



Cellules solaires organiques à base de molécules bio-inspirées

Florence Archet

► To cite this version:

Florence Archet. Cellules solaires organiques à base de molécules bio-inspirées. Electronique. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0400 . tel-02324845

HAL Id: tel-02324845

<https://theses.hal.science/tel-02324845>

Submitted on 22 Oct 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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUES DE L'INGENIEUR
SPÉCIALITÉ ELECTRONIQUE

Par Florence ARCHET

CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES A BASE DE
MOLECULES BIO-INSPIREES

Sous la direction de : Guillaume WANTZ
(Co-encadrants : Sylvain CHAMBON et Mamatimin ABBAS)

Soutenue le 18/12/2018

Membres du jury :

M. BLANCHARD, Philippe
M. DEMADRILLE, Renaud
M. HEISSER, Thomas
M. FAGES, Frédéric

Directeur de recherche au Moltech d'Anjou
Chercheur au CEA/Inac
Professeur au MaCEP
Professeur au CInaM

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur

Cellules Solaires Organiques à Base de Molécules Bio-Inspirées

Résumé :

Face à la croissance de la demande énergétique, les énergies alternatives, telles que l'énergie photovoltaïque, représentent des solutions réalistes. Cette dernière nécessite des matériaux efficaces pour la capture des photons et leur conversion en électricité. Les cellules solaires organiques (CSOs) sont basées sur les propriétés semi-conductrices de certaines molécules ou de certains polymères π -conjugués. Dans le domaine des CSOs, les efforts de recherche actuels se concentrent selon trois axes : la réduction des coûts, l'augmentation de la durée de vie des cellules solaires et l'augmentation des rendements de conversion photovoltaïque. Les récents développements ont conduit à une complexification des architectures des CSOs ainsi que des semi-conducteurs organiques utilisés, induisant une augmentation des coûts de fabrication. Dans une logique de développement économiquement efficace et écologiquement soutenable, il est nécessaire aujourd'hui de se concentrer sur des semi-conducteurs organiques viables économiquement et dont la synthèse est respectueuse de l'environnement. Ce travail doctoral a pour but de développer de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques bio-inspirés et bas coût. Les molécules étudiées présentent une structure donneur-accepteur-donneur. Leur squelette est celui de la curcumine, molécule qui donne sa couleur au curcuma. Le groupement accepteur est un difluorure de bore. Les groupements donneurs quant à eux varient suivant les semi-conducteurs. Les propriétés optoélectroniques de dix-sept dérivés curcuminoïdes ont été étudiées. Plusieurs d'entre eux se sont démarqués : ceux avec des groupements anthracène, ceux avec des dérivés thiophènes, enfin et surtout ceux avec des groupements triphénylamine. Pour cette dernière famille, l'impact sur les performances photovoltaïques de la formulation de l'encre utilisée pour le dépôt de la couche a été étudié en détail. Différents matériaux accepteurs ont été testés, de même que l'utilisation de mélanges ternaires. Pour l'un de dérivés curcuminoïde en combinaison avec du PC₆₁BM, des rendements supérieurs à 4 % ont été obtenus avec des tensions de circuit ouvert supérieures à 1,0 V. Au regard de la simplicité structurale de ce semi-conducteur, ces résultats figurent à notre connaissance parmi les meilleurs reportés dans la littérature. Les phénomènes photophysiques ont également été étudiés par spectroscopie d'absorption des espèces transitoires. Enfin, le procédé de fabrication a été rapproché des conditions industrielles en éliminant les solvants halogénés utilisés et en travaillant à l'air ambiant. Finalement, bien qu'intéressantes, les propriétés photovoltaïques restent limitées pour une application industrielle du fait de la faible mobilité des trous de ces matériaux.

Mots clés : Cellules solaires organiques, Curcuminonide, Petites molécules

Bio-Inspired Small Molecules for Organic Solar Cells

Abstract:

To face the growing needs in energy, renewable energies like solar photovoltaic represent realistic solutions. Photovoltaic energy requires efficient materials to absorb photons and to convert them into electricity. Organic solar cells (OSCs) are based on semiconducting π -conjugated polymer or small molecules. Current research in this field focuses on three main topics: the reduction of costs, the increase of device lifetime and the increase of power conversion efficiency. This last issue led to an increase in the complexity of OSCs architecture as well as organic semi-conductors, leading to an increase in manufacturing costs. In order to develop sustainable and eco-friendly processes, it is now important to work on cost effective semi-conductors obtained from green synthetic methodology. The aim of this thesis was to develop new bio-inspired organic semi-conductors. These materials are potentially low cost. Molecules studied present donor-acceptor-donor structure. They have the skeleton of curcumine. Curcumine is a natural yellow dye present in curcuma. Acceptor group is boron difluoride. Donor groups vary depending on the curcuminoid derivative. Optoelectronic properties of seventeen semi-conductors were studied. Several of them stood out: those with anthracene groups, those with thiophene derivatives, finally and especially, those with triphenylamine groups. For this last family, the impact on the photovoltaic performances of the ink formulation used for deposition has been deeply studied. Several acceptor materials were tested, as well as ternary blend. For one curcuminoid derivative combined with PC₆₁BM, efficiency above 4% has been achieved with open circuit voltage up to 1.0 V. Due to the very simple chemical structure of the donor, this represents one of the best result reported in literature to our knowledge. Transient species were also studied by ultrafast spectroscopy. The fabrication process was also changed to eliminate halogenated solvent and to enable processing in ambient air like in industrial process. Finally, photovoltaic properties observed are interesting. Nevertheless, they are not sufficient for industrial application due to low hole mobility in these materials.

Keywords: Organic solar cells, Curcuminoid, Small molecules

Laboratoire IMS – Equipe ELORGA

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système, UMR 5218, Bâtiment A31, 351
Cours de la Libération, 33400 Talence

Remerciements

Il est d'usage qu'un manuscrit de thèse commence par les remerciements. Que tous ceux qui sont cités ici sachent que ce n'est pas pour perpétuer quelque tradition ou par obligation que leur nom apparaît, mais au contraire qu'ils soient convaincus de ma profonde gratitude.

