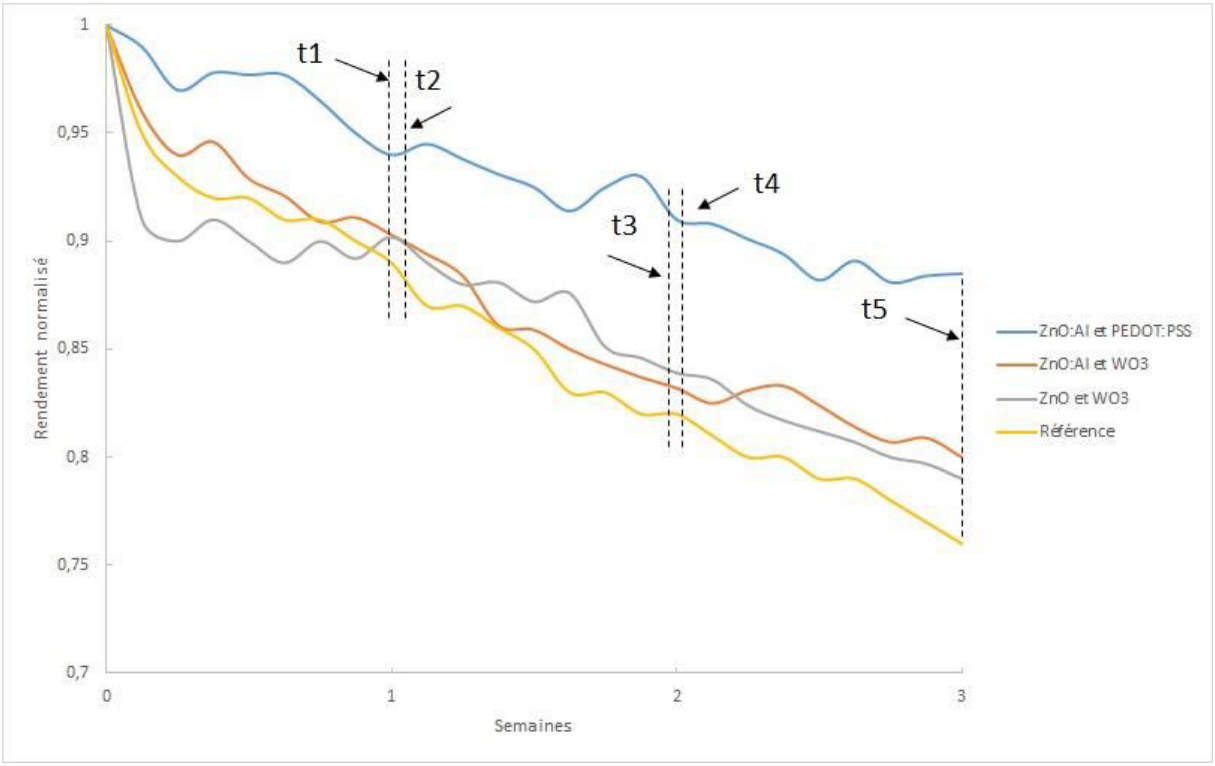


Figure 80 : Stabilité des cellules solaires organiques avec encapsulation côté électrode supérieure

Bien que ces résultats soient très encourageants, nous remarquons que la dégradation de nos dispositifs est continue, sans plateau de stabilisation des performances. Au-delà de la dégradation intrinsèque des matériaux, une contamination du côté du substrat par l'environnement ambiant est possible. C'est pourquoi il a été décidé d'encapsuler dans un deuxième temps la face arrière de nos dispositifs.

7.2.3. Double encapsulation

Cette seconde étape complète la précédente et de nouvelles caractérisations ont été effectuées avec d'autres dispositifs. Nous voyons clairement que l'encapsulation face avant et face arrière joue un rôle bénéfique dans le maintien des performances de nos cellules solaires organiques. A noter que la plupart de la dégradation des dispositifs se fait très rapidement dans les premières heures de caractérisation pour ensuite se stabiliser. Les différentes architectures maintiennent leur performance à plus de 80% de la valeur initiale contre 70% pour les dispositifs encapsulés côté électrode supérieure. Les cellules les plus stables ont été réalisées encore une fois avec le ZnO dopé, permettant de conserver des performances de près de 91% par rapport à la mesure initiale (figure 81).

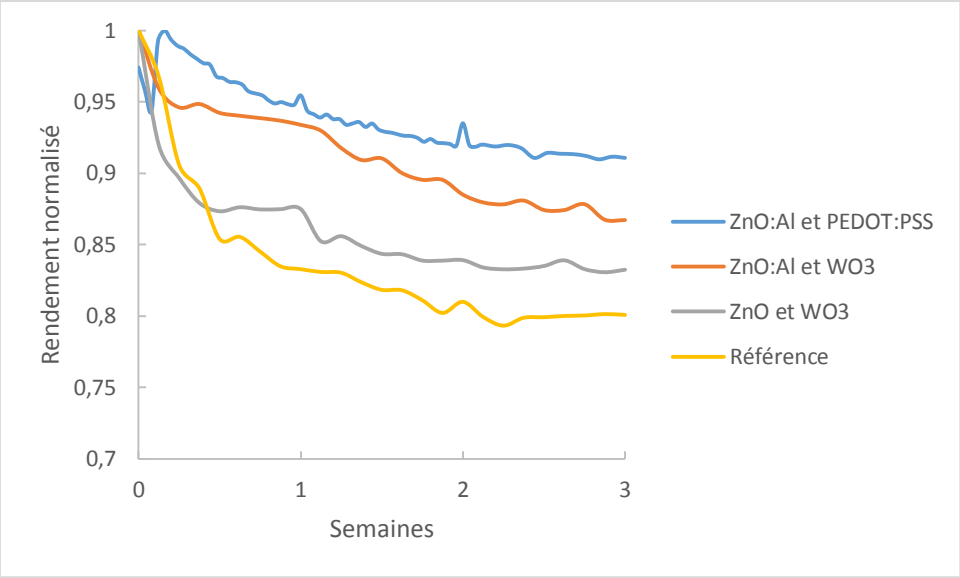


Figure 81 : Stabilité des cellules solaires organiques des différentes architectures étudiées avec une double encapsulation

Les valeurs normalisées des performances en fonction du temps ont été regroupées dans le tableau 22. Ces premiers résultats montrent l'intérêt de protéger les cellules solaires organiques à l'aide d'une double encapsulation.

Tableau 22 : Dégradation des différentes architectures entre la première et la dernière mesure.

	t0 (%)	t5 (%)	% de dégradation finale
Référence	1	80	20
ZnO:Al / PEDOT:PSS	1	91	9
ZnO:Al / WO_3	1	87	13
ZnO / WO_3	1	83	17

Finalement nous pouvons voir que les cellules solaires organiques insérant les nouveaux matériaux d'interface présentent une meilleure stabilité que celles fabriquées avec les matériaux de référence. Nous pouvons également remarquer que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium réduit de façon significative la dégradation des dispositifs comparé à l'oxyde de zinc seul quel que soit le matériau d'interface utilisé comme couche de transport de trous. En règle générale la dégradation des différentes architectures n'excède pas 20% de la valeur initiale. Des caractérisations supplémentaires devraient être effectuées (notamment sur la structure et les travaux de sortie de ces deux matériaux) pour mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu qui expliqueraient la meilleure stabilité. De plus, il serait intéressant de comparer la stabilité de ces dispositifs avec ceux imprimés, malheureusement l'arrêt soudain des activités OPV de Disasolar et mes travaux annexes n'ont pas permis d'aller plus loin dans cette étude.

Conclusion du chapitre 3

L'objectif de Disasolar était d'imprimer à grande échelle des panneaux photovoltaïques souples sur-mesure. L'utilisation du PEDOT : PSS n'étant pas envisageable pour des impressions en continu et sur grandes surfaces il a donc fallu trouver des alternatives.
Ce polymère est un excellent matériau dans la fabrication de cellules solaires organiques mais d'autres matériaux se distinguent également pour leurs bonnes performances et sont imprimables. Nous avons testé plusieurs d'entre eux et le WO_3 en nanoparticules dispersé dans une solution alcoolique est un candidat potentiel dans le remplacement de ce polymère. De plus, L'utilisation d'une solution d'oxyde de zinc dopée à l'aluminium est également une bonne alternative à l'oxyde de zinc « classique » employé dans les structures inverses.

Dans un premier temps, nous avons qualifié et validé ces deux solutions de nanoparticules sur substrat en verre puis les avons transférées sur des substrats plastiques. Bien que les performances soient légèrement inférieures aux cellules de référence, elles restent très proches quel que soit le type de substrat. Aussi, en passant à des cellules de dimension supérieure, nous avons été capables de maintenir au-dessus de 2% de rendement les dispositifs, avec une surface active proche de 2 cm^2.

Ces premières études ont permis d'élaborer un procédé de fabrications de cellules solaires fiables et reproductibles sur verre comme sur plastique ainsi que le transfert de taille de cellules, passant de 12 x 12 mm à 25 x 17 mm. C'est pourquoi l'étape suivante consiste à tester ces encres par impression jet d'encre. Nous allons détailler les principales caractéristiques physico-chimiques spécifiques de ces encres pour être compatibles à l'impression ainsi que les spécifications de l'imprimante utilisée (Dimatix). Enfin, nous évaluerons les performances des cellules avec les différentes couches imprimées.

Chapitre 4 : Elaboration de cellules solaires organiques par impression jet d'encre

Introduction

Nous avons développé et validé des couches d'interfaces à base de nanoparticules dispersées dans du solvant de type alcool. A partir de ces premiers résultats encourageants, nous devons passer à l'étape supérieure. En effet, l'impression jet d'encre est la dernière étape dans l'élaboration de dispositifs photovoltaïques organiques flexibles. De nombreux paramètres doivent être pris en compte pour avoir des cellules fonctionnelles. Pour cela, une bonne connaissance sur les conditions d'éjection est nécessaire.

C'est pourquoi nous allons aborder dans une première partie les différents paramètres physico-chimiques des encres semi-conductrices imprimables ainsi que les caractéristiques de l'imprimante utilisée pour les différents essais et ses principales commandes. De plus, un bref récapitulatif sur les matériaux déjà testés en impression sera traité.

Enfin, la dernière partie concernera les résultats obtenus avec une ou plusieurs couches imprimées. En effet, en plus d'avoir testé l'efficacité des couches d'interfaces WO_3 et ZnO : Al par impression, l'électrode supérieure a également été imprimée. Au total, les cellules solaires organiques seront composées de trois couches imprimées : les deux couches d'interfaces et la couche d'argent.

1. L'impression jet d'encre

1.1. Historique

Le premier dispositif d'impression faisant mention du jet d'encre fut découvert par William Thomson, plus connu sous le nom de Lord Kelvin en 1867[249]. Il développa un système qu'il breveta sur les « Instruments de réception ou d'enregistrement pour télégraphes électriques » qui utilisait les forces électrostatiques pour contrôler le largage des gouttes d'encre sur du papier. Dans les années 1930, un groupe de chercheurs composé entre autre de Ranger, Diekmann, Schroter, Hansell, et Richards utilisèrent le jet d'encre pour enregistrer des signaux ou des images télégraphiées[250]. Des brevets furent déposés par Fritz Shröter en 1928 en Allemagne et aux Etats-Unis en 1932 (patents US1882043), malheureusement aucune de leurs méthodes n'était efficace pour un usage industriel. Ce n'est qu'à la fin des années 40 que le physicien-médecin (bien que n'ayant jamais été praticien) suédois Rune Elmqvist développa au sein du groupe Elema-Schönander (devenu ensuite Siemens-Elema puis Siemens) le premier procédé jet d'encre utilisé en électrocardiographie et qu'il appela « mingographe »[251]. Pionnier dans ce domaine, il développa par la suite le premier procédé jet d'encre commercialisable et breveté par Siemens en 1951, en remplaçant le stylo de l'enregistreur par un jet d'encre afin de diminuer l'inertie et d'augmenter la limite de fréquence de ces enregistreurs au-delà de 1000 Hz, soit dix fois plus que les enregistreurs classiques à cette époque.
C'est au cours des années 60 que le procédé se développa un peu partout dans le monde notamment avec les travaux de Sweet[252] et de Winston[253]. En effet, c'est à partir de cette période que deux principes fondamentaux de l'impression jet d'encre voient le jour : Le système de goutte à la demande (ou drop-on-demand DOD) et le système de jet d'encre continu (ou continuous-jet system).

- Le système de goutte à la demande :

C'est le système utilisé par l'imprimante Dimatix que nous allons utiliser pour élaborer nos dispositifs imprimés. C'est un procédé simple permettant d'utiliser uniquement le volume d'encre nécessaire pour imprimer le motif. Le principe repose sur l'expulsion d'une goutte au travers d'une buse engendrée par une surpression permettant l'éjection de cette goutte. En tout, ce sont quatre différents modes de goutte à la demande qui existent : les modes piézoélectrique, thermique, électrostatique, et le mode acoustique (les deux derniers modes ne seront pas traités). Leurs différences reposent sur le mode d'expulsion de la goutte. Le mode piézoélectrique se base sur l'éjection de la goutte à partir d'un cristal piézoélectrique qui va se « contracter » sous l'effet d'une impulsion électrique, tandis que le mode thermique repose sur une encre imprimable liquide qui est vaporisée localement. La pression générée par la chaleur va créer une surpression et l'éjection de la goutte qui va se déposer sur la surface du substrat. L'avantage du mode piézoélectrique est la compatibilité avec la plupart

des encres imprimables à base de solvants, d'eau, d'huiles et permet de travailler avec des encres de grande viscosité. Le mode thermique quant à lui permet de travailler à faible coût et sur un mode de fonctionnement plutôt simple. Le principal point faible du mode goutte à la demande est la rapidité d'impression contrairement au système de jet continu.

- Le système de jet continu :

Ce système se base sur l'expulsion en continu de l'encre. L'éjection des gouttes s'effectue par pression sous l'effet d'une perturbation. Ces gouttes peuvent être soit chargées ou non en sortie de buse par le passage entre deux plaques de déflection, ce qui permet de trier les gouttes qui seront recyclées et celles qui seront imprimées. Deux modes de jet continu existent : le mode binaire et le mode multi-dévié (ou déflexion analogique/multiple). Le premier consiste à dévier les gouttes chargées pour les recycler tandis que les autres gouttes sont imprimées sur le substrat. Le deuxième mode est le contraire du premier, mais où les gouttes chargées se déposent à une position précise du substrat. L'avantage de ce système est la production élevée par rapport au système de goutte à la demande mais avec une résolution légèrement moins élevée que cette dernière. La figure 77 représente les deux modes d'impression.

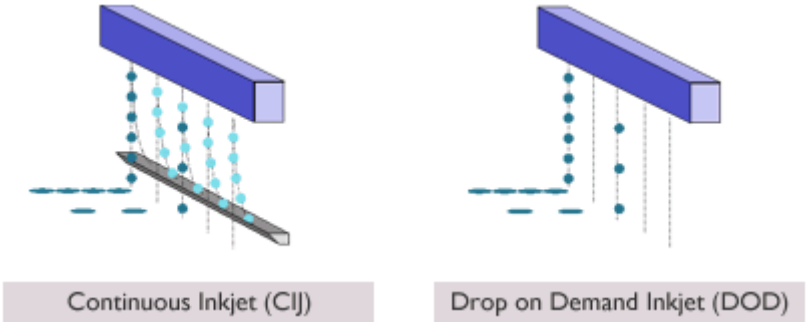


Figure 82 : Schéma des deux modes d'impression utilisés en industrie et en R&D [254]

1.2. L'impression en électronique organique

La technique d'impression jet d'encre dans le domaine de l'électronique organique est étroitement liée avec l'apparition des transistors à couches minces (ou thin film transistor / TFT). C'est en 1977 qu'Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirikawa découvrirent qu'un polymère conjugué unidimensionnel comme le polyacétylène pouvait devenir conducteur en le dopant avec un halogène[255]. Ils furent récompensés pour leurs travaux en 2000 avec le prix Nobel de Chimie. Les premiers polymères conducteurs tels que le polypyrrole[256] ou le polyparaphénylène[257] ont été synthétisés dans les années 80-90 ainsi que les premiers transistors organiques à effet de champ[258] , les diodes électroluminescentes[259,260] puis les cellules solaires organiques mais à cette époque ces polymères n'étaient pas encore solubles et donc pas imprimables. Les chercheurs s'intéressant de plus en plus au caractère flexible des substrats, et un des premiers dispositifs tout imprimé par la technique

d'impression par sérigraphie (ou screen printing) fut développé par l'équipe de la docteure Zhenan Bao pour ses transistors organiques déposés sur un substrat de polyester[261]. C'est aussi à cette même période que les impressions couche par couche par CAO (Conception Assistée par Ordinateur) voient le jour[262]. Dans le cas des cellules solaires organiques, Pede et al. développent un prototype d'imprimante jet d'encre pour réaliser des micro-dispositifs à base de polymères conjugués[263]. Par la suite, les applications de l'impression jet d'encre tendent à se diversifier. En 2005, Marin & al. réalisent une des premières impressions de couche active photovoltaïque à hétérojonction en volume de RuPMMA:$PC_{60}BM$[264] (ruthenium(II) polypyridyl poly(methyl methacrylate) co-Polymer : methano[60]fullerene [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester).

Plus tard, c'est l'équipe de Hoth et de Brabec qui imprima la couche active composée de P3HT : PCBM[265]. Ils étudièrent la morphologie et les performances de leurs dispositifs en fonction du mélange de solvant utilisé. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un mélange composé à 68% d'o-dichlorobenzène (oDCB) et à 32% de 1,3,5-triméthylbenzène avec des performances de 3,5%[266].

Enfin, beaucoup d'équipes de recherche ont travaillé sur l'impression des couches d'interfaces notamment le PEDOT : PSS[267,268]. Les additifs présents dans les solutions sont très importants pour l'impression. En effet, en y ajoutant du glycérol et de l'éthylène glycol, on améliore la morphologie et la mouillabilité sur la couche active. Les meilleurs rendements ont été obtenus par l'équipe d'Eom avec des dispositifs à 3,7%[269]. Enfin, l'impression jet d'encre est également utilisée pour imprimer les électrodes. Des encres à base de polymères conducteurs[270] et de nanotubes de carbone[271] ont été testées du côté de l'électrode semi-transparente, tandis que pour l'électrode supérieure, il s'agit principalement d'une solution de nanoparticules d'argent dispersées dans un solvant.

Pour conclure sur cette partie, de plus en plus de recherches sont menées dans le domaine de l'électronique organique imprimée. En effet, en faisant une recherche sur la base de données de Derwent Innovation Index en tapant comme mots-clés « électronique organique », « électronique plastique », « électronique imprimé » et « électronique grande échelle », on peut remarquer le nombre croissants de brevets déposés depuis le début des années 2000 (figure 78).

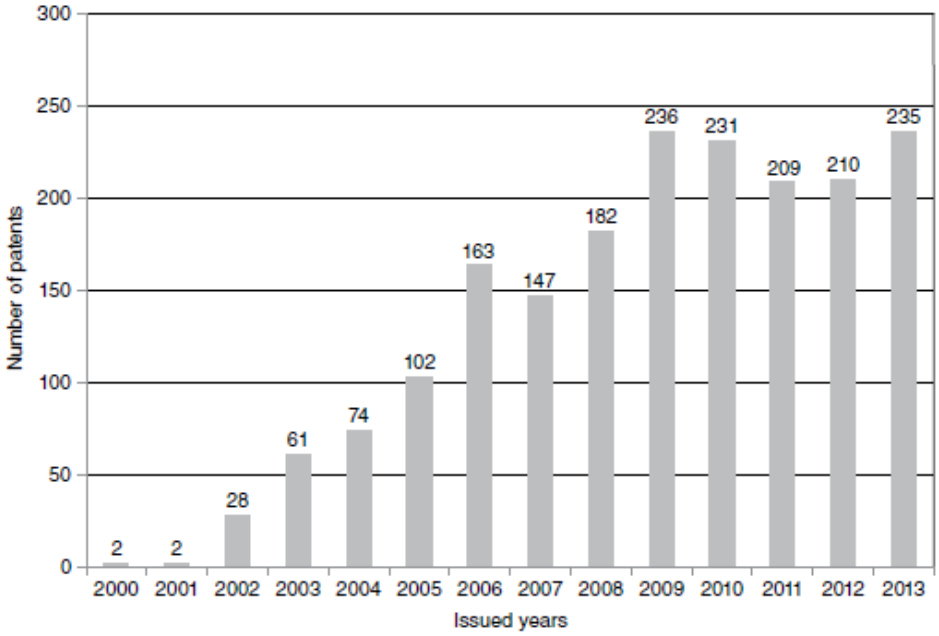


Figure 83 : Brevets déposés par an liés à l'électronique organique imprimé

A présent nous allons discuter de la qualification des encres d'interface qui est l'élément nécessaire pour identifier les propriétés physico-chimiques de nos solutions. Une fois ces travaux effectués, nous traiterons des paramètres d'impression de l'imprimante Dimatix DMP-2800 Series ainsi que des premiers tests d'impression du WO_3 et du ZnO : Al.