Je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, Guillaume Wantz, Sylvain Chambon et Mamatimin Abbas. Merci à Guillaume Wantz d'avoir veillé, dans l'ombre, sur moi pendant ces trois années. Je suis reconnaissante envers Sylvain Chambon de m'avoir formée à la recherche. J'ai apprécié nos discussions scientifiques sur les cellules solaires et surtout sur la spectroscopie d'absorption des espèces transitoires. J'aurais aimé en apprendre tellement plus ! Je remercie Mamatimin Abbas pour son implication et ses conseils sur les transistors organiques. Je vous suis reconnaissante à tous les trois d'avoir prolongé mon stage de master en thèse, d'avoir cru en moi et surtout de m'avoir fait confiance, au gré des épreuves traversées, du début à la fin.

Je souhaite également remercier l'équipe du CINA_M avec qui nous avons travaillé en collaboration, en particulier Frédéric Fages et Elena Zaborova. Je les remercie pour leur implication dans notre projet ainsi que pour leur réactivité et pour la quantité de matériaux qu'ils m'ont fournis. Je leur suis également reconnaissante de m'avoir accueillie pour utiliser certains de leurs équipements d'imagerie.

Je remercie également Boris Le Guennic pour toute la partie modélisation du projet Chalcones.

Je suis reconnaissante envers Hiroshi Segawa de m'avoir invitée dans son laboratoire au Research Center for Advanced Science and Technology à Tokyo à ainsi qu'à Takaya Kubo et Fumiyasu Awai de m'avoir formée à la technique d'absorption des espèces transitoires.

Je souhaite remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour avoir financé le projet sur lequel j'ai travaillé ainsi que le LabEx AMADEus pour le financement de ma mission au Japon.

Je remercie également Brilliant Matters de m'avoir fourni certains polymères accepteurs.

Je souhaite ensuite remercier vivement Julie Gambiez pour tout le travail qu'elle a pu effectuer sous ma direction et qui m'a permis de bien avancer dans ma thèse ainsi que de découvrir le rôle d'encadrant. Je suis reconnaissante envers Elodie Destouesse pour m'avoir formée à mon arrivée à l'IMS ainsi qu'envers Uyxing Vongsaysy pour nos discussions

scientifiques. Je remercie toute l'équipe ELORGA, membres passés et présents, pour les moments partagés et la bonne ambiance du groupe à l'IMS, en particulier Marina Richet et Bruno Flament.

Je souhaite enfin remercier toutes les personnes qui m'ont entourée durant ces trois années. Merci à Gilles Roche pour son soutien, parfois vacillant mais toujours présent, à William Greenbank pour nos parties de badminton, à Wiljan Smaal pour son écoute sans jugement. Je suis reconnaissante du soutien et de l'aide qu'ils ont su m'apporter dans les moments difficiles.

J'ai une pensée particulière pour tous ceux qui n'ont jamais cru en moi et pour qui je n'avais aucun avenir. D'une certaine manière, sans vous je ne serais pas devenue qui je suis aujourd'hui et par conséquence, cette thèse n'existerait pas.

Enfin je souhaite remercier ma famille, ma maman qui a toujours cru en moi, ma sœur, ainsi que mon oncle qui a contribué à ce que je sois aujourd'hui une scientifique.

Aurea Mediocritas

Liste des abréviations et symboles

A	Accepteur
A_{Exc}	Absorbance de l'échantillon excité
AFM	Microscopie à force atomique
Ag	Argent
Al	Aluminium
A_{NonExc}	Absorbance de l'échantillon non excité
ANR	Agence Nationale de la Recherche
BAG	Boîte à gants
BF ₂	Difluorure de bore
Ca	Calcium
CdTe	Tellure de cadmium
CINaM	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CMR	Cancérigène-mutagène-reprotoxique
CN	1-chloronaphtalène
CT	Transfert de charge
CTT	Couche de transport des trous
CV	Voltamétrie cyclique
D	Donneur
D_f	Coefficient de diffusion
DIO	1,8-diiodooctane
DPE	Diphényléther
DPP-DTT	Poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-b]thiophène)]
E_g	Bande interdite
EQE	Efficacité quantique externe
ETL	Couche de transport des électrons
eV	Electron-volt
FF	Facteur de forme
G	Taux de génération d'une paire électron-trou liée
GaAs	Arséniure de gallium
HOMO	Orbitale moléculaire haute occupée
HOPG	Carbone de haute pureté hautement orienté
I_D	Courant de drain
I_{inc}	Intensité lumineuse incidente
ISCR	Institut des Sciences Chimiques de Rennes

ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
J_{SC}	Densité de courant de court-circuit
k	Constante de Boltzmann
L	Largeur de canal
L_D	Longueur de diffusion des excitons
LiF	Fluorure de lithium
LUMO	Orbitale moléculaire basse vacante
max	Maximum
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MEH-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MoO ₃	Oxyde de molybdène
N2200	Poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)}
N_c	Densité effective d'états
OFET	Transistor organique à effet de champ
opt.	Optique
P	Probabilité de dissociation de l'exciton en porteurs de charge libres
P3HT	Poly(3-hexyl)thiophene
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PC ₆₁ BM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PC ₇₁ BM	[6,6]-phényl-C ₇₁ -butanoate de méthyle
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecan-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
p -DTS(FBTTh ₂) ₂	7,7'-[4,4-Bis(2-éthylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole]
PDVT-10	Poly[2,5-bis(alkyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-alt-5,50-di(thiophène-2-yl)-2,20-(E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl) thiophène]
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEIE	Polyéthylénimine éthoxylate
PEN	Poly(naphtalate d'éthylène)
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
P_{in}	Puissance lumineuse incidente
PLA	Acide polylactique
P_{max}	Puissance maximale
PSS	Poly(styrène sulfonate)
PTAA	Poly(triarylamine)

PTB7	Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4b]thiophène diyl]]
PTB7-Th	Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophèn-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophène-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophène-)-2-carboxylate-2-6-diyl)]
PVT	Poly(1-vinyl-1,2,4 triazole)
q	Charge élémentaire
RCAST	Research Center for Advanced Science and Technology
R_s	Résistance série
R_{sh}	Résistance parallèle
SAT	Spectroscopie d'absorption des espèces transitoires
T	Température
TADF	Fluorescence retardée activée par la chaleur
TBA	Tris-tert-butyl-1,3,5-benzenetrisamide
TCI	Transfert de charge intramoléculaire
TEM	Microscopie électronique à transmission
TiO ₂	Dioxyde de titane
TMB	Triméthylbenzène
TPA	Triphénylamine
UPS	Spectroscopie photoélectronique ultraviolets
UV	Ultra-violet
V ₂ O ₅	Oxyde de vanadium
V_D	Tension de drain
V_G	Tension de grille
V_{OC}	Tension de circuit ouvert
V_{seuil}	Tension de seuil
W	Longueur de canal
W_F	Travail de sortie
WO ₃	Oxyde de tungstène
ZnO	Oxyde de zinc
ZnPC	Phtalocyanine de zinc
η	Rendement de conversion photovoltaïque
γ	Constante de recombinaison de Langevin
μ	Mobilité des charges
μ_e	Mobilité des électrons
μ_h	Mobilité des trous
τ	Durée de vie de l'exciton

Table des matières

Remerciements	
Liste des abréviations et symboles	
Table des matières	
 Introduction	1
 CHAPITRE 1. Cellules solaires organiques : définitions et fonctionnement.....	5
1. Les semi-conducteurs organiques.....	7
1.1. Propriétés électroniques et de transport de charge de semi-conducteurs organiques	7
1.1.1. Définitions.....	7
1.1.2. Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie	7
1.1.3. Propriétés de transport de charges	8
1.2. Polymères et petites molécules	9
1.3. Les molécules à transfert de charge	11
1.4. Groupements donneurs et accepteurs usuels des molécules à transfert de charge ..	12
2. Architecture d'une cellule solaire organique.....	13
2.1. Couche active : de la mono-jonction à l'hétérojonction volumique.....	13
2.2. Cellules solaires directes et inverses.....	15
3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique	16
3.1. L'absorption d'un photon	17
3.2. La diffusion de l'exciton.....	18
3.3. La séparation des charges	18
3.4. Le transport des charges	19
3.5. L'extraction des charges	19
3.6. Les recombinaisons.....	19
3.7. Les courbes JV.....	20
3.1.1. AM1.5 G et courbes $J=f(V)$	20
4. Caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire	22
4.1. Densité de courant de court-circuit (J_{SC})	22
4.2. La tension de circuit ouvert (V_{OC}).....	23
4.3. Le facteur de forme FF	25

4.4. Le rendement de conversion photovoltaïque η	25
5. Conclusion.....	26
 CHAPITRE 2. Méthodes expérimentales.....	27
1. Matériaux utilisés	29
2. Fabrication et caractérisation de cellules solaires organiques.....	29
2.1. Préparation des solutions	29
2.2. Fabrication de cellules solaires bicouches	29
2.2.1. Nettoyage des substrats.....	29
2.2.2. Dépôt du PEDOT:PSS	30
2.2.3. Dépôt de la couche active	30
2.2.4. Dépôt des électrodes.	31
2.3. Fabrication de cellules à hétérojonction volumique	32
2.3.1. Cellules solaires directes.....	32
2.3.2. Cellules solaires inverses	32
2.4. Mesure des courbes JV	33
2.5. Efficacité quantique externe	33
2.5.1. Principe de fonctionnement	33
2.5.2. Appareillage	33
3. Fabrication de transistors organiques à effet de champ.....	34
3.1. Principe de fonctionnement	34
3.2. Fabrication de transistors organiques à effet de champ.....	35
3.3. Détermination des mobilités	36
4. Caractérisations optoélectroniques	36
4.1. Voltampérométrie cyclique.....	36
4.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	37
4.3. Sonde de Kelvin.....	37
4.4. Spectroscopie d'absorption.....	37
4.5. Spectroscopie de fluorescence	37
4.6. Spectroscopie d'absorption des espèces transitoires	38
4.6.1. Principe de fonctionnement	38
4.6.2. Appareillage	38
4.7. J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse	39
5. Caractérisations morphologiques	39

5.1. Microscopie optique	39
5.2. Microscopie à force atomique.....	39
5.2.1. Principe de fonctionnement	39
5.2.2. Appareillage	40
5.3. Microscopie électronique à transmission.....	40
5.4. Profilomètre mécanique	40
 CHAPITRE 3. Cellules solaires organiques à base de dérivés curcuminoïdes	41
1. Curcuma, curcumine et dérivés curcuminoïdes.....	43
2. Design et synthèse des dérivés curcuminoïdes.....	44
3. Propriétés optoélectroniques	46
4. Performances photovoltaïques.....	47
4.1. Cellules solaires à hétérojonction planaire	47
4.2. Cellules solaires à hétérojonction volumique	50
5. Le dérivé curcuminoïde avec des groupements anthracènes.....	50
6. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes.....	51
6.1. Propriétés optoélectroniques et filmogènes	52
6.2. Propriétés photovoltaïques.....	56
7. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements triphenylamines	59
7.1. Cellules solaires à hétérojonction volumique	60
7.2. Impact du ratio donneur:accepteur sur les performances photovoltaïques.....	61
7.3. Impact des conditions de séchage et du solvant sur les performances photovoltaïques de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-Ester.....	62
7.3.1. TPA-Ester : une grande cristallinité.....	62
7.3.2. Exposition aux vapeurs de solvant et séchage lent	63
7.3.3. Impact du solvant sur les performances de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-Ester.....	64
8. Conclusion.....	66
 CHAPITRE 4. Optimisation de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-H.....	67
1. Impact du ratio donneur:accepteur	70
2. Impact du solvant sur les performances photovoltaïques.....	74
3. Amélioration du facteur de forme	78
3.1. Utilisation d'un agent nucléant	79
3.2. Design et synthèse de nouvelles molécules	81