2. Qualification des encres d'interface

2.1. Tension de surface

La tension de surface ou tension interfaciale est une grandeur intrinsèque d'une encre qui se caractérise par son interaction avec un autre milieu. Dans notre cas il s'agit de l'air ambiant. La tension de surface résulte de la meilleure attraction des molécules de liquides entre elles que les molécules d'air par une force s'exerçant sur l'encre qui tend à réduire sa surface de contact avec l'air. La tension de surface s'exprime en $N.m^{-1}$.
La tension de surface est notée γ et a été calculée à partir d'un instrument optique de mesure d'angle de contact et de tensiométrie OCA 15 EC utilisant la technique de la goutte pendante.

- Principe

Le principe se base sur l'analyse de la forme d'une goutte liquide pendante en sortie d'une seringue et en parfait équilibre entre gravité et capillarité. Le calcul de la tension de surface s'effectue à partir de l'équation de Young-Laplace[272] :

$$\gamma.\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) = -\Delta\rho.g.y + \gamma.\frac{2}{R_0} \qquad [1]$$

Où R_1 et R_2 représentent les principaux rayons de courbure du point M tangent à la surface de la goutte de coordonnée (x,y),
R_0 le rayon de courbure au niveau du sommet de la goutte,
-Δρ est la valeur absolue de la différence entre la masse volumique de l'encre et la masse volumique de l'air,
g est l'accélération de la pesanteur,
γ est la tension de surface de l'encre mesurée.

La figure 79 résume les différentes caractéristiques pour la mesure de la tension de surface :

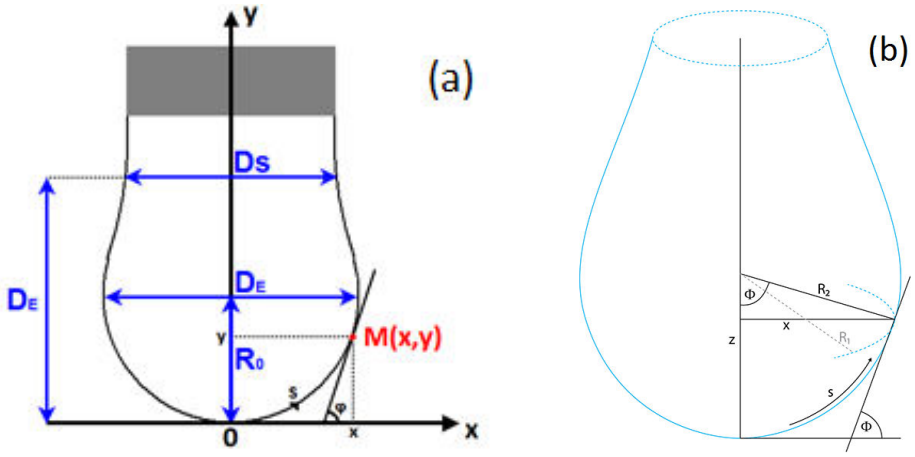


Figure 84 : Schéma de la goutte pendante et système de coordonnées (a) avec en gris l'embout de la seringue, (b) représentation des rayons de courbure R_1 et R_2 au point tangent de la goutte

La détermination de la tension de surface était effectuée au départ grâce à la technique de la goutte pendante réalisée à partir de tables[273]. Avec l'arrivée du calcul numérique et des captures d'écran les mesures de tension de surface devinrent beaucoup plus simples. En effet, en se basant sur un ajustement entre le profil d'une goutte et la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace, la valeur du paramètre R_0 est bien plus précise à déterminer. Pour effectuer de telles mesures nous avons utilisé l'instrument de mesure OCA 15 EC et son logiciel présent au laboratoire comme le montre la figure 80.
Le principe est simple, on place une seringue contenant le liquide à caractériser sur un socle prévu à cet effet, puis l'actionneur contrôlé via le logiciel pousse l'encre dans la seringue jusqu'à ce qu'elle sorte et une caméra permet de contrôler la vitesse de sortie de la goutte tout en s'assurant la limite de décrochage de l'encre avec la seringue.

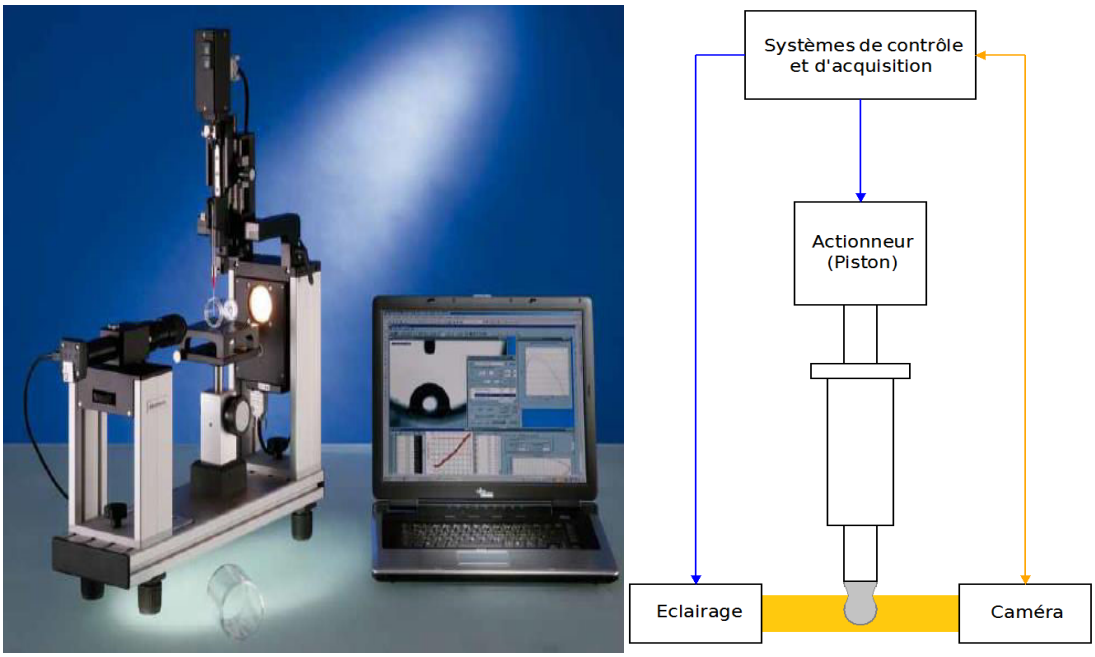


Figure 85 : Image et schéma de la mesure de la tension de surface effectuée à l'aide du logiciel OCA 20 EC

Toutes les encres caractérisées ont d'abord été placées sous agitation par rouleaux pendant 30 minutes puis sous agitation ultrasonique pendant 20 secondes juste avant la mesure. Dans un premier temps nous rentrons les valeurs intrinsèques des viscosités et densités de chaque encre fournies par Avantama, Genes'Ink et Heraeus dans la base de données du logiciel puis nous les caractérisons à l'aide de la méthode de la goutte pendante (ou pendant drop). Il existe trois modes de goutte pendante : gauche, droite ou centrale. Peu importe le mode, il suffit simplement d'ajuster la caméra pour obtenir l'effet désiré. Dans notre cas nous nous placerons en mode goutte pendante droite. Une fois arrivé à la limite de décrochage de la goutte, nous effectuons une capture d'écran et pouvons caractériser l'encre comme représenté sur la figure 81.

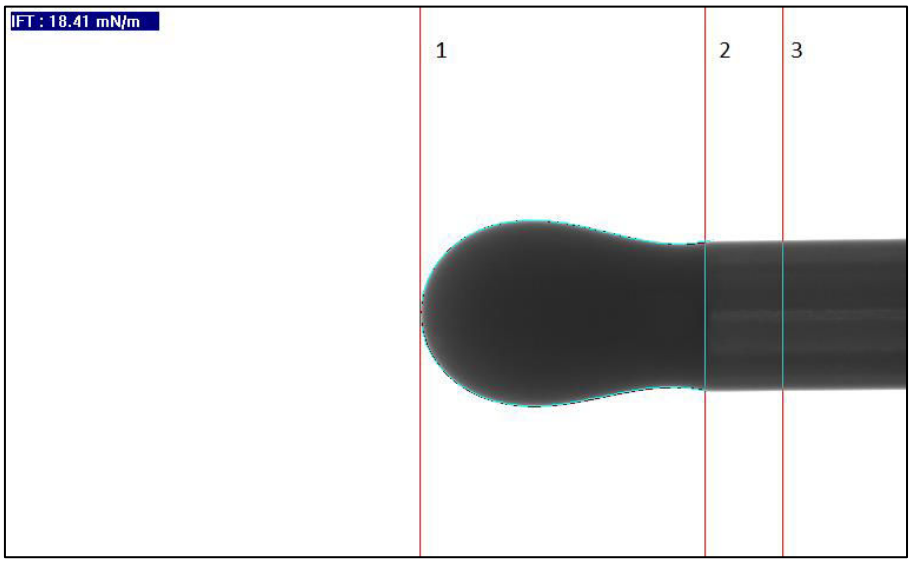


Figure 86 : Mesure de la tension de surface d'une encre d'argent imprimable

Différentes lignes (ou niveaux) doivent être correctement fixées pour obtenir la mesure de tension de surface. La ligne 1 est fixée en tant qu'interface entre l'air ambiant et le liquide, la ligne 2 en tant qu'interface entre le liquide et la seringue et la ligne 3 est fixée pour connaître la largeur de la seringue.
L'ensemble des résultats obtenus est regroupé dans le tableau 22 :

Tableau 22 : Valeurs des tensions de surface des différentes encres imprimables

	ZnO Genes'Ink	ZnO : Al	WO_3 P-10	WO_3 P-10 Jet	Ag Nanogap	Spécifications Dimatix
Tension de surface (mN/m)	24	28	23	21	22	25 - 30

Nous pouvons remarquer que ces valeurs sont assez proches entre les différentes encres. Les spécifications de l'imprimante Dimatix DMP-2800 Series recommande une tension de surface comprise entre 20 et 30 dynes/cm soit entre 20 et 30 mN/m. Cependant, nous verrons que cette fourchette de valeurs ne représente pas un problème pour l'impression de nos encres. A présent nous allons discuter d'un autre paramètre important pour la qualité d'impression d'une encre, à savoir la mouillabilité.

2.2. Mouillabilité, angle de contact

La mouillabilité reflète la capacité d'une encre à adhérer à une surface ou montre l'affinité d'une encre à s'étaler sur une surface. L'unité qui permet de caractériser cette grandeur est l'angle de contact θ formé par la goutte sur le substrat. Cet angle de contact est défini par la tangente à la goutte de liquide au point de rencontre des trois phases liquide / solide / gaz (respectivement encre / substrat / air ambiant dans notre cas). Au final, cet angle de contact résulte de forces interfaciales entre les différentes phases notées Υ_{SL} pour l'interface solide-liquide, Υ_{SV} pour l'interface solide-vapeur et Υ_{LV} pour l'interface liquide-vapeur.
Nous pouvons considérer trois types de mouillabilité d'une encre selon la valeur de l'angle de contact:

- $90° \leq \theta \leq 180°$: l'encre peut être considérée comme inapropriée pour l'impression à cause de son faible étalement. Affinité quasi-inexistante avec le substrat ou la couche adjacente (figure 6a).

- $20° < \theta < 90°$: l'encre présente une bonne mouillabilité avec le substrat (figure 6b).

- $\theta < 20°$: l'étalement de l'encre est très important et pose problème pour l'impression notamment pour la création de motifs particuliers tels que des triangles ou des formes géométriques à angles droits (figure 6c).

La figure 82 montre les différents types de mouillabilité d'une encre ainsi que les forces interfaciales mises en jeu dans le calcul de l'angle de contact.

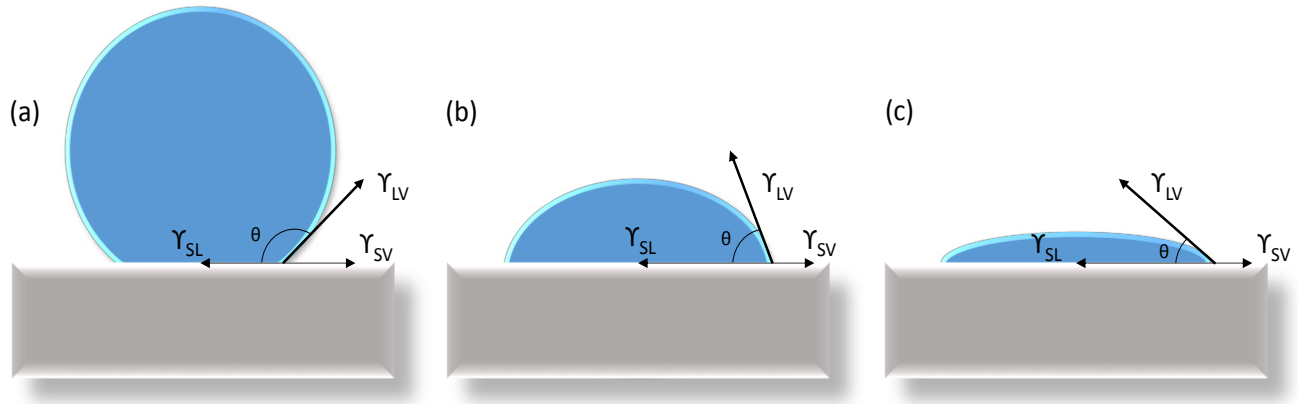


Figure 87 : Différents types de mouillabilité d'une encre sur un substrat et les forces interfaciales appliquées

En 1805, Young établit une équation de l'état d'équilibre de la goutte sur un substrat suivant les forces interfaciales mises en jeu :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}.\cos(\theta) \qquad [5]$$

Pour mesurer l'angle de contact nous avons utilisé le même logiciel que pour la mesure de tension de surface, cependant c'est la méthode de mesure qui est différente : la méthode « sessile drop ».

Le principe repose sur la mesure du profil de goutte déposée sur un substrat. Pour cela le logiciel va extrapoler la valeur de l'angle de contact à partir des tangentes de part et d'autre de la goutte. Comme le montre la figure 83, nous fixons la ligne de base qui correspond à la surface du substrat, puis nous fixons 5 points sur la goutte : 2 sur chaque extrémité de la goutte, 1 au sommet et 2 autres intermédiaires de part et d'autre de la goutte.

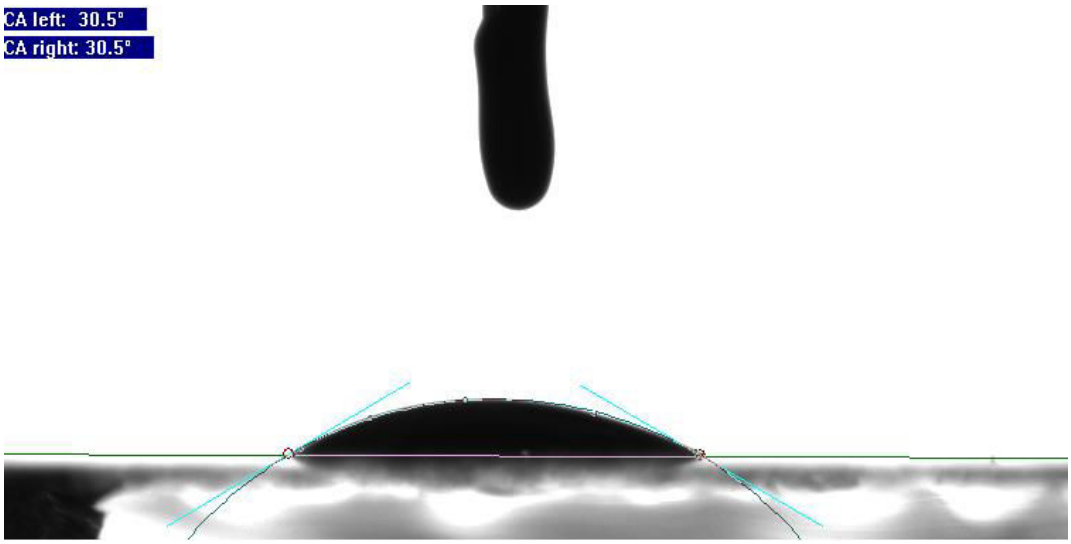


Figure 88 : Image de la mesure d'angle de contact d'une encre d'argent sur du PEDOT : PSS

Les mesures effectuées des différentes interfaces et de l'encre d'argent sont résumées dans le tableau 23. Il est à noter que seuls les substrats de PET / ITO et de verre / ITO ont subi des traitements de surface avant dépôt des couches (10 minutes d'UV-ozone), ce qui entraîne une légère augmentation de Υ_{SV}.

Tableau 23 : Mesures des angles de contact des différentes encres testées.

	Angle de contact θ (en degrés)				
	ZnO Genes'Ink	ZnO : Al Avantama	WO_3 P-10 Avantama	WO_3 P-10 Jet Avantama	Encre d'argent Nanogap
Verre + ITO	35	50	-	-	-
PET + ITO	31	46	-	-	-
Verre + ITO + ZnO + Couche active	-	-	17	25	-
PET + ITO + ZnO + Couche active	-	-	19	27	-
Verre + ITO + ZnO + Couche active + PEDOT : PSS	-	-	-	-	32
PET + ITO + ZnO + Couche active + PEDOT : PSS	-	-	-	-	31
Verre + ITO + ZnO : Al + Couche active + WO_3	-	-	-	-	40
PET + ITO + ZnO : Al + Couche active + WO_3	-	-	-	-	41

Il est intéressant de noter que les angles de contact sont sensiblement identiques quel que soit le type de substrat que l'on utilise. La mouillabilité est toutefois différente dans le cas de l'encre d'argent puisque cette dernière s'étale plus facilement sur le PEDOT : PSS que sur le WO_3. De plus, une bonne mouillabilité implique une énergie de surface de la couche adjacente élevée. Nous allons donc à présent discuter de ce paramètre dans la caractérisation des encres imprimables.