4. Nouveaux matériaux accepteurs d'électrons	83
4.1. Cellules solaires à base de PC ₇₁ BM.....	83
4.2. Cellules solaires à base d'accepteurs polymériques	84
4.2.1. N2200 ou P(NDI2OD-T2)	85
4.2.2. Polymères à base de thienopyrroledione : PTPD et PiTPD	90
4.3. Mélanges ternaires	92
4.3.1. Ajout d'un polymère isolant au mélange TPA-H:PC ₆₁ BM	93
4.3.2. Ajout d'un polymère transporteur de trous dans le mélange TPA-H:PC ₆₁ BM...	94
4.3.3. Comparaison de deux mélanges ternaires donneur:donneur:accepteur	99
5. Conclusion.....	103

CHAPITRE 5. Etude des phénomènes physiques dans les cellules solaires fabriquées à partir de TPA-H

1. Etude des recombinaisons	107
1.1. Rappel des différents types de recombinaison dans une cellule solaire	107
1.2. Etude du J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse	108
2. Etude des espèces transitoires	110
2.1. Définitions	110
2.2. Etude de TPA-H seul	110
2.2.1. Analyse qualitative.....	110
2.2.2. Analyse quantitative.....	112
2.3. Impact du ratio TPA-H:PC ₆₁ BM	113
2.3.1. Analyse qualitative.....	113
2.3.2. Analyse quantitative.....	114
3. Longueur de diffusion des excitons.....	116
4. Conclusion et perspectives	118

CHAPITRE 6. TPA-H : vers un procédé industrialisable

1. D'une structure directe à une structure inverse	121
2. Etude des couches interfaciales	122
2.1. Dépôt de la couche de transport de trous par voie liquide.....	122
2.2. Ajout d'une couche interfaciale de PEIE pour améliorer le V_{OC}	123
3. Remplacement des solvants chlorés	125
3.1. Impact du solvant non halogéné sur les performances photovoltaïques.....	125

4. Dépôt à l'air de la couche active	127
5. Conclusion et perspectives	128

Conclusion et perspectives	129
----------------------------------	-----

Références	133
------------------	-----

Annexe et appendices	i
----------------------------	---

Annexe 1 – Liste des matériaux utilisés	iii
---	-----

Appendice 1 – Structure chimique des dérivés curcuminoïdes étudiés.....	iv
---	----

Appendice 2 – Absorption des dérivés curcuminoïdes	v
--	---

Appendice 3 – Courbes de transfert et de mobilité	vi
---	----

Liste des publications.....	
-----------------------------	--

Liste des présentations orales à des conférences.....	
---	--

Introduction

Eclairage, chauffage, transport, informatique et objets connectés, l'énergie électrique est aujourd'hui présente dans la plupart de nos activités du quotidien. Sa consommation est indissociable de la création de richesses et de l'amélioration de notre qualité de vie. C'est pourquoi la consommation mondiale en électricité qui s'élevait en 2015 à environ 22 000 TWh [1] devrait encore augmenter dans les années à venir. Pour satisfaire cette demande croissante, la mixité énergétique est inévitable, tant pour sécuriser les approvisionnements en énergie que pour contribuer à la diminution du rejet de gaz à effet de serre. C'est dans ce contexte que croît chaque année la part des énergies renouvelables : géothermie, biomasse, énergie hydraulique, énergie éolienne et énergie solaire. En 2017, la capacité photovoltaïque installée dans le monde s'élevait à 415 GWp [2]. Cette énergie provient essentiellement de la filière silicium dans la plupart des cas polycristallin, par opposition au silicium monocristallin. La fabrication de tels modules est chère, tant d'un point de vue du coût de fabrication que du coût énergétique [3]. Une seconde génération de cellules solaires est basée sur la technologie de films mince que ce soit le silicium amorphe, les cellules au tellure de cadmium (CdTe) ou les cellules solaires au cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS). Néanmoins, ces cellules présentent l'inconvénient d'être basées sur des éléments rares et parfois toxiques. C'est pourquoi une troisième génération a vu le jour : les cellules solaires organiques. Plusieurs sous-familles existent en son sein telles que les cellules à colorant [4], les cellules hybrides organique-inorganique pérovskites [5] et les cellules solaires organiques proprement dites. Par la suite, nous nous intéresserons seulement à ce dernier type de cellules solaires. Celles-ci présentent l'avantage d'être légères, de pouvoir être facilement produites par des techniques d'impression [6] à basse température, de pouvoir être semi-transparentes et flexibles ainsi que d'avoir une forme facilement modifiable comme le montre la Figure 1. Par ailleurs, leur temps de retour énergétique peut être très bas [7].

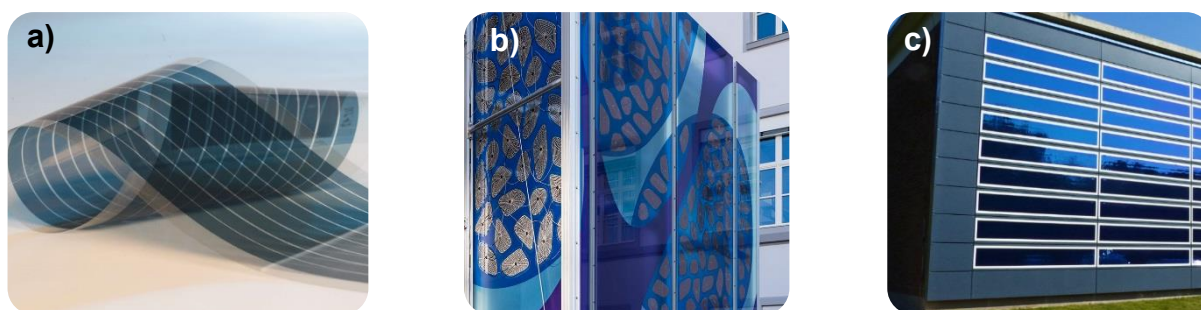


Figure 1. Modules photovoltaïques organiques a) ASCA© par ARMOR, b) Opvius intégrés dans une façade (crédit photo : Merck), c) intégrés dans le vitrage d'un bâtiment par Heliatek.

Actuellement, les efforts de recherche de la filière organique se concentrent sur la diminution des coûts des matières premières ou de fabrication, la stabilité et la durée de vie des cellules solaires ainsi que sur l'augmentation des rendements. Si, en laboratoire, ces derniers restent toujours inférieurs à ceux du silicium comme en atteste le diagramme du Laboratoire National

des Energies Renouvelables (NREL pour « *National Renewable Energy Laboratory* ») [8], ils ne cessent d'augmenter pour atteindre à ce jour un record certifié de 12,3 % en jonction simple [9]. Cette course aux rendements a conduit à l'utilisation d'architectures de cellule solaire de plus en plus complexes et de matériaux de plus en plus difficiles à synthétiser. Dans une logique de développement durable, il est important pour l'avenir de développer des semi-conducteurs organiques dont la synthèse est facile et peu coûteuse [10]. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. L'objectif de cette dernière est le développement de cellules solaires à base de molécules bio-inspirées et bas coût : les curcuminoïdes. Ces semi-conducteurs sont inspirés de la curcumine, colorant naturel présent dans le curcuma. La synthèse de ces composés peut être rendue aussi simple que possible. Dans certains cas, elle ne nécessite qu'une seule étape. Par ailleurs, aucun catalyseur métallique n'est requis. La figure ci-dessous expose la structure de ces semi-conducteurs.

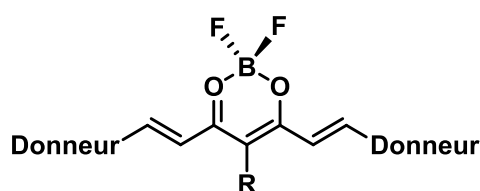


Figure 2. Structure générale des dérivés curcuminoïdes.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont rapportés dans ce manuscrit qui se divise en six chapitres. Le Chapitre 1 définit les principes généraux du photovoltaïque organique et expose l'état de l'art dans ce domaine. Le Chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse. Le Chapitre 3 revient sur les objectifs de cette dernière avant de présenter les résultats obtenus avec les quinze premiers dérivés curcuminoïdes étudiés. Trois grandes familles se distinguent en fonction de leurs groupements donneurs : ceux avec des groupements anthracènes, ceux avec des dérivés thiophènes et enfin ceux avec des triphénylaminés. Le Chapitre 4 est consacré à l'amélioration, par différents moyens, des performances photovoltaïques de cellules solaires fabriquées à partir du meilleur dérivé curcuminoïde identifié. En particulier, est présenté un travail de formulation de l'encre servant au dépôt de la couche active, que ce soit par le biais de l'étude de l'impact du ratio donneur:accepteur, des solvants, du matériau accepteur, ou de l'ajout d'un autre matériau donneur à la couche active. Le Chapitre 5 est quant à lui dédié à l'étude des phénomènes physiques dans les cellules solaires fabriquées à partir de ce dernier dérivé curcuminoïde, notamment par le biais de mesures d'absorption des espèces transitoires. Enfin, le Chapitre 6 présente le passage d'un procédé de fabrication en laboratoire vers des pratiques plus industrialisables que ce soit par le passage d'une architecture directe à une structure inverse ou par l'utilisation de solvants non chlorés tolérés en industrie.

CHAPITRE 1. Cellules solaires organiques : définitions et fonctionnement

1. Les semi-conducteurs organiques.....	7
2. Architecture d'une cellule solaire organique	13
3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	16
4. Caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire.....	22
5. Conclusion	26

Ce chapitre pose les fondements de ce manuscrit et s'emploie à rappeler les définitions nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. La première partie s'intéresse aux semi-conducteurs organiques tandis que les trois suivants décrivent l'architecture, le principe de fonctionnement ainsi que les caractéristiques d'une cellule solaire organique.

1. Les semi-conducteurs organiques

Les cellules solaires organiques sont basées sur les propriétés optoélectroniques et de transport de charges des semi-conducteurs organiques. Ces derniers constituent le cœur de ces composants. Leur dénomination provient du fait que les semi-conducteurs organiques possèdent un squelette carboné, par opposition aux semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium (GaAs) ou le tellure de cadmium (CdTe).

1.1. Propriétés électroniques et de transport de charge de semi-conducteurs organiques

1.1.1. Définitions

Le caractère semi-conducteur de molécules ou polymères organiques est permis par la succession de liaisons π -conjuguées dans leur structure. Autrement dit, il est dû à l'alternance de liaisons chimiques simples (σ) et doubles ($\sigma + \pi$). Cette alternance permet une délocalisation des électrons au sein des semi-conducteurs organiques par recouvrement des orbitales π des atomes impliqués *e.g.* carbone, azote, oxygène, soufre [11]. Cette délocalisation entraîne une rigidité de la molécule mais surtout autorise la propagation des influences électriques le long du squelette [12], *i.e.* elle permet la conductivité électronique dans la molécule.