2.3. Energie de surface

L'énergie de surface appelée aussi tension de surface ou tension superficielle peut être calculée selon plusieurs modèles. Ici nous discuterons de la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (ou OWRK en anglais). Les travaux de Fowkes[274] ont montré que les tensions superficielles d'une goutte en équilibre sont la somme de composantes additives indépendantes et que les tensions interfaciales sont la somme des tensions s'exerçant sur chacune des deux phases à l'interface, alors la tension interfaciale Υ_{SL} peut être décomposée en fonction de la moyenne géométrique des composantes de la tension superficielle du solide et du liquide suivant l'équation :

$$\Upsilon_{SL}^{D} = \left(\sqrt{\Upsilon_{S}^{D}} - \sqrt{\Upsilon_{L}^{D}}\right)^{2} = \Upsilon_{S}^{D} + \Upsilon_{L}^{D} - 2\sqrt{\Upsilon_{S}^{D}.\Upsilon_{L}^{D}} \quad [6]$$

Où Υ_{SL}^{D} est l'interaction dispersive de la tension interfaciale Υ_{SL} ,Υ_{S}^{D} et Υ_{L}^{D} respectivement l'interaction dispersive des tensions interfaciales Υ_{S} et Υ_{L}. A partie de ces premiers résultats, Owens et al.[275] sont allés plus loin en proposant un modèle où l'énergie de surface d'un solide était constituée de deux composantes : l'une polaire et l'autre dispersive. De ce postulat découle les équations suivantes :

$$\Upsilon_{LV} = \Upsilon_{LV}^{P} + \Upsilon_{LV}^{D} \quad [7]$$
$$\Upsilon_{SV} = \Upsilon_{SV}^{P} + \Upsilon_{SV}^{D} \quad [8]$$

Où P et D représentent les parties polaires et dispersives des tensions interfaciales associées respectives. Dans un deuxième temps, en reprenant l'équation de Young [5] et l'équation de Good[276] et al. :

$$\Upsilon_{SL} = \Upsilon_{SV} + \Upsilon_{LV} - 2\sqrt{\Upsilon_{LV}^{D}.\Upsilon_{SV}^{D}} - 2\sqrt{\Upsilon_{LV}^{P}.\Upsilon_{SV}^{P}} \quad [9]$$

Nous obtenons l'équation d'Owens et Rendt suivante :

$$\frac{\Upsilon_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\Upsilon_{LV}^{D}}} = \sqrt{\Upsilon_{SV}^{P}}.\frac{\sqrt{\Upsilon_{LV}^{P}}}{\sqrt{\Upsilon_{LV}^{D}}} + \sqrt{\Upsilon_{SV}^{D}} \quad [10]$$

L'équation [10] a une forme linéaire du type y = a.x + b où :

$$y = \frac{\Upsilon_{LV}(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\Upsilon_{LV}^{D}}}$$
$$a = \sqrt{\Upsilon_{SV}^{P}} \quad [11]$$
$$x = \frac{\sqrt{\Upsilon_{LV}^{P}}}{\sqrt{\Upsilon_{LV}^{D}}} et\ b = \sqrt{\Upsilon_{SV}^{D}}$$

Dans le but de déterminer l'énergie de surface des différentes couches, il faut dans un premier temps déterminer l'angle de contact de plusieurs solvants dont les constantes polaires et dispersives sont connues et différentes entre elles. Ici ce sont trois solvants qui ont été utilisés : le diiodométhane, l'éthylène glycol et l'eau. Chacun d'entre eux ont des constantes polaires et dispersives éloignées (tableau 24) ce qui permet de déterminer facilement celles de nos encres.

Tableau 24 : Energies de surface et constantes polaires et dispersives des solvants utilisés dans la détermination des énergies de surface des couches d'interfaces

		Energie de surface totale (mN/m)	Partie dispersive (mN/m)	Partie polaire (mN/m)	Références
Solvants	Diiodométhane	50,8	50,42	0,38	Jańczuk[277]
	Eau	72,8	29,10	43,70	Busscher[278]
	Ethylène Glycol	48,2	29,29	18,91	Jańczuk[28]

Une fois la mesure d'angle de contact effectuée pour chaque solvant sur chaque type de structure, le logiciel détermine l'énergie de surface en utilisant la méthode OWRK (figure 84) décrite précédemment et dont les résultats sont regroupés dans le tableau 25. Les énergies de surface ont été mesurées uniquement avec du PET puisque le test d'impression des encres se fait uniquement sur ce type de substrat.

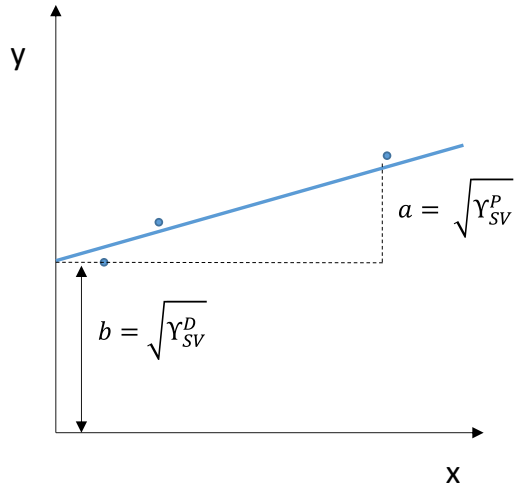


Figure 89 : Régression linéaire pour la détermination de l'énergie de surface d'un matériau

Tableau 25 : Angles de contact des solvants utilisés pour la détermination des énergies de surface des différentes structures des dispositifs

	Angle de contact θ (en °)			Energie de surface (mN/m)		
Solvants / Substrats	Diiodométhane	Eau	Ethylène Glycol	Totale	Polaire	Dispersive
PET / ITO	68	34	56	45,20	25,54	19,66
PET / ITO / ZnO : Al	82	25	44	63,32	55,36	7,96
PET / ITO / ZnO : Al / P3HT : PCBM / WO_3	74	21	49	62,62	53,05	9,57

Nous pouvons remarquer que la composante polaire est la partie la plus importante de l'énergie de surface totale pour les trois types de substrats. Cela montre la force de ces derniers à attirer les molécules de l'encre et explique le bon étalement des encres composées de solvant polaire sur l'ITO, le ZnO : Al et le WO_3. De plus, en faisant un traitement de surface avec de l'UV-ozone pendant 5 minutes sur le substrat PET / ITO nous avons pu remarquer que

l'énergie de surface totale passait de 45,20 mN/m à près de 55 mN/m avec une composante polaire de 34,9 mN/m contre 25,54 mN/m sans traitement de surface, ce qui améliore la très bonne mouillabilité de l'encre de ZnO : Al sur ce substrat. Maintenant que les principaux paramètres de nos encres sont connus, il reste à imprimer et à optimiser la qualité de l'impression dans le but d'obtenir des cellules solaires organiques imprimées (hors couche active). Dans un premier temps nous allons discuter de l'imprimante utilisée, à savoir l'imprimante DMP-2800 Series, des nombreux paramètres liés à l'impression ainsi que les valeurs optimisées pour chaque couche imprimée, et enfin, montrer les performances photovoltaïques pour chaque type de structure élaboré.

3. L'imprimante DMP-2800 Series

- Présentation

Le DMP (ou Dimatix Materials Printer) est un outil pour impression à l'échelle laboratoire ou destiné à une petite production en entreprise, elle est commercialisée et fabriquée par Fujifilm. Cette imprimante a été conçue dans le but d'évaluer la qualité d'éjection d'une encre et de la valider pour une éventuelle production à plus grande échelle. Dans le cadre de ma thèse, qualifier et valider une encre grâce à cet appareil est essentiel pour passer à une plus grosse production et pour pouvoir transférer le mode opératoire vers une imprimante jet d'encre de type semi-industrielle comme celle produite par la société Ceradrop$^{@}$.
La DMP-2800 Series est présente à la Faculté des Sciences de Limoges dans les locaux de XLIM (figure 85) et le même modèle est également présent à Disasolar, ce qui permet d'échanger facilement les résultats avec les ingénieurs et de transférer les données entre les deux imprimantes. Les différents composants de l'imprimante sont :

- Un plateau sur lequel on va déposer nos substrats pour l'impression, ajustable en X et en Y mais aussi pivotable d'un angle thêta si l'échantillon n'est pas correctement placé. La hauteur maximale autorisée d'un substrat est de 25 mm.
- Un couvercle pour éviter toute pollution extérieure pendant l'étape d'impression.
- Un support métallique permettant les mouvements du socle d'impression.
- Un indicateur de goutte qui vérifie si l'éjection se fait correctement.
- Un tampon (ou cleaning pad) qui va servir à enlever le solvant résiduel et à purger les buses de la cartouche d'impression.
- Le bloc d'impression qui est l'élément principal de l'imprimante.

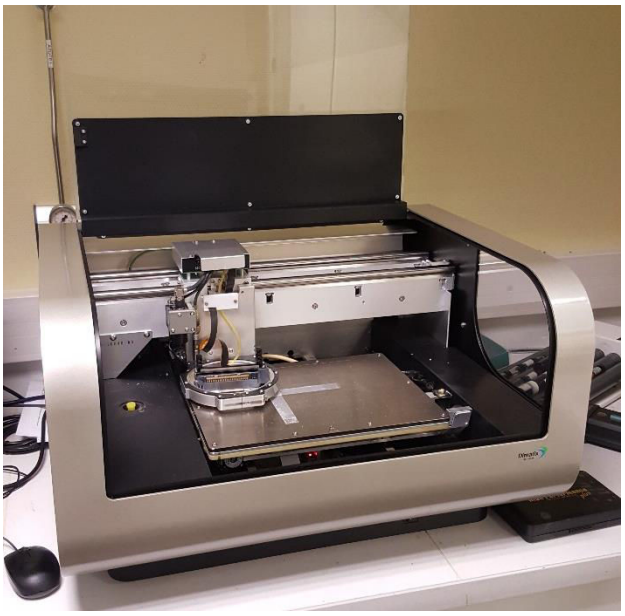


Figure 90 : Imprimante DMP-2800 Series dans les locaux de XLIM

- Le bloc d'impression

Cette partie est la plus importante de l'appareil. C'est avec ce socle que nous allons pouvoir imprimer. Composé de 5 parties distinctes, le bloc d'impression est composé de :

- Un câble relié à la cartouche d'impression : cette partie va commander la cartouche d'impression pour imprimer à l'endroit désiré.
- Une caméra qui va observer l'éjection de l'encre, la forme de la goutte, l'alignement des gouttes en fonction de la tension d'éjection.
- La cartouche d'impression d'une contenance de 1,5mL munie d'une tête d'impression composée de 16 buses espacées de 254µm.
- Un support pour la cartouche d'impression afin d'éviter que la cartouche ne bouge durant l'impression.
- Une platine (ou plateau rotatif) permettant de modifier l'angle du dépôt des gouttes.

La figure 86 présente les schémas détaillés de l'appareillage qui permettent de se rendre compte de la complexité du système.

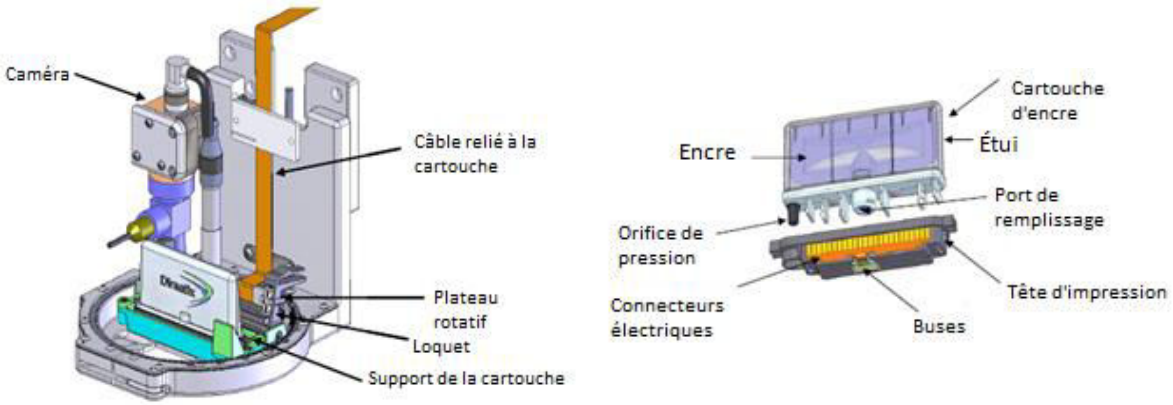


Figure 91 : Schéma du bloc d'impression (a) et du bloc de la cartouche d'impression (b) [279]

A présent nous allons nous concentrer sur les différents paramètres d'impression qui influent sur la qualité du dépôt. De nombreux outils permettent d'optimiser la bonne éjection et l'homogénéité d'une encre comme par exemple la tension d'éjection ou l'espacement entre les gouttes. Nous allons décrire pas à pas le mode opératoire qui nous a permis d'obtenir à la fois des couches de matériaux homogènes et des cellules solaires organiques fonctionnelles. A chaque paramètre de calibration nous donnerons les valeurs optimales des meilleures cellules obtenues.

3.1. Préparation des solutions

Dans un premier temps les solutions à base de nanoparticules ont été placées sous agitation ultrasonique pendant 15 à 20 secondes pour s'assurer d'une bonne dispersion de nanoparticules d'oxydes dans le solvant. Ensuite nous prélevons 1,5 mL de la solution avec une seringue et nous l'injectons dans la cartouche d'encre. Nous avons testé plusieurs prétraitements de nos solutions avant le transfert vers la cartouche d'impression comme la filtration (0,1 µm, 0,2 µm et 0,5 µm) ou l'agitation magnétique mais cela n'a aucune incidence sur la qualité d'éjection. La tête d'impression est ensuite insérée dans la cartouche d'encre puis nous plaçons le dispositif sur le support prévu à cet effet.

3.2. La tension d'éjection

- Aspect théorique

L'éjection de gouttes vers un substrat est un système particulièrement complexe. Des études ont été menées pour comprendre les différents phénomènes mis en jeu lorsqu'une encre est expulsée de la buse, que ce soit du point de vue de la viscosité, de la rhéologie ou de la capillarité[280,281,282,283]. Le comportement d'une encre pendant l'impression peut être exprimé selon plusieurs paramètres dont le nombre de Reynolds (Re), le nombre de Weber (We), le

nombre capillaire (Ca), le nombre de Bond (Bo) et le nombre d'Ohnesorge (Oh) dont les expressions suivantes sont :

$$Re = \frac{\upsilon \rho a}{\eta}$$

$$We = \frac{\upsilon^2 \rho a}{\gamma}$$

$$Ca = \frac{\eta \upsilon}{\gamma} \qquad [12]$$

$$Bo = \frac{\rho g a^2}{\gamma}$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma \rho a)^{1/2}}$$

Où υ est la vélocité, ρ la densité de l'encre, η est la viscosité dynamique, γ la tension de surface, a est une longueur caractéristique telle que le diamètre de la goutte, et g l'accélération de la pesanteur. Un des premiers travaux faisant référence de ce système a été élaboré par Fromm[284]. En identifiant Oh comme constantes physiques caractérisant la formation de goutte, il en déduit un paramètre Z tel que Z = 1 / Oh et suggéra que la formation d'une goutte stable peut se faire pour une valeur de Z supérieure à 2. Cependant, des simulations numériques effectuées par Reis et al.[285] affinèrent la méthode de calcul et ont déterminé une fourchette de valeurs de Z comprise entre 1 et 10 pour obtenir une formation de goutte stable.

De plus, un autre paramètre limitant pour générer une goutte est la tension de surface du liquide sur la buse. Il faut donc que la goutte ait une énergie suffisante pour s'éjecter hors de la buse. L'équation de Duineveld[286] montre qu'il est nécessaire d'avoir une vélocité minimum - directement associée à la tension d'éjection que l'on commande à l'imprimante - pour avoir une éjection de la goutte :

$$\upsilon_{min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho d_n}\right)^{1/2} \qquad [13]$$

Où d_n est le diamètre de la buse. A présent l'équation [12] peut être reformulée à partir du nombre de Weber telle que :

$$W_e = \upsilon_{min} \left(\frac{\rho d_n}{\lambda}\right)^{1/2} > 4 \qquad [14]$$

Où λ est une grandeur caractéristique en relation avec le facteur a de l'équation [12]. Aussi, une vélocité maximum de l'encre doit être prise en compte pour éviter que la goutte ne « s'écrase » fortement sur la surface du substrat en formant des éclaboussures (ou splashing). Bien qu'aucune équation n'ait été établie, nous pouvons considérer une vélocité maximum lorsque la tension d'éjection est suffisamment élevée pour obtenir des gouttelettes très proches les unes des autres ou un jet continu. Finalement Derby[287] a illustré les différentes conditions d'impression d'une encre selon les nombres de Reynolds et Weber évoqués plus haut (figure 87).

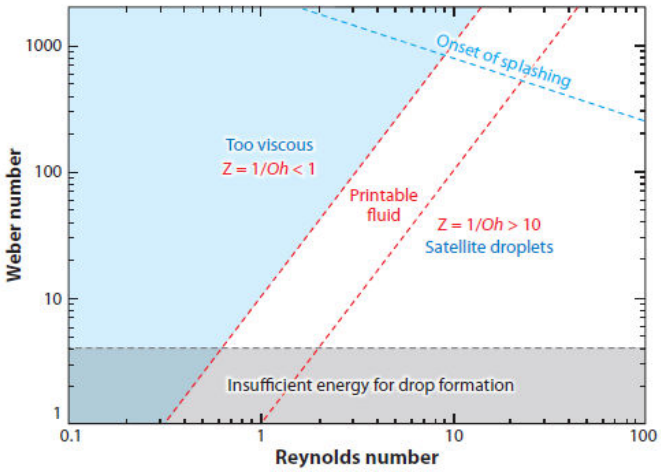


Figure 92 : Différentes propriétés d'une encre et régime d'imprimabilité selon les nombres de Weber et Reynolds[38]

Nous pouvons remarquer que l'imprimabilité d'une encre se trouve dans une fourchette relativement restreinte et qu'il coexiste plusieurs domaines. En effet, pour une valeur de Z<1 le liquide est trop visqueux pour s'éjecter hors de la buse tandis que pour un Z > 10 nous avons une goutte suivie de satellites, c'est-à-dire de petites gouttelettes secondaires. Enfin, par rapport aux équations précédemment citées nous retrouvons les conditions d'impression suffisantes avec un Z compris entre 1 et 10 avec un nombre de Weber minimum de 4 et un nombre de Reynolds minimum entre 0,8 et 1.

- L'imprimante DMP

L'imprimante DMP qui a permis d'effectuer tous les dépôts des encres est reliée à un ordinateur et contrôlée par le logiciel Dimatix Drop Manager. Ce dernier sert à contrôler la bonne éjection de l'encre, à créer des motifs, à programmer tout un système d'impression qui passe par le nombre de buses utilisé, le temps et le type de nettoyage de la cartouche d'impression etc (figure 88).

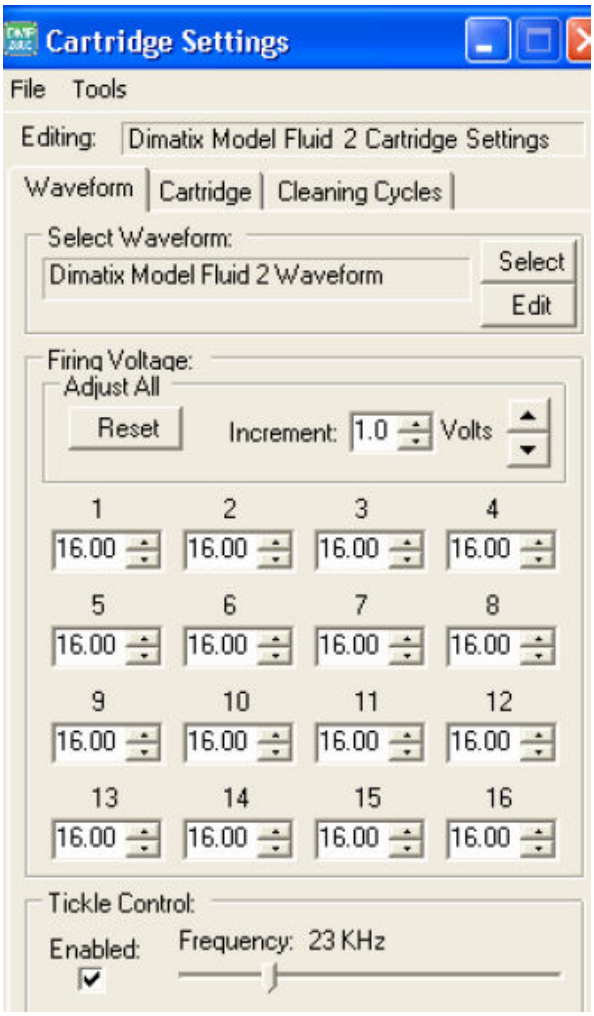


Figure 93 : Onglets de contrôle de la tension d'éjection des différentes buses de la cartouche d'impression

En utilisant la caméra de l'imprimante nous pouvons observer si les gouttes sortent des buses ou non. En appliquant une tension sur le cristal piézoélectrique ce dernier va vibrer et pousser l'encre à sortir de la buse. La plage de tension est comprise entre 0 V et 30 V, si la tension est trop basse l'encre ne sortira pas, si elle est trop forte le débit sera trop élevé. Une représentation de différents cas d'éjection est montrée figure 89.