1.1.2. Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie

Dans une optique d'intégration à des cellules solaires organiques, ces matériaux doivent présenter des propriétés optoélectroniques particulières. En effet, les semi-conducteurs sont définis, en partie, par leur bande interdite d'énergie notée E_g . Cette dernière doit être suffisamment faible pour permettre l'absorption d'un maximum de photons. Cette bande interdite est définie par la différence entre l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (en anglais LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) et celle occupée la plus haute (en anglais HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*). Dans un système à deux atomes, les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO sont connus et fixés. Dans un système pluriatomique plus important, la différence entre les niveaux HOMO et LUMO diminue. Le

nombre d'orbitales moléculaire π ou π^* augmente avec la longueur de conjugaison et la différence d'énergie entre deux orbitales se réduit. Dans un système polymérique infini, cas idéal, elles finissent par constituer une bande d'énergie [12]. Ces différents cas sont présentés dans la figure ci-dessous à partir de l'exemple de l'éthylène.

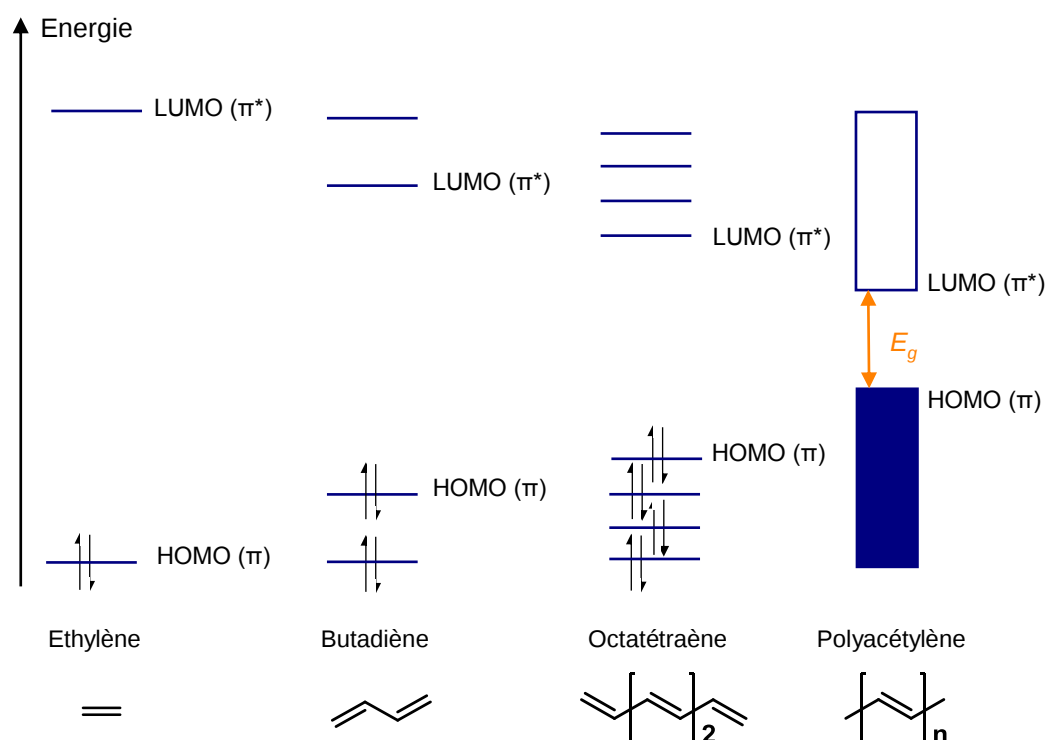


Figure 3. Evolution des niveaux moléculaires de l'éthylène au polyacétylène en fonction de la longueur de conjugaison [13].

Il est à noter que si la structure de bande est très utile pour représenter les niveaux HOMO et LUMO bien définis et permettre la comparaison avec l'électronique inorganique, elle reste un cas idéal. De manière plus réaliste, les niveaux HOMO et LUMO présentent une distribution statistique.

1.1.3. Propriétés de transport de charges

Les semi-conducteurs présentent également des propriétés de transport de charges. Ces charges sont d'une part les électrons, d'autre part les trous. Ces derniers correspondent à une absence d'électron. Un paramètre définissant le transport de charges et rendant compte de son efficacité est la mobilité notée μ et exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il s'agit de la vitesse de déplacement des porteurs de charge sous l'application d'un champ électrique. Ce transport peut être

intramoléculaire, grâce à la délocalisation des électrons π décrite précédemment, et intermoléculaire, grâce au recouvrement des orbitales π . En fonction du recouvrement entre les orbitales moléculaires, les semi-conducteurs sont plus ou moins favorables au transport des électrons ou des trous [14]. La présence de pièges à électrons ou à trous présents dans le semi-conducteur a également un impact sur ce transport. Dans les semi-conducteurs organiques non dopés, ce transport est décrit comme un transport par sauts de portées variables entre états localisés [12]. En 1969, N. Mott défini ce mécanisme de conduction électrique dans des systèmes non-cristallins, qu'ils soient organiques ou non [15]. Dans ce type de transport, les porteurs de charge sont localisés sur un semi-conducteur organique ou une partie de ce dernier et sautent de molécule en molécule. La présence de la charge sur une molécule s'accompagne d'une déformation de son environnement, on parle alors de polaron.

1.2. Polymères et petites molécules

Historiquement, les petites molécules déposées par évaporation sous vide furent les premiers matériaux étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique [16]. Rapidement, les polymères leurs ont été préférés du fait de leur meilleure propriété filmogène, propriété indispensable pour un dépôt par voie liquide. Beaucoup de polymères ont été étudiés [17]–[19], tels que le MEH-PPV¹ [20], le P3HT² [21] ou le PCDTBT³ [22]. En 2012, G. Bazan relance l'intérêt pour les petites molécules semi-conductrices déposables par voie liquide en publiant ses résultats sur le *p*-DTS(FBTTh₂)₂⁴. En combinaison avec le PC₇₁BM⁵, les cellules solaires fabriquées à partir de cette molécule présentent des rendements de 7,0 % [23]. Depuis, les rendements des cellules solaires fabriquées à partir de petites molécules ou de polymères ont continué d'augmenter.

¹ Poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].