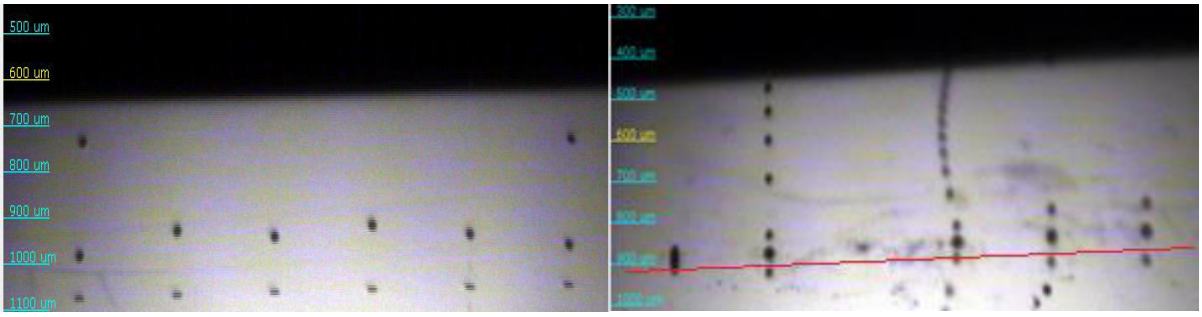


Figure 94 : Vue d'une éjection de l'encre WO_3, à gauche une bonne éjection, à droite une mauvaise éjection dont 2 buses bouchées et 2 autres buses où le profil d'éjection des gouttes est trop rapide, la ligne rouge représente le plan miroir de la tête d'impression

En figeant les images, nous pouvons voir que sur celle de gauche les gouttes se forment une à une mais ne sont pas alignées les unes par rapport aux autres. C'est justement en jouant sur la tension d'éjection que nous allons réaligner les gouttes pour que celles-ci arrivent au même moment sur le substrat, généralement la hauteur des gouttes est fixée à 700 µm. Le tableau 26 résume les valeurs moyennes des tensions d'éjection pour chaque encre.

Tableau 26 : Tensions d'éjection des encres imprimables

	ZnO : Al	WO_3 P-10 jet	Ag
Tension d'éjection (V)	25 ± 1	24 ± 1	27 ± 1

3.3. Le diamètre de goutte ou diamètre de splat

La tension d'éjection fixée il faut à présent connaître le diamètre de la goutte lorsqu'elle est imprimée sur le solide / le substrat. Pour cela nous allons programmer le logiciel pour que l'imprimante dépose plusieurs gouttes suffisamment espacées entre elles pour éviter la coalescence et ainsi évaluer le diamètre de chacune d'elle (figure 90).

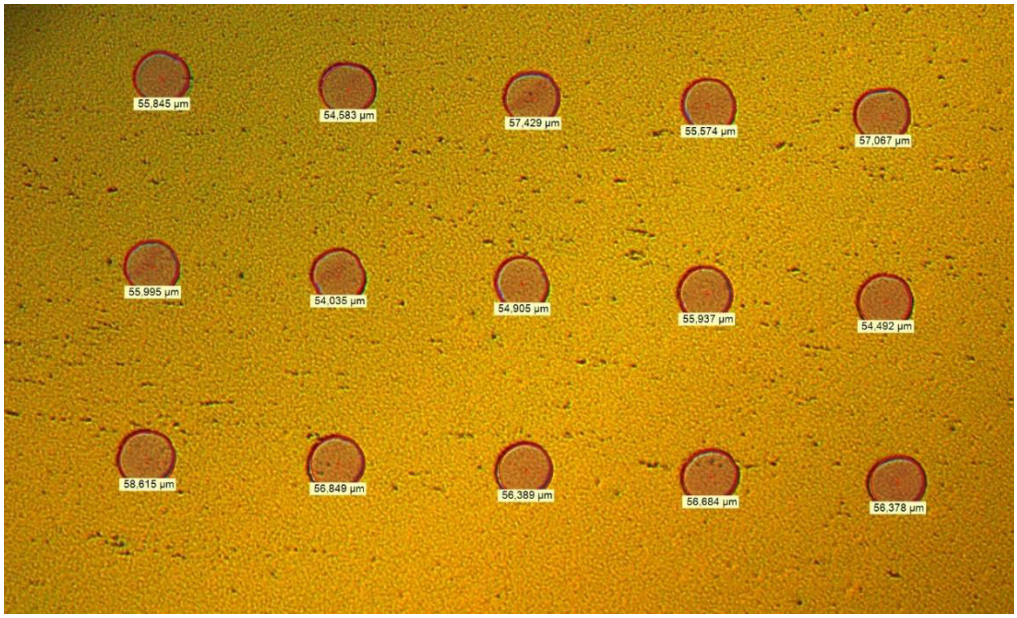


Figure 95 : Exemple de mesure du diamètre de « splat », ici des gouttes de WO_3 déposées sur un substrat plastique avec la structure PET / ITO / ZnO : Al / P3HT : PCBM

Nous pouvons remarquer sur cette image une très bonne reproductibilité de l'impression et un diamètre des gouttes sensiblement identique les unes des autres avec un écart-type relativement faible (tableau 27) qui implique le caractère non aléatoire du dépôt de nos couches. En effet, il est indispensable d'avoir un diamètre de gouttes le plus reproductible possible pour évaluer l'espacement entre gouttes optimal que nous détaillerons juste après.

Tableau 27 : Diamètre de « splat » des encres imprimables : Valeurs moyennes et écarts-types réalisés sur 48 gouttes avec 16 buses actives

	ZnO : Al	WO_3 P-10 jet	Ag
Diamètre de splat (µm)	57 ± 1	56 ± 1	71 ± 2

3.4. L'espacement entre gouttes (ou drop spacing)

L'espacement entre gouttes DS est la distance entre chaque goutte imprimée et/ou entre chaque ligne d'impression (figure 91). A partir de la valeur du diamètre de « splat » précédemment déterminée, nous pouvons connaître la distance minimum qu'il faut avoir pour obtenir une ligne continue et homogène d'une encre. En effet, en considérant S l'espacement entre les gouttes et D le diamètre de la goutte deux possibilités sont envisagées :

- S > D : l'espacement entre les gouttes est supérieur au diamètre de la goutte, le film obtenu n'est pas continu.
- S ≤ D : l'espacement est suffisamment resserré pour obtenir un film continu plus ou moins homogène. Si S tend vers D le film obtenu après séchage est trop épais, c'est pourquoi il est nécessaire de bien contrôler ce paramètre pour maintenir une épaisseur homogène. Le tableau 28 résume les espacements de goutte optimisés pour chaque encre caractérisée.

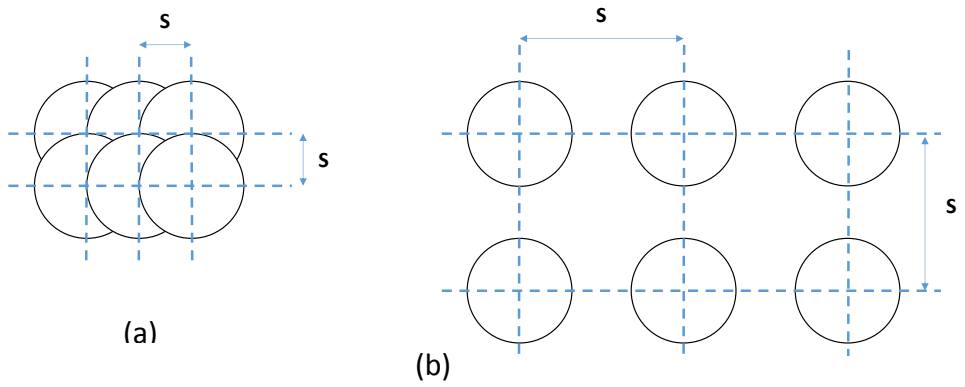


Figure 96 : Modèle d'impression selon l'espacement des gouttes, (a) S < D et (b) S > D

Tableau 28 : Valeurs des espacements de gouttes optimaux et les épaisseurs associées de chaque encre

	ZnO : Al	WO_3	Ag
Espacement de goutte (µm)	26	41	50
Epaisseur (nm)	30 ± 5	20 ± 5	150 ± 5

Plusieurs tests d'impression ont été réalisés pour atteindre un dépôt continu et le plus homogène possible avec des épaisseurs identiques au spin-coating, notamment pour les couches d'interfaces ZnO : Al et WO_3. Tous les dépôts par impression ont été élaborés sur des

substrats plastiques de 25 x 17 mm avec un recuit à 90°C pendant 5 minutes. Nous pouvons remarquer que pour le WO_3 l'épaisseur n'est pas totalement uniforme et à ce titre des clichés au microscope optique ont été pris pour bien illustrer le phénomène (figure 92).

Pour des valeurs de S inférieures ou égales à 30 µm l'épaisseur de WO_3 dépasse les 50 nm et le temps de recuit doit être supérieur à 10 minutes pour éliminer suffisamment le solvant. Cependant les films obtenus ne sont pas du tout homogènes (images a), tandis que pour des valeurs de S supérieures à 45 µm l'épaisseur diminue sensiblement au fil de l'impression (image b), ce phénomène pourrait provenir du séchage rapide des buses ou des splats et/ou d'un volume d'encre éjecté plus faible vers la fin de la séquence d'impression.
Finalement, les meilleurs dépôts ont été obtenus pour un S de 41 µm avec la totalité des buses actives (image c).

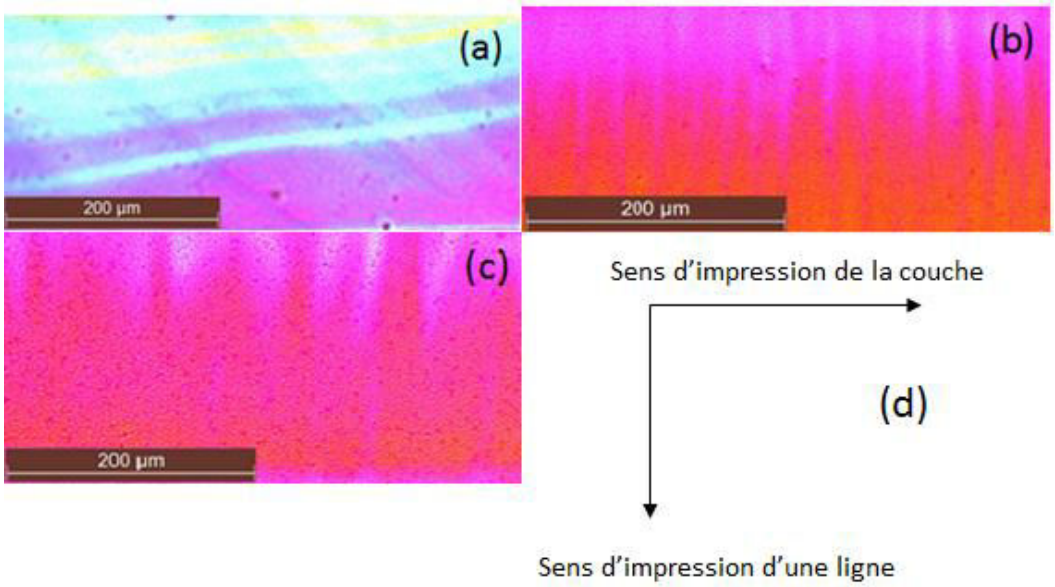


Figure 97 : Images des couches d'impression de WO_3 en fonction de l'espacement de gouttes, (a) S ≤ 30µm, (b) S = 45µm, (c) S = 41µm, (d) sens de l'impression

Des tests ont été effectués afin de déterminer si le nettoyage de la tête d'impression améliore la qualité du film déposé mais les essais n'ont pas été concluants. Pour finir avec les paramètres d'impression, un dernier critère a été étudié : la forme d'onde.

3.5. La forme d'onde

La forme d'onde (ou waveform) est un outil de procédé d'éjection d'un fluide. La forme d'onde typique est divisée en 4 segments (figure 93) possédant 3 propriétés : la durée, l'amplitude (tension appliquée) et la rampe de montée ou de descente (respectivement duration, level et slew rate). Chaque segment correspond à une action bien définie :

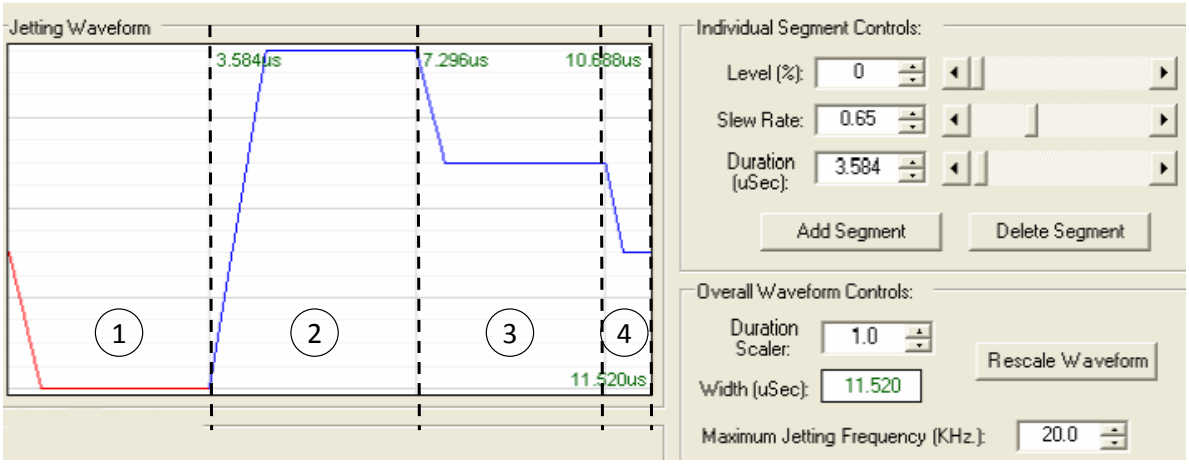


Figure 98 : Forme d'onde typique et les différents paramètres ajustables

- Segment 1 : Seule section négative qui correspond au pompage de l'encre suivie d'un temps de maintien.
- Segment 2 : section d'éjection de la goutte, l'inclinaison de la pente fournit l'énergie nécessaire à l'éjection initiale, puis un maintien de ce régime.
- Segment 3 : section d'amortissement qui empêche la tête d'impression d'aspirer de l'air et permet au piézoélectrique de revenir à sa position initiale.
- Section 4 : Temps de repos avant de revenir au segment 1.

Chaque encre a été soumise aux variations de la forme d'onde en fonction de la vitesse de balayage et de la durée, les niveaux n'ont pas contribué à optimiser les dépôts. Les paramètres optimisés sont résumés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Paramètres de la forme d'onde optimisés de chaque encre imprimée

		Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4
ZnO : Al	Rampe montée	0,63	0,66	0,65	0,65
	Durée (µs)	4,1	6,7	10,7	11,5
WO_3	Rampe descente	0,62	0,63	0,66	0,64
	Durée (µs)	3,9	6,9	10,7	11,5
Ag	Rampe descente	0,67	0,67	0,65	0,65
	Durée (µs)	4,3	6,5	10,7	11,5

Nous pouvons remarquer que les paramètres de la forme d'onde n'évoluent pas de manière significative en fonction des matériaux. Le mélange de solvants principalement présent dans

ces encres est de l'isopropanol et de l'éthylène glycol. Maintenant que les différents paramètres sont calibrés, nous allons regarder l'allure des courbes en fonction du nombre de couches imprimées.

4. Caractérisation des dispositifs plastiques imprimés

Pour rappel, l'objectif est d'obtenir des cellules solaires inversées entièrement imprimées avec des performances proches de celles réalisées par spin-coating. Ces dernières nous serviront de référence à titre de comparaison. Ici, seule la couche active n'a pas été testée par impression jet d'encre. Dans un premier temps nous présenterons les meilleures performances photovoltaïques des cellules avec une seule couche imprimée puis nous remonterons ainsi de suite jusqu'à avoir les deux couches d'interfaces et l'électrode supérieure imprimées.

4.1. Impression de l'électrode supérieure d'argent

L'encre d'argent utilisée n'a pas subi de prétraitement avant la mise en place dans la cartouche d'impression. Le modèle imprimé est un rectangle de 0,9 x 2 cm pour un total de surface active de 1,8 cm^2. Après optimisation de l'éjection, les cellules solaires inversées ont été comparées avec les cellules de structure PET / ITO / P3HT : PCBM / WO_3 / Ag évaporé et les résultats obtenus sont très encourageants comme le montrent les courbes J(V) de la figure 94 et les résultats du tableau 30. Les paramètres photovoltaïques avec l'argent imprimé sont légèrement inférieurs notamment avec une densité de courant de 7,16 $mA.cm^{-2}$ contre 7,26 $mA.cm^{-2}$ avec de l'argent évaporé et un facteur de forme de 0,52 contre 0,54. Le rendement de conversion avec l'argent imprimé est sensiblement plus faible avec 1,96% contre 2,04% en évaporation. La seule diminution significative des performances semble provenir de la résistance shunt qui traduit sûrement plus de recombinaisons. Une des hypothèses pourrait provenir de l'argent imprimé qui diffuserait à l'intérieur du dispositif. Des analyses par MEB ou par microscopie optique pourraient confirmer cette théorie mais n'ont pas pu être effectuées par manque de temps.

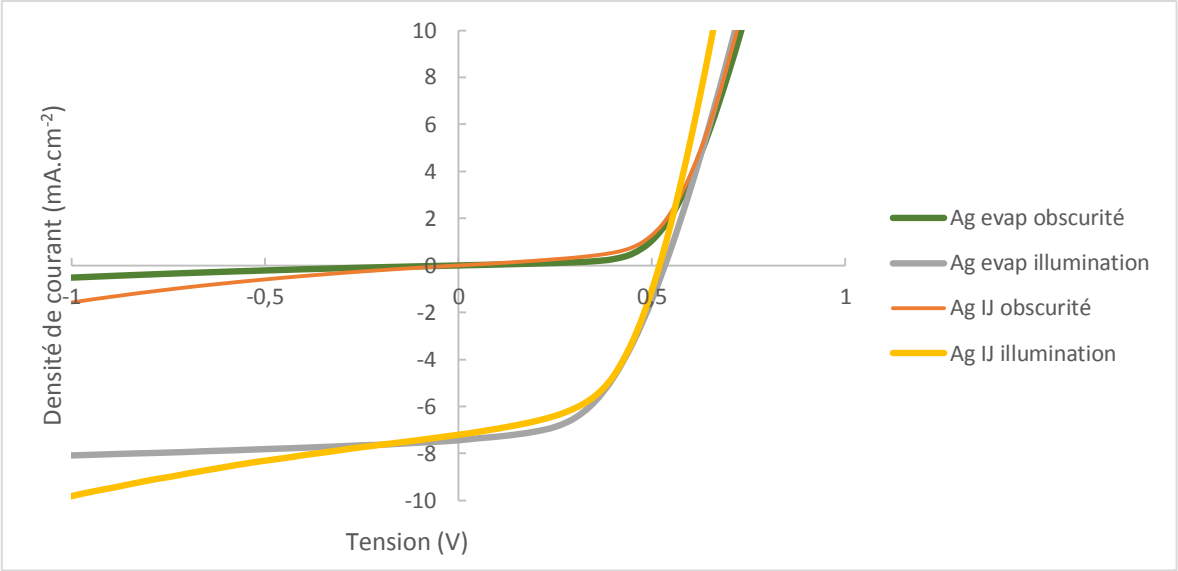


Figure 99 : Courbes J(V) à l'obscurité et sous illumination des cellules solaires en fonction du type de dépôt d'argent

Tableau 30 : Performances photovoltaïques des cellules solaires inversées avec de l'argent évaporé ou de l'argent imprimé. Valeurs moyennes réalisées sur 6 échantillons.