² Poly(3-hexyl)thiophène.

³ Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)].

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

⁵ [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle.

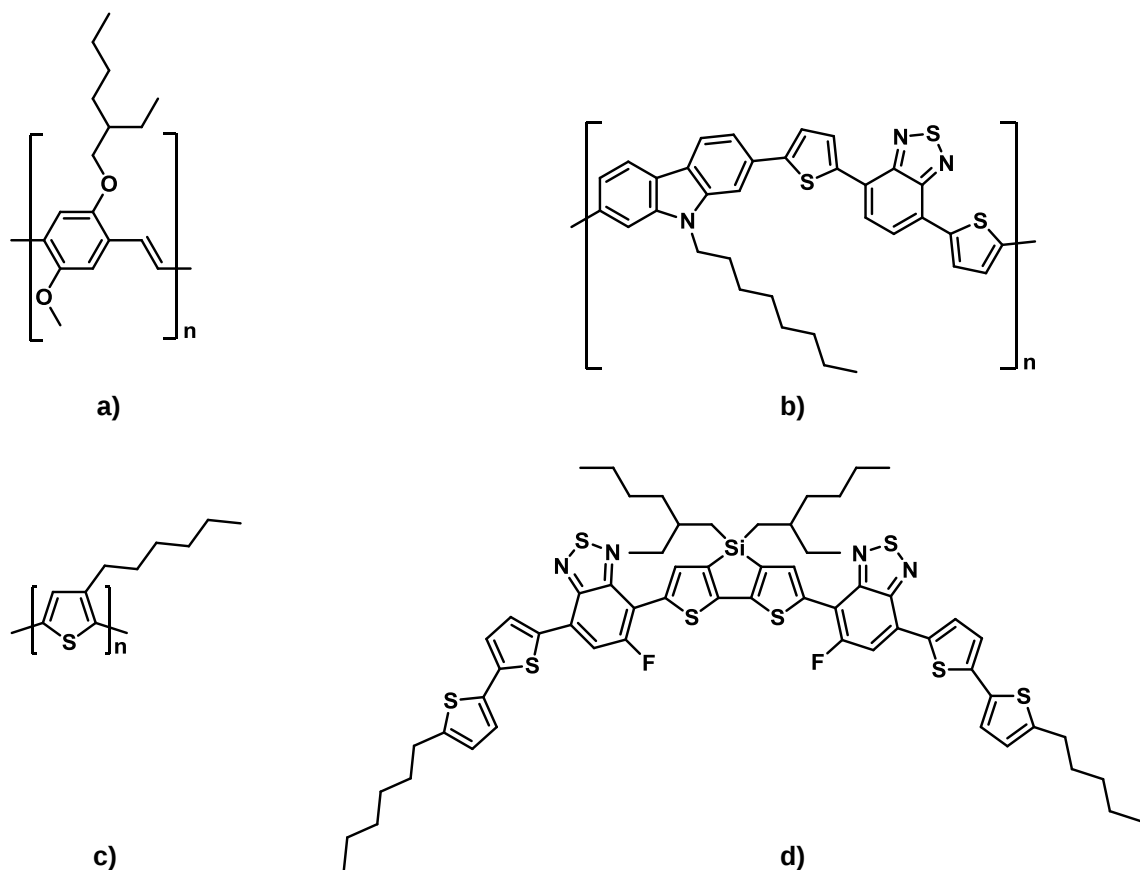


Figure 4. Structure chimique du a) MEH-PPV, b) PCDTBT, c) P3HT d) *p*-DTS(FBTTh₂)₂.

Actuellement, les rendements records des cellules solaires fabriquées à partir de semi-conducteurs polymères (architecture simple et système binaire) sont de l'ordre de 12 % [24], [25] voire peuvent atteindre 13 % [26], [27] tandis que ceux de cellules solaires fabriquées à partir de petites molécules dépassent les 10 % [28], [29]. La structure chimique de ces dernières est montrée sur la Figure 5. Contrairement à leurs homologues polymériques, les petites molécules organiques semi-conductrices présentent l'avantage d'avoir une structure bien définie, facilitant la reproductibilité de leur synthèse et donc la reproductibilité des performances photovoltaïques fabriquées à partir de lots différents. A nuancer cependant, l'étape de purification peut parfois s'avérer délicate en fonction de la synthèse. Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux petites-molécules semi-conductrices qui représentent le cœur de cette thèse.