	V_{CO} (V)	J_{cc} (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	$R_{série}$ (Ohms)	R_{shunt} (Ohms)
Ag evap	0,52	7,26	0,54	2,04	16	366
Ag IJ	0,51	7,16	0,52	1,96	13	305

4.2. Impression de la couche d'interface WO_3

Plusieurs encres de WO_3 développées pour l'impression ont été testées durant la thèse. Il s'agit du même produit WO_3 P-10 Jet développé par Avantama, dont nous avons testé plusieurs batches. Nous traiterons ici uniquement des meilleures performances obtenues par l'une d'elle. Contrairement à l'encre d'argent, l'oxyde de tungstène a subi un prétraitement de 30 secondes à l'agitation ultrasonique avant transfert vers la tête d'impression. Les étapes suivantes sont :

- Impression du WO_3
- Recuit sous hotte ou en boîte à gants pendant 5 minutes à 90°C (nous verrons dans les annexes que le recuit sous air ou en boîte à gants à un impact sur la stabilité des dispositifs mais pas sur les performances à t0.)
- Dépôt d'argent : à l'évaporateur ou via la Dimatix (le cas idéal serait d'avoir une Dimatix en boîte à gants pour éviter les transferts successifs des échantillons).

Dans un premier temps seule l'encre de WO_3 a été imprimée, puis dans un deuxième temps la couche suivante (électrode avec l'encre d'argent). La figure d'impression rectangulaire est identique à celle de l'encre d'argent. Les meilleures performances ont été obtenues avec les paramètres cités précédemment et dont un dépôt est représenté figure 13c.

La structure de référence pour cette série d'échantillons est la suivante : PET / ITO / P3HT : PCBM / WO_3 / Ag. Les courbes J(V) des dispositifs avec le nombre de couches imprimées sont représentées figure 95. Nous pouvons remarquer que les allures des courbes sont relativement proches les unes des autres. La résistance shunt baisse dès que l'on imprime la couche de WO_3. L'autre point important est l'allure des courbes avec une et deux couches imprimées qui ont sensiblement la même allure, ce qui indique que la couche d'argent imprimée n'apporte pas plus de défauts. Des caractérisations sur la rugosité entre une couche et deux couches imprimées n'ont pas pu être effectuées malheureusement.

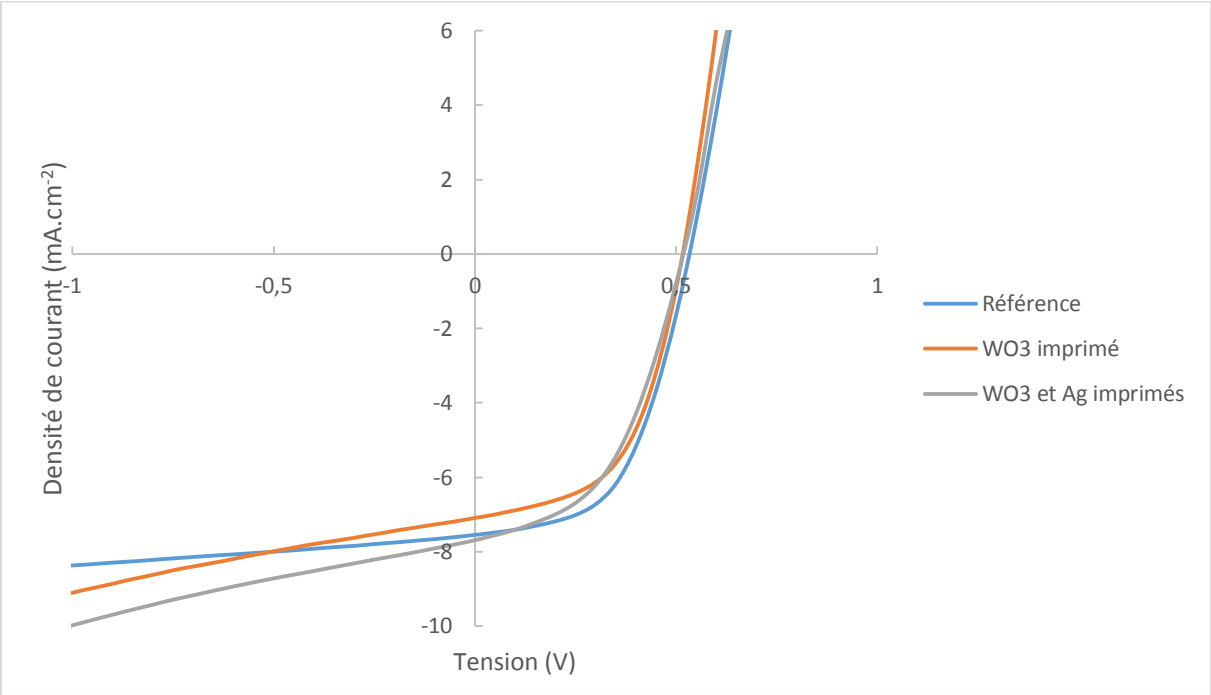


Figure 100 : Caractéristiques de courbes J(V) en fonction du nombre de couches imprimées

Toutefois les paramètres photovoltaïques des cellules solaires avec deux couches imprimées sont relativement proches des valeurs de la référence tout spin-coaté (tableau 31). La tension à circuit ouvert reste inchangée tandis que le courant de court-circuit diminue avec l'impression du WO_3 et remonte légèrement avec les deux couches imprimées. Le facteur de forme diminue avec le nombre de couches imprimées (0,56 à 0,51) ainsi que la résistance parallèle passant de 390 à 211 ohms. Enfin, la résistance série quant à elle augmente avec le nombre de couches imprimées.

Tableau 31 : Performances des cellules solaires inversées avec et sans couche imprimée. Moyenne réalisée sur 6 cellules.

	V_{CO} (V)	J_{cc} (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	$R_{série}$ (Ohms)	R_{shunt} (Ohms)
Référence	0,52	7,41	0,56	2,16	14	390
WO_3 imprimé	0,51	7,08	0,55	1,97	12	352
WO_3 et Ag imprimés	0,50	7,47	0,51	1,91	17	211

L'impression de deux couches sur quatre s'est révélée particulièrement concluante dans la suite de nos travaux sur des dispositifs tout imprimés. En atteignant quasiment la barre des 2 % de rendement, le trioxyde de tungstène et l'argent sont de très sérieux candidats dans la réalisation de cellules solaires organiques inversées en tant que couche de transport de trous et en tant qu'électrode supérieure respectivement. La suite logique va consister à imprimer 3 couches dont la dernière est l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium. Les travaux présentés sur cette couche ne sont pas optimisés, le licenciement économique a freiné les avancées sur l'impression de ce matériau.

4.3. Impression de la couche d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium

4.3.1. Premiers tests

Nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des dispositifs fonctionnels avec deux couches imprimées aux performances proches de celles du dispositif de référence. La dernière étape ici est de maintenir ces performances avec une troisième couche imprimée. L'importance du nettoyage est primordiale d'autant que la couche de transport d'électrons est la première couche à être déposée sur le substrat. Nous allons voir son impact sur la qualité d'impression de la couche de ZnO : Al. Le principal problème ici est d'obtenir une surface la plus nette possible et dépourvue de poussières ou d'éléments indésirables. La procédure de nettoyage est composée d'un bain des substrats dans de l'acétone puis de deux bains successifs à l'éthanol puis de deux autres bains à l'isopropanol. Après séchage du substrat, ce dernier est placé sur la plaque métallique de l'imprimante pour y déposer le ZnO : Al. La figure 96 montre l'impression du matériau avec et sans nettoyage des substrats.

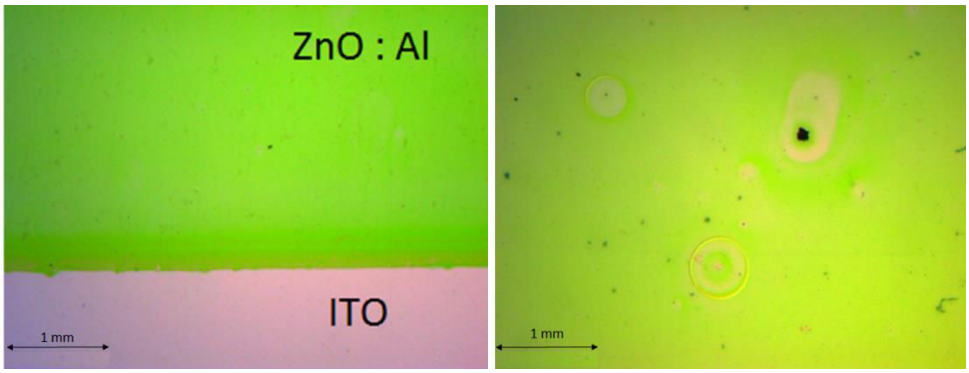


Figure 101 : Impression d'oxyde de zinc : à gauche avec nettoyage, à droite sans nettoyage

Les nombreuses poussières ou défauts de surface intrinsèques au substrat limitent la qualité de l'impression. En effet, nous observons des zones non imprimées où le matériau arrive sur la poussière et s'étale autour en laissant apparaître une zone de défauts sur les substrats non nettoyés. En revanche, sur des substrats préalablement nettoyés ce phénomène est beaucoup moins présent mais la surface des échantillons possède encore quelques défauts (points noirs).

4.3.2. Transmission des films de ZnO : Al

La première caractéristique d'une couche de transport d'électrons dans le cas des cellules solaires inversées est son niveau de transparence ou sa transmission, c'est-à-dire la faculté d'un matériau à laisser plus ou moins passer la lumière. Il est donc primordial que nos matériaux soient le plus transparent possible afin de transmettre le plus de lumière possible dans la couche active pour photogénérer un maximum de paires électron-trou. Pour cela nous avons comparé les courbes de transmission du ZnO utilisé habituellement et l'oxyde de zinc dopé. Chaque courbe de transmission représente le type de procédé et le type de matériau dans les conditions de dépôt optimisées et donc avec les épaisseurs optimales (figure 97).

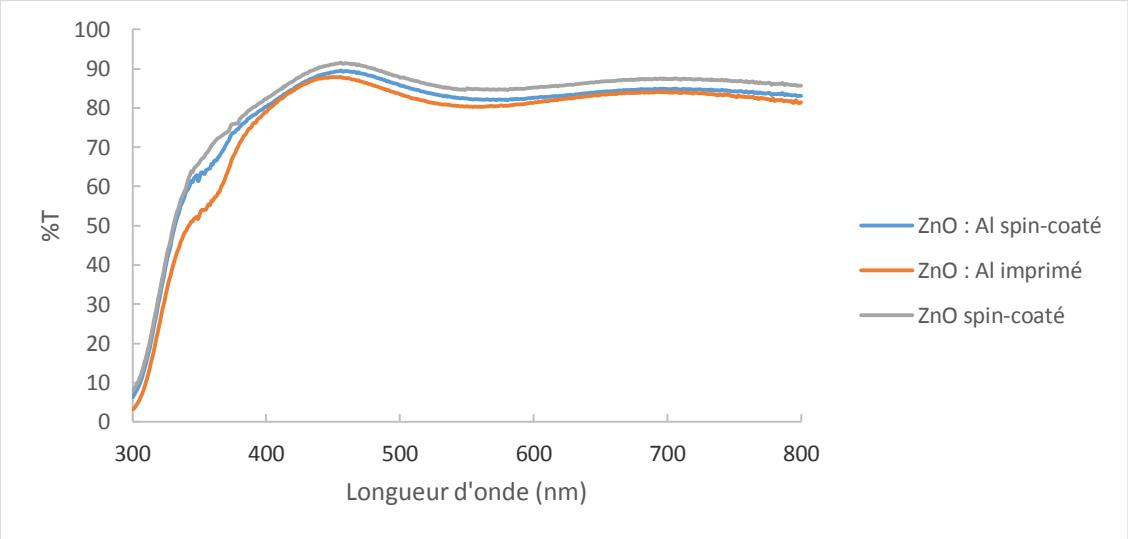
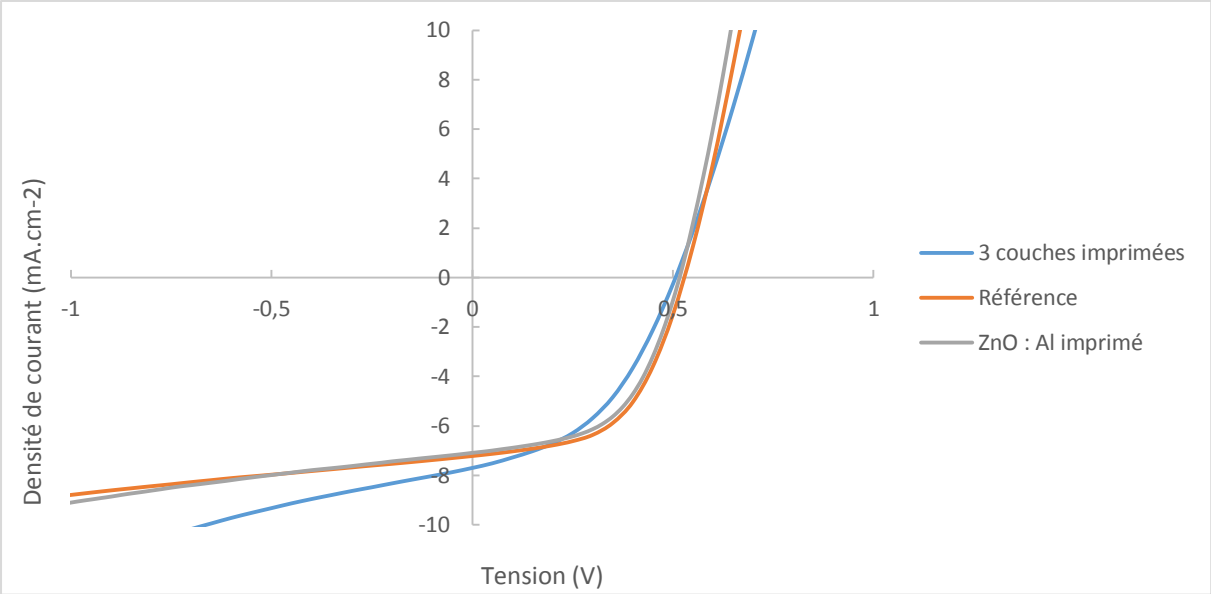


Figure 102 : Courbes de transmission des épaisseurs optimales (20 nm) des différents oxydes de zinc et leur mode de dépôt

Nous constatons que la courbe de transmission de l'oxyde de zinc classique est sensiblement plus élevée que celle de l'oxyde de zinc dopé. Ce dernier transmet moins la lumière du spectre visible. Quant à la comparaison entre le dépôt par spin-coating et par impression jet d'encre de l'oxyde de zinc dopé, nous pouvons voir que les courbes sont quasi-identiques (les épaisseurs obtenues étant similaires d'un mode de dépôt à un autre). Plus de 80% de la lumière est transmise pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm quel que soit le matériau ou le mode de dépôt.

4.3.3. Performances des dispositifs

La dernière étape passe par la caractérisation des cellules solaires inversées avec toutes les couches imprimées (sauf la couche active). Pour cela, une étude comparative a été effectuée avec la structure de référence entièrement déposée par centrifugation, une autre comprenant une couche imprimée (ZnO : Al) et la structure comprenant les trois couches imprimées. L'ensemble des courbes caractéristiques J(V) et des performances photovoltaïques des dispositifs sont représentées sur la figure 22.



	V_{CO} (V)	Jcc (mA.cm^{-2})	FF	n (%)	Rsérie (Ω)	Rshunt (Ω)
Ref	0,51	7,11	0,57	2,06	12	331
ZnO Al imprimé	0,51	7,08	0,55	1,97	11	352
3 couches imprimées	0,49	6,93	0,50	1,69	31	178

Figure 103 : Courbes J(V) et performances des cellules solaires inversées sur plastique sans couche imprimée, une couche imprimée et trois couches imprimées

Les résultats obtenus avec trois couches imprimées sont inférieurs à ceux de la référence ou avec une seule couche imprimée. Les paramètres photovoltaïques sont plus faibles avec une densité de courant en-dessous de 7 mA.cm^{-2} et un facteur de forme à 0,50 impliquant une résistance série de 21 Ω. Une hypothèse pourrait venir de l'accumulation des couches imprimées qui augmenterait les défauts de surface. Bien que les essais par impression jet d'encre du ZnO : Al ne soient pas complètement optimisés, nous avons pu élaborer des cellules solaires fonctionnelles. Dans le cas idéal il aurait fallu optimiser l'impression de l'oxyde de zinc et étudier la morphologie des couches avec le temps, notamment par LBIC et ainsi comprendre les mécanismes et les sites de dégradation de nos dispositifs.

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre nous avons pu voir qu'il était possible d'élaborer des cellules solaires inversées par impression jet d'encre. Les matériaux d'interface utilisés à savoir l'oxyde de tungstène et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium de l'entreprise Avantama sont de très bons matériaux d'interface imprimables. L'électrode supérieure d'argent est aussi un bon candidat dans l'élaboration de dispositifs tout imprimé.

Dans un premier temps, nous avons optimisé chaque couche selon les différents paramètres ajustables de l'imprimante Dimatix afin d'obtenir des films minces les plus homogènes possibles. Puis nous avons observé l'importance de la qualité de la surface des substrats de base pour éviter l'apport de défauts à nos cellules. Les cellules avec une seule couche d'interface imprimée présente des performances très proches de la référence, que ce soit avec le WO_3 ou le ZnO : Al.

La combinaison des couches imprimées WO_3 et argent est également très prometteuse. Concernant les structures de nos dispositifs avec trois couches imprimées, les performances sont plus faibles que celles des cellules élaborées par les méthodes de laboratoire. Il faudra donc optimiser ces résultats en travaillant davantage sur la morphologie des couches d'interfaces et notamment la rugosité de surface pour atteindre des performances similaires aux références.

Conclusion générale

La consommation énergétique mondiale ne cesse d'augmenter et des solutions sont possibles pour suppléer les énergies fossiles. Les énergies renouvelables font parties de ces solutions et le photovoltaïque est considéré comme l'énergie la plus prometteuse. Le photovoltaïque organique a quant à lui sa place pour des applications spécifiques telles que les smartphones / les appareils électroniques nomades avec des dispositifs flexibles et imprimés.

Dans cette thèse nous avons vu différents aspects liés aux interfaces dans les cellules solaires inversées : leur intérêt pour optimiser les performances, le remplacement du PEDOT : PSS par une encre répondant aux exigences de l'impression jet d'encre et le test de cellules avec trois couches imprimées dans le but d'industrialiser ces dispositifs. Ces études ont permis de valider ces différents points.

Tout d'abord nous avons expliqué le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique en déterminant les différents paramètres physiques liés à de tels dispositifs. Après avoir énuméré les solutions envisageables pour augmenter les performances, nous avons également traité de l'importance de la stabilité des dispositifs. En effet, il existe différents mécanismes limitant le bon fonctionnement d'une cellule solaire et limiter la dégradation est un enjeu important dans le but de les commercialiser.

A ce sujet, nous avons traité du rôle des interfaces dans l'OPV et de leur importance sur les paramètres physiques des cellules dans le second chapitre. Plus que de simples matériaux permettant le transport des charges aux électrodes respectives, ils améliorent la stabilité. Nous avons vu que l'apport des matériaux d'interface réduit la rugosité de surface ce qui implique une meilleure diffusion des électrons et des trous vers les électrodes et une diminution de la recombinaison de ces charges. De plus, nous avons vu qu'il existe des matériaux d'interface imprimables et que des voies d'amélioration existent pour atteindre des performances toujours plus élevées.

Après avoir exposé la principale contrainte de Disasolar pour la commercialisation de ces produits, nous avons parlé dans le troisième chapitre de deux matériaux d'interface susceptibles d'être utilisés à grande échelle à savoir l'oxyde de tungstène comme couche d'interface de transport de trous et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium comme couche de transport d'électrons. La particularité de ces encres est qu'il s'agit de dispersion de nanoparticules dans un ou plusieurs solvants ce qui permet d'obtenir des films minces de faibles épaisseurs compte tenu de leur faible conductivité. Après la qualification de ces encres nous avons testé ces matériaux sur verre et par spin-coating et les études comparatives avec la structure de référence ont montré des résultats tout à fait satisfaisants et très proches de ce qui a été fait. Il est donc possible d'élaborer des cellules solaires avec des rendements proches de 3% avec une couche active classique composée de P3HT : PCBM.

La validation de ces encres a permis de passer à l'étape suivante sur des substrats flexibles et avec une autre technique de dépôt à savoir l'impression jet d'encre décrite dans le chapitre 4. Cette dernière étape a mis en évidence la difficulté d'avoir des films homogènes et continus tout en maintenant des performances proches de la référence. De plus, les substrats utilisés

en PET/ITO présentaient des défauts limitant le bon fonctionnement de nos dispositifs. Cependant, l'impression des différentes couches s'est montrée prometteuse et la possibilité d'élaborer des cellules solaires tout imprimé est possible. Les performances obtenues tendent à se rapprocher des 2% pour des surfaces actives dix fois plus grandes que sur verre.
De nombreuses perspectives peuvent découler de ces travaux et dont voici quelques exemples :

- Réaliser des cellules solaires avec des couches actives utilisant des polymères à faible bande interdite tels que le PTB7 ou le PCPDTBT. De tels dispositifs pourraient atteindre des performances au-delà des 5%.

- Imprimer la couche active en plus de toutes les autres couches imprimées testées. Il serait très intéressant d'étudier la morphologie en impression et la comparer avec les types de dépôts classiques.

- Tester l'impression de l'électrode supérieure par une structure de type Ag/WO_3/Ag déjà utilisée par évaporation thermique.

- Tester le WO_3 en tant que couche d'interface de transport d'électrons. Il est déjà employé dans le cas des pérovskites et il pourrait l'être également dans l'OPV.

- Utiliser les travaux sur les nanofils d'argent dans le remplacement de l'ITO et évaluer les performances des cellules avec de telle structure.

Références

[1] World Population Prospects, the 2015 Revision, http://esa.un.org/unpd/wpp/Download/Standard/Population/

[2] http://www.survival.org.au/oil.php

[3] Key World Energy Statistics 2014 de l'AIE

[4] http://cleantechnica.com/2016/03/14/indian-aluminium-company-invest-100-million-renewable-energy/

[5] http://yourstory.com/2016/02/invest-karnataka-renewable-energy/

[6]http://www.connaissancedesenergies.org/energie-primaire-et-energie-finale-en-france-quelle-difference-140708

[7] http://www.greensaturdays.com/fr/2013/12/21/plantonsledecor/

[8] http://www.photovoltaique.info/-Contexte-mondial-.html

[9] Alexa Capital, "2016 will be another record year for solar in terms of new installations", 27 février 2016, site internet : http://alexa-capital.com/2016-will-another-record-year-solar-terms-new-installations/

[10] Coby S. Tao, Jiechao Jiang, Meng Tao, Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 95, Issue 12, Pages 3176-3180, December 2011

[11] X. Wu and P. Sheldon, A Novel Manufacturing Process For Fabricating Cds/CdTePolycrystalline Thin-Film Solar Cells, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Glasgow, Scotland, U.K., May 1-5, 2000

[12] Hitoshi Sai et al. "Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%." Applied Physics Letters 106, 213902, 2015

[13] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam, 40% efficient metamorphic GaInP / GaInAs / Ge multijunction solar cells, Applied Physics Letters, volume 90, 183516, 2007

[14] K. A. Bertness, C. Kramer and J. M. Olson, 29.5%-efficient GaInP/GaAs tandem solar cells, Applied Physics Letters, Volume 65, Issue 8, 22 August 1994

[15] D.König, K. Casalenuovo, Y. Takeda, G.Conibeer, J.F.Guillemoles, R.Patterson, L.M.Huang, M.A.Green, Hot carrier solar cells: Principles, materials and design, 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, Volume 42, Issue 10, Pages 2862-2866, September 2010

[16] Michael Grätzel, Dye-sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Volume 4, Issue 2, Pages 145–153, 31 October 2003

[17] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, Small-molecule organic solar cells with improved stability, Chemical Physics Letters, Volume 416, Issues 1-3, Pages 42-46, 29 November 2005

[18] Saliba M, Matsui T, Seo J-Y, Domanski K, Correa-Baena J-P, Nazeeruddin MK, Zakeeruddin SM, Tress W, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M., Cesium-containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. Energy and Environmental Science, 16-03-2016

[19] http://www.nrel.gov/ncpv/index.html?print

[20] http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-2

[21] 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, J. Am. Chem. Soc, 137 (44), pp 14149–14157, 2015

[22] Jingbo Zhao, Yunke Li, Guofang Yang, Kui Jiang, Haoran Lin, Harald Ade, Wei Ma and He Yan, Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents, Nature Energy 1, Article number, 15027, 2016

[23] http://www.ceradrop.com/en/

[24] http://tecsol.blogs.com/mon_weblog/2015/02/premi%C3%A8re-mondiale-pour-disasolar-un-panneau-solaire-organique-multi-couleurs.html

[25]http://www.power-eetimes.com/news/world%E2%80%99s-first-polychrome-organic-solar-module-revealed

[26] http://june-animaux.over-blog.com/2014/09/le-phasme-1.html

[27] Hoffmann, R., C. Janiak, and C. Kollmar, A chemical approach to the orbitals of organic Polymers Macromolecules, 24, 13, p. 3725-3746, 1991

[28] Zhicai He, Chengmei Zhong, Shijian Su, Miao Xu, Hongbin Wu & Yong Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure, Nature Photonics 6, 591-595, 2012

[29] Zhicai He, Biao Xiao, Feng Liu, Hongbin Wu, Yali Yang, Steven Xiao, ChengWang, Thomas P. Russell and Yong Cao, Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage, Nature Photonics, 1-6, 2015

[30] Elhadi A.A. Arbab, Bidini Taleatu & Genene T. Mola, Environmental stability of PTB7 : PCBM bulk heterojunction solar cell, Journal of Modern Optics, volume 61, Issue 21, 1749-1753, 2014

[31] Daniel Bahro, Manuel Koppitz & Alexander Colsmann, Tandem organic solar cells revisited, Nature Photonics, 10, 354-355, 2016

[32] Jurgen Kesters, Pieter Verstappen, Jorne Raymakers, Wouter Vanormelingen, Jeroen Drijkoningen, Jan D'Haen, Jean V. Manca, Laurence Lutsen, Dirk Jean Marie Vanderzande, and Wouter Maes, Enhanced Organic Solar Cell Stability by Polymer (PCPDTBT) Side Chain Functionalization, Chemistry of Materials, 27(4):1332-1341, 2015

[33] Zhong Zheng, Shaoqing Zhang, Jianqi Zhang, Yunpeng Qin, Wanning Li, Runnan Yu, Zhixiang Wei and Jianhui Hou, Over 11% Efficiency in Tandem Polymer Solar Cells Featured by a Low-Band-Gap Polymer with Fine-Tuned Properties, Adv. Mater. 28, 5133-5138, 2016

[34] Huifeng Yao, Yu Chen, Yunpeng Qin, Runnan Yu, Yong Cui, Bei Yang, Sunsun Li, Kai Zhang, and Jianhui Hou, Design and Synthesis of a Low Bandgap Small Molecule Acceptor for Efficient Polymer Solar Cells, Volume 28, Issue 37, Pages 8283–8287, 2016

[35] Tomomi Shimazaki and Takahito Nakajima, Theoretical study of exciton dissociation through hot states at donor–acceptor interface in organic photocell, Phys. Chem. Chem. Phys.**,**17, 12538-12544, 2015

[36] Carsten Deibel and Vladimir Dyakonov, Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, Rep. Prog. Phys. 73, 096401, 39pp, 2010

[37] Brütting W., Introduction to the physics of organic semiconductors, Physics of organic semiconductors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp 1-14, 2006

[38] Kevin M. Coakley and Michael D. McGehee, Conjugated Polymer Photovoltaic Cells, Chem. Mater. 16, 4533-4542, 2004

[39] J. Frenkel, Some remarks on the theory of the photoelectric effect, Physical Review 38, 309, 1931

[40] Knox, R. S. Theory of Excitons. Academic Press, New York; Bassani, F. and G. Pastori Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, 1975, Oxford

[41] Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B., Efficient Photodiodes from Interpenetrating Polymer Networks., Nature, 376, 498-500, 1995

[42] Pope M, Swenberg C. E., Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1999

[43] L.J.A. Koster, V. D. Mihailetchi, & P.W.M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, Appl. Phys. Lett., 88, N°9, 093511, 2006

[44] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. WalDauf, A.J. Heeger & C.J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, Advanced Materials 18, N°6, 789-794, 2006

[45] A. Cravino, Origin of the open circuit voltage of donor-acceptor solar cells: Do polaronic energy levels play a role? , Applied Physics Letters 91, N°24, 243502, 2007

[46] Scharber, M. C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency. Adv. Mater. 18, 789-794, 2006

[47] D. Credgington & J. R. Durrant, Insights from transient optoelectronic analyses on the open-circuit voltage of organic solar cells, The Journal of Physical Chemistry Letters, 3, N°11, 1465‑1478, 2012

[48] Bernard Ratier, Jean-Michel Nunzi, Matt Aldissi, Thomas M Kraft and Erwin Buncel, Organic solar cell materials and active layer designs – improvements with carbon nanotubes: a review, Polym Int, volume 61, 342-354, 2012

[49] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, J. Appl. Phys., 93, 3693, 2003

[50] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, Applied Physics Letters, 1986, 48, N°2, 183-185

[51] B. O'Regan & M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature, 353, 737-740, 1991

[52] Sariciftci N. S., Braun D., Zhang C., Srdanov V. I., Heeger A. J., Stucky G., Wudl F., Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, Applied Physics Letters, Vol. 62, n°6, p. 585–587, 1993

[53] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, « C_{60}: Buckminsterfullerene », Nature, vol. 318, p. 162-163, 1985

[54] Sean E. Shaheen, Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, Franz Padinger, Thomas Fromherz, 2.5% efficient organic plastic solar cells, Applied Physics Letter, 78, 841, 2001

[55] D. R. Kearns, G. Tollin and M. Calvin, J. Chem. Phys. 32, 1020, 1960

[56] P. J. Reucroft and W. H. Simpson, Photoelectronic effects in organic materials-I, Chlorophyll-chloranil lamellar systems, Photochemistry and Photobiology,Vol. 10, pp 79-86, 1969

[57] R. C. Nelson, Some Photoelectric Properties of Chlorophyll, The Journal of Chemical Physics 27, 864, 1957

[58] C. W. Tang and A. C. Albrecht, Transient photovoltaic effects in metal–chlorophylla–metal sandwich cells, The Journal of Chemical Physics 63, 953, 1975

[59] 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, Appl. Phys. Lett., volume 32, issue 8, 1978

[60] T. Tsutsui, T. Nakashima, Y. Fujita & S. Saito, Photovoltaic conversion efficiency in copper-phthalocyanine / perylene-tetracarboxylic acid benzimidazole heterojunction solar cells, Synthetic Metals, 71, 2281-2282, 1995

[61] P. Peumans, V. Bulovic & S.R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, Appl. Phys. Lett. 76, 2650-2652, 2000

[62] D. Kekuda, H.-S. Lin, M. Chyi Wu, J.-S. Huang, K.-C. Ho & C.-W. Chu, The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C_{70} bilayer solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 419-422, 2011

[63] Mohammad M. AL-Amar, Khalil J. Hamam, Gellert Mezei, Ramakrishna Guda, Nasser M. Hamdan, Clement A. Burns, A new method to improve the lifetime stability of small molecule bilayer heterojunction organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells volume 190, 270-274, 2013

[64] Saeed Saleh Ardestani, Rasul Ajeian, Moosa Nakhaee Badrabadi, Mohammad Tavakkoli, Improvement in stability of bilayer organic solar cells using an ultra-thin Au layer, Solar Energy Materials & Solar Cells, volume 111, 107-111, 2013

[65] Lin Xie, Soyeon Yoon, Yun Ju Cho, Kyungkon Kim, Effective protection of sequential solution-processed polymer/fullerene bilayer solar cell against charge recombination and degradation, Organic Electronics, Volume 25, Pages 212-218, October 2015

[66] F. Monestier, J.J. Simon, & al., Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT: PCBM blend, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91, 405-410, 2007

[67] G. Yu, K. Pakbaz & A.J. Heeger, Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photo-detectors with excellent visible ultraviolet sensitivity, Appl. Phys. Lett. 64, 3422-3424, 1994

[68] J.C. Hummelen, B.W. Knight, Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives, J. Org. Chem. 60, N°3, 532-538, 1995

[69] Y. Kim, S. A. Choulis & al., Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene, Applied Physics Letters 86, 063502, 2005

[70] http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/spectra.php

[71] United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere, "U.S. Standard Atmosphere, 1976", National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration, United States Air Force, Washington D.C., 1976

[72] http://data.noaa.gov/dataset/national-solar-radiation-database-nsrdb-station-data output-for-1991-to-2010

[73] J.K.J. Van Duren, A. Dhanabalan, P.A. Van Hal, R.A.J. Janssen, Low-bandgap polymer photovoltaic cells, Synth. Met. 121, 1587, 2001

[74] H. Neugebauer, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, R. Kiebooms, F. Wudl, S. Luzzati, Infrared spectroelectrochemical investigations on the doping of soluble poly(isothianaphthene methine) (PIM), J. Chem. Phys. 110, 12108, 1999

[75] P. Schinlinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C.J. Brabec, Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells, Journal of Applied Physics 95, N°5, 2816-2819, 2004

[76] Gadisa, A., Svensson, M., Andersson, M. R. & Inganäs, O. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. Appl. Phys. Lett. 84, 1609-1611, 2004

[77] T. Kietzke, D. A. M. Egbe, H. H. Horhold, and D. Neher, Comparative study of M3EH-PPV-based bilayer photovoltaic devices, Macromolecules, 39, 4018-4022, 2006

[78] C. J. Brabec, A. Cravino , D. Meissner, N.S. Sariciftci et al., Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. Adv. Funct. Mater. 11, 374-380, 2001

[79] J.D. Servaites, S. Yeganeh, T.J. Marks, M.A. Ratner, Efficiency enhancement in organic photovoltaic cells : consequences of optimizing series resistance, Adv. Funct. Mater. 20, 97-104, 2010

[80] Jørgensen M., Norrman K., Gevorgyan S. A., Tromholt T., Andreasen B., Krebs F. C., Stability of Polymer Solar Cells. Advanced Materials, 24, 580-612, 2012

[81] Pei Cheng and Xiaowei Zhan, Stability of organic solar cells: challenges and strategies, Chemical Society Reviews, 45, 2544-2582, 2016

[82] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 686-714, 2008

[83] Vida Turkovic,, Sebastian Engmann, Daniel A.M. Egbe, Marcel Himmerlich, Stefan Krischok, Gerhard Gobsch, Harald Hoppe, Multiple stress degradation analysis of the active layer in organic photovoltaics, Solar Energy Materials & Solar Cells 120, 654-668, 2014

[84] A. Dupuis, A. Tournebize, P.-O. Bussière, A. Rivaton and J.-L. Gardette, Morphology and photochemical stability of P3HT:PCBM active layers of organic solar cells, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 56 3, 34104, 2011

[85] Agnès Rivaton, Sylvain Chambon, Matthieu Manceau, Jean-Luc Gardette, Muriel Firon, Noëlla Lemaître, Stéphane Guillerez, Stéphane Cros, Impact of light on organic solar cells : Evolution of the chemical structure, morphology and photophysical properties of the active layer, Photonics for Solar Energy Systems II, Proc. of SPIE Vol. 7002, 70020I, 2008

[86] Rivaton A., Chambon S., Manceau M., Gardette J.-L., Lemaître N., Guillerez S., Light-induced degradation of the active layer of polymer-based solar cells, Polymer Degradation and Stability, Volume 95, n°3, p. 278‑284, 2010

[87] J.M. Kroon, M.M. Wienk, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells, Thin Solid Films 403-404, 223-228, 2002

[88] H. Neugebauer, C. Brabec, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 61, 35-42, 2000

[89] Xiaoniu Yang, Jeroen K. J. van Duren, René A. J. Janssen, Matthias A. J. Michels, and Joachim Loos, Morphology and Thermal Stability of the Active Layer in Poly(p-phenylenevinylene)/Methanofullerene Plastic Photovoltaic Devices, Macromolecules 37, 2151-2158, 2004

[90] Manceau M., Bundgaard E., Carlé J. E., Hagemann O., Helgesen M., Søndergaard R., Jørgensen M., Krebs F. C., « Photochemical stability of π-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb », Journal of Materials Chemistry, Volume 21, n°12, p. 4132, 2011

[91] E.A. Katz, S. Gevorgyan, M.S. Orynbayev, and F.C. Krebs, Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 36, 307-311, 2007

[92] M.P. De Jong, L.J. Van Ijzendoorn, M.J.A. De Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes, Applied Physics Letters 77, N°14, 2255-2257, 2000

[93] Arjun Singh, Monica Katiyar and Ashish Garg, Understanding the formation of PEDOT:PSS films by ink-jet printing for organic solar cell applications, RSC Adv., **5**, 78677-78685, 2015

[94] Seung Hun Eom, S. Senthilarasu, Periyayya Uthirakumar, Sung Cheol Yoon, Jongsun Lim, Changjin Lee, Hyun Seok Lim, J. Lee, Soo-Hyoung Lee, Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer, Organic Electronics 10, 536-542, 2009

[95] http://www.nanogap.es/

[96] M.O. Reese, A.J. Morfa, M.S. White, N. Kopidakis, S.E. Shaheen, G. Rumbles, D.S. Ginley, Short-term metal/organic interface stability investigations of organic photovoltaic devices, in: Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, 2008

[97] E.Voroshazi, B.Verreet, A.Buri, R.Muller, D.DiNuzzo, P.Heremans, Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer: fullerene solar cells, Org. Electron. 12, 736-744, 2011

[98] Hin-Lap Yipa and Alex K.-Y. Jen, Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells, Energy Environ. Sci., volume 5, 5994, 2012

[99] Jaehyung Hwang, Alan Wang, Antoine Kahn, Energetics of metal-organic interfaces : new experiments and assesments of the field, Materials Science and Engineering R 64, pages 1-31, 2009

[100] Kim J. Y., Kim S. H., Lee H.-H., Lee K., Ma W., Gong X., Heeger A. J. New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer, Advanced Materials., Volume 18, n°5, p. 572‑576, 3 mars 2006

[101] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A.J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, Nature Photonics, 3, 297-302, 2009

[102] Donggeon Han, Seunghyup Yoo, The stability of normal versus inverted organic solar cells under highly damp conditions: Comparison with the same interfacial layers, Solar Energy Materials & Solar Cells 128, 41-47, 2014

[103] H.-T.Teng, T.-Y.Lee, Y.-K.Chen ,H.-W.Wang ,G.Cao, Effect of $Al(OH)_3$ on the hydrogen generation of aluminum-water system, J.Power Sources 219, 16-21, 2012

[104] W. Qin, X. Xu, D. Liu, C. Ma, L. Yang, S. Yin, F. Zhang, J. Wei, Surface states of ZnO nanoparticles effect on the performance of inverted-organic solar cells, J. Renewable Sustainable Energy 5, 053106, 2013

[105] E. Voroshazi, B.Verreet, A.Buri, R.Müller, D.D.Nuzzo, P.Heremans, Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer : fullerene solar cells, Org. Electron.12, 736-744, 2011

[106] H. L. Yip, A. K. Y. Jen, Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells, Energy Environ. Sci. 5, 5994, 2012

[107] Z. G. Yin, S.-C. Chen , Q. D. Zheng , Organic and Hybrid Solar Cells, Springer International Publishing , pp 215-242, 2014

[108] Zhigang Yin, Jiajun Wei and Qingdong Zheng, Interfacial materials for organic solar cells : recent advances and perspectives, Adv.Sci, 3, 1500362, 2016

[109] Zhicai He, Chengmei Zhong, Xun Huang, Wai-Yeung Wong, Hongbin Wu, Liwei Chen, Shijian Su and Yong Cao, Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells, Adv. Mater., 23, 4636-4643, 2011

[110] Ji Hoon Seo, Han-Don Um, Atul Shukla, Inchan Hwang, Juyun Park, Yong-Cheol Kang, Chang Su Kim, Myungkwan Song, Kwanyong Seo, Low-temperature solution-processed flexible organic solar cells with PFN/AgNWs cathode, NanoEnergy 16, 122-129, 2015

[111] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jaewon Shim, Jens Meyer, Anthony J. Giordano, Hong Li, Paul Winget, Theodoros Papadopoulos, Hyeunseok Cheun, Jungbae Kim, Mathieu Fenoll, Amir Dindar, Wojciech Haske, Ehsan Najafabadi, Talha M. Khan, Hossein Sojoudi, Stephen Barlow, Samuel Graham, Jean-Luc Brédas, Seth R. Marder, Antoine Kahn, Bernard Kippelen, A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics, Science, volume 336, 2012

[112] H. Kang, S. Hong, J. Lee, K. Lee, Electrostatically self-assembled nonconjugated polyelectrolytes as an ideal interfacial layer for inverted polymer solar cells, Adv. Mater., 24, 3005-3009, 2012

[113] Mark T Greiner and Zheng-Hong Lu, Thin-film oxides in organic semiconductor devices : their electronic structures, work functions and interfaces, NPG Asia Materials 5, e55, 2013

[114] J. Huang, Z. G. Yin, Q. D. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, Energy Environ. Sci., 4, 3861, 2011

[115] X. Bulliard, S. G. Ihn , S. Yun, Y. Kim, D. Choi, J. Y. Choi, M. Kim, M. Sim , J. H. Park , W. Choi, K. Cho, Enhanced Performance in Polymer Solar Cells by Surface Energy Control, Adv. Funct. Mater., volume 20, Issue 24, 4381-4387, 2010

[116] Zhenhua Lin, Changyun Jiang, Chunxiang Zhu, and Jie Zhang, Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO_2 Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 713-718, 2013

[117] Antonio Guerrero, Sylvain Chambon, Lionel Hirsch and Germà Garcia-Belmonte, Light-modulated TiOx Interlayer Dipole and Contact Activation in Organic Solar Cell Cathodes, Adv. Funct. Mater., volume 24, issue 39, 6234-6240, 2014

[118] K. Hamada, N. Murakami, T. Tsubota, T. Ohno, Solution-processed amorphous niobium oxide as a novel electron collection layer for inverted polymer solar cells, Chem. Phys. Lett., volume 586, 81-84, 2013

[119] O. Wiranwetchayan, Z. Liang, Q. Zhang, G. Cao, P. Singjai, The Role of Oxide Thin Layer in Inverted Structure Polymer Solar Cells, Mater. Sci. Appl., volume 2, 1697-1701, 2011

[120] A. Puetz, T. Stubhan, M. Reinhard, O. Loesch, E. Hammarberg, S. Wolf , C. Feldmann, H. Kalt, A. Colsmann, U. Lemmer, Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95, 579-585, 2011

[121] H. P. Kim, A. R. bin M. Yusoff, H. M. Kim, H. J. Lee, G. J. Seo, J. Jang, Inverted organic photovoltaic device with a new electron transport layer, Nanoscale Res. Lett., 9, 150, 2014

[122] L. K. Yeh, K. Y. Lai, G. J. Lin, P. H. Fu, H. C. Chang, C. A. Lin, and J. H. He, Giant Efficiency Enhancement of GaAs Solar Cells with Graded Antireflection Layers Based on Syringelike ZnO Nanorod Arrays, Adv. Energy Mater. volume 1, issue 4, pages 506-510, 2011

[123] C. Y. Chen, J. R. D. Retamal, D. H. Lien, M. W. Chen, I. W. Wu, Y. Ding,, Y. L. Chueh, C. I. Wu, and J. H. He, Probing Surface Band Bending of Surface-Engineered Metal Oxide Nanowires, ACS Nano 6, 9366-9372, 2012

[124] Youssef Jouane, Silviu Colis, Guy Schmerber, Aziz Dinia, Patrick Lévêque, Thomas Heiser,Yves-André Chapuis, Influence of flexible substrates on inverted organic solar cells using sputtered ZnO as cathode interfacial layer, Organic Electronics 14, 1861-1868, 2013

[125] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO_3 hole selective layer, Appl. Phys. Lett. 93, 221107, 2008

[126] N. Mustapha, K.H. Ibnaouf, Z. Fekkai, A. Hennache, S. Prasad, A. Alyamani, Improved efficiency of solar cells based on BEHP-co-MEH-PPV doped with ZnO nanoparticles, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Volume 124, Issue 22, Pages 5524-5527, 2013

[127] Shailendra Kumar Gupta, Abhishek Sharma, Suman Banerjee, Radha Gahlot, Nikhil Aggarwal, Deepak, Ashish Garg, Understanding the role of thickness and morphology of the constituent layers on the performance of inverted organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 116, 135-143, 2013

[128] S. Chen, C. E. Small, C. M. Amb, J. Subbiah, T. H. Lai, S. W. Tsang, J. R. Manders, J. R. Reynolds, F. So, Inverted Polymer Solar Cells with Reduced Interface Recombination, Adv. Energy Mater., volume 2, 1333-1337, 2012

[129] Z. G. Yin, Q. D. Zheng, S.-C. Chen, D. D. Cai, L. Y. Zhou, J. Zhang, Bandgap Tunable $Zn_{1-x}Mg_xO$ Thin Films as Highly Transparent Cathode Buffer Layers for High-Performance Inverted Polymer Solar Cells, Adv. Energy Mater., volume 4, 1301404, 2014

[130] T. Stubhan, H. Oh , L. Pinna, J. Krantz, I. Litzov, C. J. Brabec, Inverted organic solar cells using a solution processed aluminum-doped zinc oxide buffer layer, Org.Electron., volume 12, 1539-1543, 2011

[131] M. Thambidurai, J. Y. Kim , J. Song, Y. Ko, H. J. Song, C. M. Kang, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, C. Lee, High performance inverted organic solar cells with solution processed Ga-doped ZnO as an interfacial electron transport layer, J. Mater. Chem. C, 1 , 8161-8166, 2013

[132] T. Z. Oo, R. D. Chandra, N. Yantara, R. R. Prabhakar, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, Zinc Tin Oxide (ZTO) electron transporting buffer layer in inverted organic solar cell, Org. Electron., volume 13 , 870-874, 2012

[133] Hsiu-Cheng Chen, Shu-Wei Lin, Jian-Ming Jiang, Yu-Wei Su, and Kung-Hwa Wei, Solution-Processed Zinc Oxide/Polyethylenimine Nanocomposites as Tunable Electron Transport Layers for Highly Efficient Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015

[134] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, Nat. Photon., 3, 297, 2009

[135] X. C. Bao, L. Sun, W. F. Shen, C. P. Yang, W. C. Chen, R. Q. Yang, Facile preparation of TiO_X film as an interface material for efficient inverted polymer solar cells, J.Mater. Chem. A, 2, 1732-1737, 2014

[136] Zhenhua Lin, Changyun Jiang, Chunxiang Zhu, and Jie Zhang, Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO_2 Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition, ACS Appl. Mater. Interfaces, volume 5, 713-718, 2013

[137] M. Thambidurai, Jun Young Kim, Hyung-jun Song, Youngjun Ko, N. Muthukumarasamy,, Dhayalan Velauthapillai, Victor W. Bergmann, Stefan A. L. Weber and Changhee Lee, Enhanced power conversion efficiency of inverted organic solar cells by using solution processed Sn-doped TiO_2 as an electron transport layer, J.Mater.Chem.A, 2, 11426, 2014

[138] M. Thambidurai, Jun Young Kim, Youngjun Ko, Hyung-jun Song, Hyeonwoo Shin, Jiyun Song, Yeonkyung Lee, N. Muthukumarasamy, Dhayalan Velauthapillai and Changhee Lee, High-efficiency inverted organic solar cells with polyethylene oxide-modified Zn-doped TiO_2 as an interfacial electron transport layer Nanoscale, 6, 8585, 2014

[139] Arif Kösemen,Zühal Alpaslan Kösemen, Betül Canimkubey, Mustafa Erkovan, Fevzihan Basarir, Sait Eren San, Osman Örnek, Ali Veysel Tunç, Fe doped TiO_2 thin film as electron selective layer for inverted solar cells, Solar Energy 132, 511–517, 2016

[140] Kim R., Cho S., Park W.G., Cho D.Y., Oh S.-J., Martin R.S., Berthet P. Park, J.G. Yu J., Charge and magnetic states of rutile TiO_2 doped with Cr ions. J. Phys.: Condens. Matter 26, 146003, 2014

[141] Ranjitha A., Muthukumarasamy N., Thambidurai M., Velauthapillai, Dhayalan, Kumar A.M., Gasem Z.M., Inverted organic solar cells based on Cd-doped TiO_2 as an electron extraction layer. Superlattices Microstruct. 74, 114–122, 2014

[142] S. Trost, A. Behrendt , T. Becker , A. Polywka, P. Görrn, T. Riedl, Tin Oxide (SnO_x) as Universal "Light-Soaking" Free Electron Extraction Material for Organic Solar Cells, Adv. Energy Mater. , volume 5, 1500277, 2015

[143] Barbot A., Lucas B., Di Bin C., Ratier B., Cesium Carbonate-Doped 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Dianhydride Used as Efficient Electron Transport Material in Polymer Solar Cells. Organic Electronics, volume 15, 858-863, 2014

[144] Jinsong Huang, Zheng Xu and Yang Yang, Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate, Adv. Funct. Mater., volume 17, 1966-1973, 2007

[145] Barbot A., Lucas B., Di Bin C., Ratier B., Aldissi M., Optimized Inverted Polymer Solar Cells Incorporating Cs_2CO_3-Doped C_{60} as Electron Transport Layer. Applied Physics Letters, 102, 2013

[146] Yongju Park, Seunguk Noh, Donggu Lee, Junyoung Kim and Changhee Lee, Study of the Cesium Carbonate (Cs_2CO_3) Inter Layer Fabricated by Solution Process on P3HT : PCBM Solar Cells, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 538, pp. 20-27, 2011

[147] Hua-Hsien Liao, Li-Min Chen, Zheng Xu, Gang Li, and Yang Yang, Highly efficient inverted polymer solar cell by low temperature annealing of Cs_2CO_3 interlayer, Applied Physics Letters 92, 173303, 2008

[148] J. Peng, Q. J. Sun, Z. C. Zhai, J. Y. Yuan, X. D. Huang, Z. M. Jin, K. Y. Li, S. D. Wang, H. Q. Wang, W.L. Ma, Low temperature solution-processed alumina for organic solar cells, Nanotechnology, volume 24, 484010, 2013

[149] H.-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and G. Li, Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency, Nat. Photonics, volume 3, 649-653, 2009

[150] H.-L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek and A. K. Y. Jen, Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells, Appl. Phys. Lett., volume 92, 193313, 2008

[151] S. E. Saheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromberz and J. C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells, Appl. Phys. Lett., volume 78, 841-843, 2001

[152] C. Y. Li, T. C. Wen, T. F. Guo and S. S. Hou, A facile synthesis of sulfonated poly(diphenylamine) and the application as a novel hole injection layer in polymer light emitting diodes, Polymer, volume 49, Issue 4, 957-964, 2008

[153] J. Jang, J. Ha and K. Kim, Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer, Thin Solid Films, volume 516, Issue 10, 3152-3156, 2008

[154] Christoph Winder and Niyazi Serdar Sariciftci, low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells, Journal Mater. Chem., volume 14, Issue 7, pages 1077-1086, 2004

[155] J.M. Kroon, M.M. Wienk, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells, Thin Solid Films 403-404, pages 223-228, 2002

[156] Tsai-Cheng Li, Rwei-Ching Chang, Improving the Performance of ITO Thin Films by coating PEDOT:PSS, International Journal of precision engineering and manufacturing-green technology, volume 1, No. 4, pages 329-334, octobre 2014

[157] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs and R. Mertens, Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions, Thin Solid Films, 403-404, 297, 2002

[158] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson and D. D. C. Bradley, Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells, Org. Electron., volume 10, 205-209, 2009

[159] A. Berntsen, Y. Croonen, C. Liedenbaum, H. Schoo, R.-J. Visser, J. Vleggaar and P. van de Weijer, Opt. Mater., Amsterdam, volume 9, 125, 1998

[160] A. Sharma, G. Andersson, D.A. Lewis, Role of humidity on indium and tin migration in organic photovoltaic devices, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 4381-4387, 2011

[161] P. Skraba, G. Bratina, S. Igarashi, H. Nohira, K. Hirose, In diffusion and electronic energy structure in polymer layers on In tin oxide, Thin Solid Films 519, 4216-4219, 2011

[162] Marco Notarianni, Kristy Vernon, Alison Chou, Muhsen Aljada, Jinzhang Liu,Nunzio Motta, Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells, Solar Energy, volume 106, pages 23-37, 2014

[163] Yao Kai, Michael Salvador, Chu-Chen Chueh, Xu-Kai Xin, Yun-Xiang Xu, Dane W. deQuilettes, Ting Hu, Yiwang Chen, David S. Ginger and Alex K.-Y. Jen, A General Route to Enhance Polymer Solar Cell Performance using Plasmonic Nanoprisms, Adv. Energy Mater., 1400206, pages 1-7, 2014

[164] Kohshin Takahashi, Taiki Nishi, Syouko Suzaka, Yasunori Sigeyama, Takahiro Yamaguchi, Jun-ichi Nakamura, Kazuhiko Murata, Performance Improvement by Inserting an Electrodeposited ZnO into ITO/Organic Solid Interface in Organic Solid-state Solar Cells, chemistry letters 34, 6, 768-769, 2005

[165] D. C. Lim, K. D. Kim, S. Y. Park, E. M. Hong, H. O. Seo, J. H. Lim, K. H. Lee, Y. Jeong, C. Song, E. Lee, Y. D. Kim, S.Cho, Towards fabrication of high-performing organic photovoltaics: new donor-polymer, atomic layer deposited thin buffer layer and plasmonic effects, Energy Environ. Sci. , 5 , 9803-9807, 2012

[166] Jyongsik Jang, Jungseok Ha, Kyungho Kim, Organic light-emitting diode with polyaniline-poly(styrene sulfonate) as a hole injection layer, Thin Solid Films 516, 3152-3156, 2008

[167] W. C. Zhao, L. Ye, S. Q. Zhang, B. Fan, M. L. Sun, J. H. Hou, Ultrathin Polyaniline-based Buffer Layer for Highly Efficient Polymer Solar Cells with Wide Applicability, Sci. Rep., 4, 6570, 2014

[168] Globally Harmonized System of classification and labelling of chemicals (GHS), 6th edition reviewed, United Nations, New York and Genève, 2015

[169] Hana Choi, BongSoo Kim, Min Jae Ko, Doh-Kwon Lee, Honggon Kim, Sung Hyun Kim, Kyungkon Kim, Solution processed WO_3 layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells, Organic Electronics 13, 959-968, 2012

[170] Tobias Stubhan, Ning Li, Norman A. Luechinger, Samuel C. Halim, Gebhard J. Matt, and Christoph J. Brabec, High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO_3 Hole Extraction Layer, Adv. Energy Mater., volume 2, issue 12, 1433-14382012

[171] Mei-Feng Xu, Lin-Song Cui, Xiao-Zhao Zhu, Chun-Hong Gao, Xiao-Bo Shi, Zhi-Ming Jin, Zhao-Kui Wang, Liang-Sheng Liao, Aqueous solution-processed MoO_3 as an effective interfacial layer in polymer/fullerene based organic solar cells, Organic Electronics 14, 657-664, 2013

[172] Ping-Yi Ho, Jen-Yu Sun, Shao-Hsuan Kao, Chia-Yu Kao, Shang-Hong Lin, Shiang Lan, Wei-Hsuan Tseng, Chih-I Wu, Ching-Fuh Lin, The effects of MoO_3 treatment on inverted PBDTTT-C:$PC_{71}BM$ solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, volume 119, 235-240, 2013

[173] F. X. Xie, W. C. H. Choy, C. D. Wang, X. C. Li, S. Q. Zhang, J. H. Hou, Low-Temperature Solution-Processed Hydrogen Molybdenum and Vanadium Bronzes for an Efficient Hole-Transport Layer in Organic Electronics, Adv. Mater., volume 25, 2051-2055, 2013

[174] Jae-Hyoung Kim, Eung-Kyu Park, Ji-Hwan Kim, Hyeong Jun Cho, Dong-Hoon Lee, and Yong-Sang Kim, Improving Charge Transport of P3HT:PCBM Organic Solar Cell using MoO_3 Nanoparticles as an Interfacial Buffer Layer, Electron. Mater. Lett., Vol. 12, No. 3, pp. 383-387, 2016

[175] Se-Phin Cho, Jun-Seok Yeo, Dong-Yu Kim, Seok-in Na, Seok-Soon Kim, Brush painted V_2O_5 hole transport layer for efficient and air-stable polymer solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 132, 2015, 196-203

[176] F. Jiang, W. C. H. Choy, X. C. Li, D. Zhang, J. Q. Cheng, Post-treatment-Free Solution-Processed Non-stoichiometric NiO_x Nanoparticles for Efficient Hole-Transport Layers of Organic Optoelectronic Devices, Adv. Mater., 27, 2930-2937, 2015

[177] http://www.creadhesif.com/tutoriels/la-serigraphie-expliquee.html

[178] http://www.larousse.fr/archives/grande-encyclopedie/page/5462

[179] http://indus.graph.free.fr/Pages/ProcImp/Procede2.html

[180] http://www.cogeprint.fr/Procede-offset.html

[181] https://www.researchgate.net/figure/242012773_fig6_Figure-1-Schematic-illustration-of-knife-coating-and-slot-die-coating-process

[182] http://www.usinenouvelle.com/article/le-vivant-s-imprime-en-3-d.N196125

[183] Myun-sung, Hwang, Bong-yong Jeong, Jooho Moon, Sang-Ki Chun, Jihoon Kim, Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes, Materials Science and Engineering B, volume 176, 1128-1131, 2011

[184] Jin-A. Jeong, Jihoon Kim, Han-Ki Kim, Ag grid/ITO hybrid transparent electrodes prepared by inkjet printing, Solar Energy Materials & Solar Cells, volume 95, 1974-1978, 2011

[185] Finn DJ, Lotya M, Coleman JN, Inkjet printing of silver nanowire networks, ACS Appl Mater Interfaces., volume 7, issue 17, pages 9254-9261, 2015

[186] Philipp Maisch, Kai Cheong Tam, Luca Lucera, Hans-Joachim Egelhaaf, Horst Scheiber, Eugen Maier, Christoph J. Brabec, Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells, Organic Electronics, volume 38, 139-143, 2016

[187] Lange A., Wegener M., Fischer B., Janietz S., Wedel A., solar cells with inkjet printed polymer layers, energy procedia, volume 31, 150-158, 2012

[188] Lange A., Schindler W., Wegener M., Fostiropoulos K., Janietz S., Inkjet printed solar cell active layers prepared from chlorine-free solvent systems, Sol. Energy Mater. Sol. cells, volume 109, 104-110, 2013

[189] Arjun Singh, Shailendra Kumar Gupta, Ashish Garg, Inkjet printing of NiO films and integration as hole transporting layers in polymer solar cells, Scientific Reports 7, Article number: 1775, 2017

[190] Alexandre Gheno, Trang Thi Thu Pham, Catherine Di Bin, Johann Bouclé, Bernard Ratier, Sylvain Vedraine, Printable WO_3 electron transporting layer for perovskite solar cells: Influence on device performance and stability, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 161, March 2017, Pages 347-354

[191] Jung S., Sou A., Banger K., Ko D-H., Chox P.C. Y., McNeill C.R., Sirringhaus H., all-inkjet-printed, all-air processed solar cells, Adv. Energy Mater., volume 4, issue 14, 1400432, 2014

[192] Thèse Mélodie chaperon, Formulation et impression d'encres pour l'élaboration par impression jet d'encre de modules photovoltaïques organiques, 2016

[193] Eric Danielson, Harish Subbaraman, Ananth Dodabalapur, Inkjet printing of carrier transport layers for inverted organic solar cells, Proc. of SPIE Vol. 8819, 881903-1

[194] Koudai Kiriishi, Kosei Hashiba, Jiayu Qiu, Tatsuki Yanagidate, Masaya Ohzeki, Shunjiro Fujii, Hiromichi Kataura & Yasushiro Nishioka, Solution-Processed NiO Layers for PTB7: $PC_{71}BM$ Organic Solar Cells, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 620:1, pages 38-44, 2015

[195] Jesse R. Manders, Sai-Wing Tsang, Michael J. Hartel, Tzung-Han Lai, Song Chen, Chad M. Amb, John R. Reynolds and Franky So, Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, Adv. Funct. Mater., volume 23, issue 23, pages 2993-3001, 2013

[196] Sylvain Chambon, Lionel Derue, Michel Lahaye, Bertrand Pavageau, Lionel Hirsch and Guillaume Wantz, MoO_3 Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells, Materials, 5, pages 2521-2536, 2012

[197] Mei-Feng Xu, Lin-Song Cui, Xiao-Zhao Zhu, Chun-Hong Gao, Xiao-Bo Shi, Zhi-Ming Jin, Zhao-Kui Wang, Liang-Sheng Liao, Aqueous solution-processed MoO_3 as an effective interfacial layer in polymer/fullerene based organic solar cells, Organic Electronics volume 14, pages 657-664, 2013

[198] Hana Choi, BongSoo Kim, Min Jae Ko, Doh-Kwon Lee, Honggon Kim, Sung Hyun Kim, Kyungkon Kim, Solution processed WO_3 layer for the replacement of PEDOT:PSS layer in organic photovoltaic cells, Organic Electronics volume 13, pages 959-968, 2012

[199] Chen Tao, Shengping Ruan, Guohua Xie, Xiangzi Kong, Liang Shen, Fanxu Meng, Caixia Liu, Xindong Zhang, Wei Dong and Weiyou Chen, Role of tungsten oxide in inverted polymer solar cells, Applied Physics Letters 94, 043311, 2009

[200] Jian Wu, Yupeng Zhang, Peng Xu, Wenbin Guo, Liang Shen, Shengping Ruan, Role of solution-processed V_2O_5 in P3HT:PCBM based inverted polymer solar cells, Synthetic Metals 170, pages 7-10, 2013

[201] Se-Phin Cho, Jun-Seok Yeo, Dong-Yu Kim, Seok-in Na, Seok-Soon Kim, Brush painted V_2O_5 hole transport layer for efficient and air-stable polymer solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 132, pages 196-203, 2015

[202] Thèse Martin Schirr-Bonnans, fonctionnalisation de surfaces et d'interfaces dans les cellules solaires organiques imprimées, Laboratoire XLIM, département MINACOM, 2014

[203] Jing-Shun Huang, Chen-Yu Chou and Ching-Fuh Lin, Efficient and Air-Stable Polymer Photovoltaic Devices With WO_3–V_2O_5 Mixed Oxides as Anodic Modification, IEEE Electron Device Letters, Vol. 31, N°4, 2010

[204] Jian-Lin Chiu, Ming-Yi Lin, Kai-Hsun Chanq and Ching-Fuh Lin, Stability promotion of the inverted polymer solar cells with mixed metal oxide modification, IEEE, 2011

[205] R. Steim, S. A. Choulis, P. Schilinsky and C. J. Brabec, Interface modification for highly efficient organic photovoltaics, Appl. Phys. Lett. volume 92, issue 9, 093303, 2008

[206] Zhenhua Lin, Changyun Jiang, Chunxiang Zhu and Jie Zhang, Development of Inverted Organic Solar Cells with TiO_2 Interface Layer by Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition, ACS Appl. Mater. Interfaces, issue 5, pages 713-718, 2013

[207] Youssef Jouane, Silviu Colis, Guy Schmerber, Aziz Dinia, Patrick Lévêque, Thomas Heiser, Yves-André Chapuis, Influence of flexible substrates on inverted organic solar cells using sputtered ZnO as cathode interfacial layer, Organic Electronics volume 14, pages 1861-1868, 2013

[208] Zhiqiang Liang, RuiGao, Jo-LinLan, Orawan Wiranwetchayan, Qifeng Zhang, Chundong Li, Guozhong Cao, Growth of vertically aligned ZnO nanowalls for inverted polymer solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells volume 117, pages 34-40, 2013

[209] Andreas Puetz, Tobias Stubhan, Manuel Reinhard, Oliver Loesch, Elin Hammarberg, Silke Wolf, Claus Feldmann, Heinz Kalt, Alexander Colsmann, Uli Lemmer, Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles, Solar Energy Materials & Solar Cells 95, pages 579-585, 2011

[210] M.Thambidurai, Jun Young Kim, Jiyun Song, Youngjun Ko, Hyung-jun Song, Chan-mo Kang, N.Muthukumarasamy, Dhayalan Velauthapillai and Changhee Lee, High Performance Inverted Organic Solar Cells with Solution Processed Ga-Doped ZnO as Interfacial Electron Transport Layer, J. Mater. Chem. C, 1, issue 48, pages 8161-8166, 2013

[211] Harald Hagendorfer, Karla Lienau, Shiro Nishiwaki, Carolin M. Fella, Lukas Kranz, Alexander R. Uhl , Dominik Jaeger, Li Luo, Christina Gretener, Stephan Buecheler, Yaroslav E. Romanyuk, and Ayodhya N. Tiwari, Highly Transparent and Conductive ZnO: Al Thin Films from a Low Temperature Aqueous Solution Approach, Adv.Mater., volume 26, pages 632-636, 2014

[212] B.L Low, F.R. Zhu, K.R. Zhang, S.J. Chua, An in situ sheet resistance study of oxidative-treated indium tin oxide substrates for organic light emitting display applications, Thin Solid Films volume 417, pages 116-119, 2002

[213] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopies, J. Appl. Phys. volume 87, issue 1, pages 295-298, 2000

[214] F. Rupp, L. Scheideler, J. Geis-Gerstorfer, Effect of heterogenic surface on contact angle hysteresis: dynamic contact angle analysis in material sciences, Chem. Eng. Technol. volume 25, issue 9, pages 877-882, 2002

[215] Z. Zhong, Y. Zhong, C. Liu, S. Yin, W. Zhang, D. Shi, Study on the surface wetting properties of treated indium-tin-oxide anodes for polymer electroluminescent devices, Phys. Stat. Solid A, volume 198 (1), pages 197-203, 2003

[216] J .S .Kim, F .Cacialli, M .Granstrom, R .H .Friend, N .Johansson, W .R . Salaneck, R .Daik, W .J .Feast, characterization of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films, Synth .Met. Volume 101, issue 1-3, pages 111-112, 1999

[217] Yuang-Tung Cheng, Jyh-Jier Ho, Chien-Kun Wang, William Lee, Chih-Chiang Lu, Bao-Shun Yau, Jhen-Liang Nain, Shun-Hsyung Chang, Chiu-Cheng Chang, Kang L. Wang, Improvement of organic solar cells by flexible substrate and ITO surface treatments, Applied Surface Science, volume 256, pages 7606-7611, 2010

[218] Soo Young Kim and Jong-Lam Lee, Ki-Beom Kim and Yoon-Heung Tak, Effect of ultraviolet–ozone treatment of indium–tin–oxide on electrical properties of organic light emitting diodes, Journal of Applied Physics, Vol 95, n°5, 2004

[219] J. Lawrence, Phys. Fluids 31, volume 2786, 1988

[220] L.M. Peurrung and D. B. Graves, Film Thickness Profiles over Topography in Spin Coating, J. Electrochem. Sot. Volume 138, issue 7, pages 2115-2124, 1991

[221] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell and D. W. Hess, A mathematical model for spin coating of polymer resists, J. Appl. Phys. volume 56, page 1199, 1984

[222] A. Jenekhe, Coating flow of non-Newtonian fluids on a flat rotating disk, Indian Eng. Chem. Fundam. Volume 23, pages 432-436, 1984

[223] Vyomesh R. Buch, Review on electrochromic property for WO_3 thin films using different deposition techniques, Materials Today: Proceedings, Volume 3, Issue 6, pages 1429-1437, 2016

[224] Roberto M. Torresi, Susana I. Cordoba de Torresi, Electrochromic behavior of WO_3 nanoplate thin films in acid aqueous solution and a protic ionic liquid, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 765, pages 111-117, 2016

[225] Mathieu Grandcolas, Laura Sinault, François Mosset, Alain Louvet, Nicolas Keller, Valérie Keller, Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO_3-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents, Applied Catalysis A: General, Volume 391, Issues 1-2, Pages 455-467, 2011

[226] A.Hemberg, S.Konstantinidis, P.Viville, F.Renaux, J.P.Dauchot, E.Llobet, R.Snyders, Effect Of the thickness of reactively sputtered WO_3 Submicron thin films used for NO_2 detection, Sensors and Actuators B volume 171-172, pages 18-24, 2012

[227] Shaohong Wei, Yun Xing, Yahui Li, Yan Zhao, Weimin Du, Meihua Zhou, Preparation and gas sensing properties of flower-like WO_3 hierarchical architecture, Vacuum, Volume 129, Pages 13-19, 2016

[228] Yoon Hak Kim, Soonnam Kwon, Jong Hoon Lee, Soon Mi Park, Young Mi Lee, and Jeong Won Kim, Hole Injection Enhancement by a WO_3 Interlayer in Inverted Organic Light-Emitting Diodes and Their Interfacial Electronic Structures, J. Phys. Chem. C, volume 115, issue 14, pages 6599-6604, 2011

[229] Shun-Wei Liu , Tsung-Hao Su, Po-Chien Chang, Tzu-Hung Yeh, Ya-Ze Li, Ling-Jie Huang, Yu-Hui Chen, Chun-Feng Lin, ITO-free, efficient, and inverted phosphorescent organic light-emitting diodes using a WO_3/Ag/WO_3 multilayer electrode, Organic Electronics, Volume 31, pages 240-246, 2016

[230] Seok-Min Yong, Tsvetkov Nikolay, Byung Tae Ahn, Do Kyung Kim, One-dimensional WO_3 nanorods as photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, Journal of Alloys and Compounds, Volume 547, pages 113-117, 2013

[231] H. Simchi, B.E. McCandless, T. Meng, W.N. Shafarman, Structural, optical, and surface properties of WO_3 thin films for solar cells, Journal of Alloys and Compounds, volume 617, pages 609-615, 2014

[232] Mark T. Greiner, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, Zhi-Bin Wang, Jacky Qiu and Zheng-Hong Lu, Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides, Nature Materials, Vol 11, pages 76-81, 2012

[233] Jens Meyer, Sami Hamwi , Michael Kröger , Wolfgang Kowalsky , Thomas Riedl and Antoine Kahn, Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications, Adv. Mater., volume 24, issue 40, pages 5408-5427, 2012

[234] Matthias Weil and Wolf-Dieter Schubert, Vienna University of Technology, Institute of Chemical Technologies and Analytics, Austria, The Beautiful Colours of Tungsten Oxides, ITIA, juin 2013

[235] International Tungsten Industry Association, The Beautiful Colours of Tungsten Oxides, ITIA, Newsletter, June 2013

[236] Thèse Richard Garuz, Caractérisations optiques (LBIC, LBIV) et validation d'encres pour des cellules et des modules solaires photovoltaïques organiques, 2015

[237] Frédéric Guillain, Dimitris Tsikritzis, George Skoulatakis, Stella Kennou, Guillaume Wantz, Laurence Vignau, Annealing-free solution-processed tungsten oxide for inverted organic solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 122, pages 251-256, 2014

[238] Seungchan Han, Won Suk Shin, Myungsoo Seo, Dipti Gupta, Sang-Jin Moon,Seunghyup Yoo, Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes, Organic Electronics 10, pages 791-797, 2009

[239] Tobias Stubhan, Ning Li, Norman A. Luechinger , Samuel C. Halim, Gebhard J. Matt and Christoph J. Brabec, High Fill Factor Polymer Solar Cells Incorporating a Low Temperature Solution Processed WO_3 Hole Extraction Layer, Adv. Energy Mater. 2012, Volume 2, Issue 12, pages 1433-1438, 2012

[240] A. Dupuis, A. Tournebize, Pierre-Olivier Bussiere, Agnes Rivaton, Jean-Luc Gardette, Morphology and photochemical stability of P3HT:PCBM active layers of organic solar cells, European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences, volume 56 N°3, article n°34104, 2011

[241] Thèse Matthieu Manceau, Impact de la lumière sur la couche active des cellules photovoltaïques organiques, 2009

[242] site internet : lachimie.fr

[243] Nanoparticles : synthetis, stabilization, passivation and functionalization, Ramanathan Nagarajan and T.Alan Halton, ACS Symposium series 996, American Chemical Society, Washington DC, 2008

[244] Andreas Puetz, Tobias Stubhan, Manuel Reinhard, Oliver Loesch, Elin Hammarberg, Silke Wolf, Claus Feldmann, Heinz Kalt, Alexander Colsmann, Uli Lemmer, Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles, Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 579-585, 2011

[245] Aung Ko Ko Kyaw, Xiaowei Sun, De Wei Zhao, Swee Tiam Tan, Yoga Divayana, and Hilmi Volkan Demir, Improved Inverted Organic Solar Cells With a Sol-Gel Derived Indium-Doped Zinc Oxide Buffer Layer, IEEE Journal of selected topics in quantum electroncis, Vol 16, N°6, 2010

[246] Hanxiao Liu, Zhenghui Wu, Jianqiao Hu, Qunliang Song, Bo Wu, Hoi Lam Tam, Qingyi Yang, Wing Hong Choi and Furong Zhu, Efficient and ultraviolet durable inverted organic solar cells based on an aluminum-doped zinc oxide transparent cathode, Applied Physics Letters volume 103, 043309, 2013

[247] Xuan Yu, Xiaoming Yu, Jianjun Zhang, , Gengshen Zhao, Jian Ni, Hongkun Cai and Ying Zhao, Efficiency boosting of inverted polymer solar cells with a polyvinylpyrrolidone-modified Al-doped ZnO electron transport layer, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 128, Pages 307-312 September 2014

[248] Matthew O. Reese et al., Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices, Solar Energy Materials & Solar Cells 95, 1253-1267, 2011

[249] William Thomson, On a self-acting apparatus multiplying and maintening Electric Charges with applications to illustrate the Voltaic Theory, LII Proceedings of Learned Societies, Royal Society, 20 Juin 1867

[250] J.Heinzl, C.H. Hertz, Ink-Jet Printing, Advances in electronics and electron physics, volume 65, pages 91-171, 1985

[251] http://www.ecglibrary.com/ecghist.html

[252] Sweet R.G., High Frequency recording with electrostatically deflected ink jets, Stanford Electronic Laboratory Rep. n°1722-1, Université de Stanford, Stanford, Californie, 1964

[253] Winston C. R., Method and apparatus for transferring ink, brevet américain 3.060.429, 1962

[254] http://www.impression-numerique-textile.com/la%20meccanica.html

[255] Shirakawa HL, Edwin J, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. J. Chemical Society, Chemical Communications, 16, 578, 1977

[256] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 635,1979

[257] Ratier B., Gauneau M., Moliton A., Froyer G., Chaplain R., Le Hüe C. and Moliton J. P., J. Phys. III France, 2, 1757-1777, 1992

[258] Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film. Appl. Phys. Lett., 49 (18), 1210-1212, 1986

[259] Tang CW, VanSlyke SA. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett. ; 51, 913-915, 1987

[260] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes, Nature 347, 539-541, 1990

[261] Bao Z et al. High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques. Chem. Mater., volume 9 ,1299-1301, 1997

[262] X. Yan and P. Gu, review of rapid prototyping technologies and systems, Computer-Aided Design, Vol. 26, No. 4, 307-318, 1996

[263] D. Pede, G. Serra, D. De Rossi, Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography, Materials Science and Engineering (C 5), 289-291, 1998

[264] V. Marin, E. Holder & al., Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 26, n°4, 319-324, 2005

[265] Hoth CN, Choulis SA, Schilinsky P, Brabec CJ. High photovoltaic performance of inkjet printed polymer:fullerene blends. Adv. Mater., 19 (22), 3973-3978, 2007

[266] Hoth CN, Choulis SA, Schilinsky P, Brabec CJ. On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells. J. Mater. Chem., 19 (30), 5398-5404, 2009

[267] S.H. Eom, S. Senthilarasu & al., Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer, Organic Electronics, Vol. 10, n°3, 536-542, 2009

[268] K. X. Steirer, J. J. Berry & al., Ultrasonically sprayed and inkjet printed thin film electrodes for organic solar cells, Thin Solid Films, Vol. 517, n°8, 2781-2786, 2009

[269] S. H. Eom, H. Park & al., High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives, Organic Electronics, Vol. 11, n°9, 1516-1522, 2010

[270] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi & al., Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area, Solar Energy Materials & Solar Cells, 100, 97-114, 2012

[271] D.S. Hecht , L. Hu & G. Irvin, Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures, Adv. Mater, 23, 1482-1513, 2011

[272] Y. Rotenberg, L. Boruvka & A. W. Neumann, Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 93, N°1, 169-183, 1983

[273] S. Fordham, On the Calculation of Surface Tension from Measurements of Pendant Drops, Proceedings of the Royal Society of London Series A, 194, 1-16, 1948

[274] F. M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial and Engineering Chemistry, 56, 40-52, 1964

[275] Owens DK & Wendt RC, Estimation of the surface free energy of polymers. Journal of Applied Polymer Science, volume 13, issue 8, 1741-1747, 1969

[276] Good RJ & Girifalco LA, A theory for estimation of surface and interfacial energies III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. The Journal of Physical Chemistry, volume 64, issue 5, 561-565, 1960

[277] B. Janczuk, T. Białopiotrowicz, and A. Zdziennicka, Some Remarks on the Components of the Liquid Surface Free Energy, Journal of Colloid and Interface Science 211**,** 96-103, 1999

[278] H. J. Busscher, A.W.J. Van Pelt, H. P. De Jong & J. Arends, Effect of spreading pressure on surface free energy determinations by means of contact angle measurements, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 95, No. 1, 1983

[279] http://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/, Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series, user guide

[280] Tuladhar, T. R., and M. R. Mackley, "Filament stretching rheometry and break-up behaviour of low viscosity polymer solutions and ink jets fluids," J. Non-Newtonain Fluid Mech., 148, 97-108, 2008

[281] McKinley, G. H., Visco-elastic-capillary thinning and break-up of complex fluid, Rheology Reviews 2005, The British Society of Rheology, 1-49, 2005

[282] Bach A., H. Koblitz Rasmussen and O. Hassager, "Extensional viscosity for polymer melts measured in the filament stretching rheometer," J. Rheol., 47(2), 429-441, 2003

[283] Rodd L. E., T. P. Scott, J. J. Cooper-White and G. H. McKinley, "Capillary breakup rheometry of low- viscosity elastic fluids," Appl. Rheol., 15(1), 12-27, 2005

[284] Fromm JE., Numerical-calculation of the fluid-dynamics of drop-on-demand jets, IBM J. Res.Dev., volume 28, 322-33, 1984

[285] Reis N, Derby B., Ink jet deposition of ceramic suspensions: modelling and experiments of droplet, formation. MRS Symp. Proc. 624 : 65-70, 2000

[286] Duineveld PC, de Kok MA, Buechel M, Sempel AH, Mutsaers KAH, et al., Ink-jet printing of polymer light-emitting devices, Proc. Conf. Organic Light-Emitting, Mater. Devices V 4464 : 59-67, 2001

[287] Derby B., Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability and resolution, Annu. Rev. Mater. Res., volume 40, 395-414, 2010