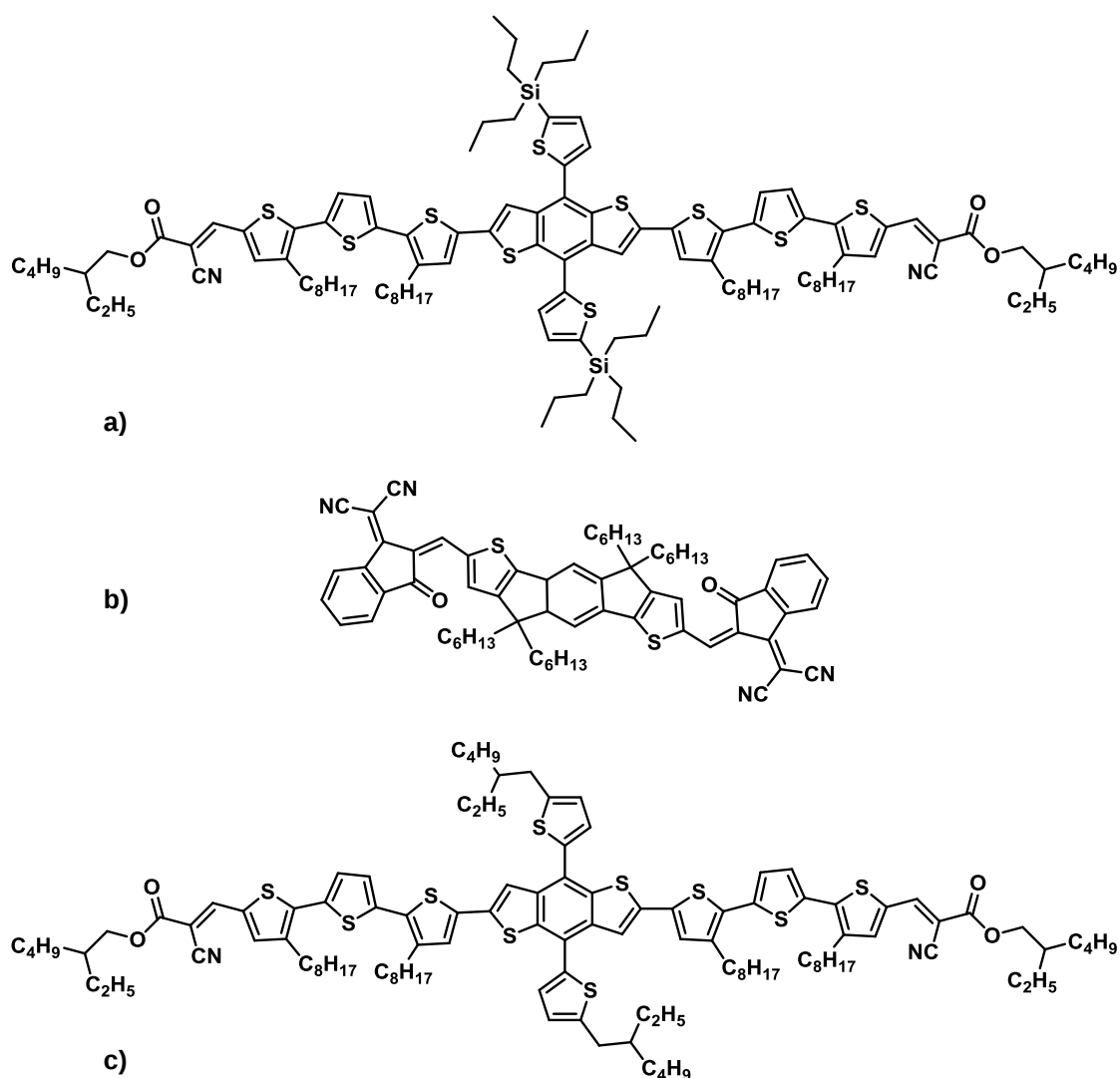


Figure 5. Structures chimiques des donneurs a) [28] et c) [29] et de l'accepteur b) [28], [29] conduisant à des rendements supérieurs à 10 %.

1.3. Les molécules à transfert de charge

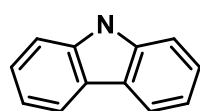
Une des principales familles de molécules semi-conductrices est celles des molécules à transfert de charges ou *push-pull* en anglais. Ces molécules sont constituées d'une partie riche en électrons, appelée donneur, sous-entendu d'électron, et abrégée en D et une autre partie pauvre en électrons, un accepteur noté A. Différentes combinaisons sont possibles : D-A, A-D-A, D-A-D. D'autres molécules à transfert de charge se retrouvent également dans la littérature. Il peut s'agir de molécules beaucoup plus longues combinant plusieurs groupements D-A, ou encore de molécules en étoiles, avec 3 D reliés à un A ou inversement 3 A reliés à un D. Il est enfin à noter que les différents groupements peuvent être séparés par des espaceurs conjugués, souvent un ou des thiophène(s), notés π . Ce type de molécule, quel qu'elle soit, est très intéressant pour le photovoltaïque. En effet, la combinaison d'un groupement donneur et

d'un groupement accepteur d'électron permet de réduire la bande interdite de la molécule et donc d'observer un déplacement bathochrome de sa bande d'absorption [30]. C'est cet effet qui a justifié la synthèse des premiers polymères à transfert de charge en 1992 [31]. Par ailleurs, en choisissant judicieusement les différents groupements, les propriétés d'absorption de ces molécules sont facilement modifiables [32]. En corrélation avec ceci, la présence de groupements donneurs et de groupements accepteurs au sein d'une même molécule facilite le transfert de charge intramoléculaire (TCI). De là découle la diminution de la bande interdite observée. Le TCI permet également d'augmenter le moment dipolaire de la molécule [30]. Ce moment dipolaire élevé est important car il limite les recombinaisons d'une paire électron-trous liés appelées recombinaisons géminées [32]. Ces dernières sont définies en détail dans la partie 3.6. Pour ces raisons les molécules à transfert de charge ont donc rapidement remplacé les molécules seulement donneuses ou acceptrices d'électron dans le domaine du photovoltaïque organique.

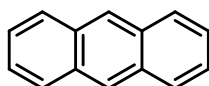
1.4. Groupements donneurs et accepteurs usuels des molécules à transfert de charge

Dans la littérature, les principaux groupement donneurs d'électrons sont le carbazole [33]–[36], l'anthracène [37], le thiophène ou oligothiophène [38]–[42], le fluorène [35], [43], [44], le benzodithiophène [45]–[50] et le thiazole [51]. Parmi eux, nous retrouvons également de nombreuses références à la triphénylamine [52], [53], [62]–[68], [54]–[61]. Ce dernier peut être utilisé soit comme groupement aux extrémités de la molécule à transfert de charge dans le cas d'une structure D-A-D par exemple, soit en groupement central dans le cas de molécule en étoile. La structure de ces différents groupements est présentée dans la Figure 6 a).

a) Groupements donneurs



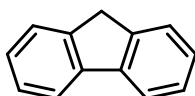
Carbazole



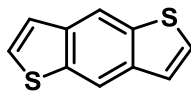
Anthracène



Thiophène



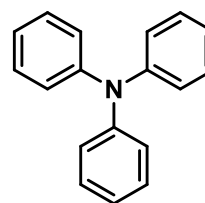
Fluorène



Benzodithiophène



Thiazole



Triphénylamine

b) Groupements accepteurs

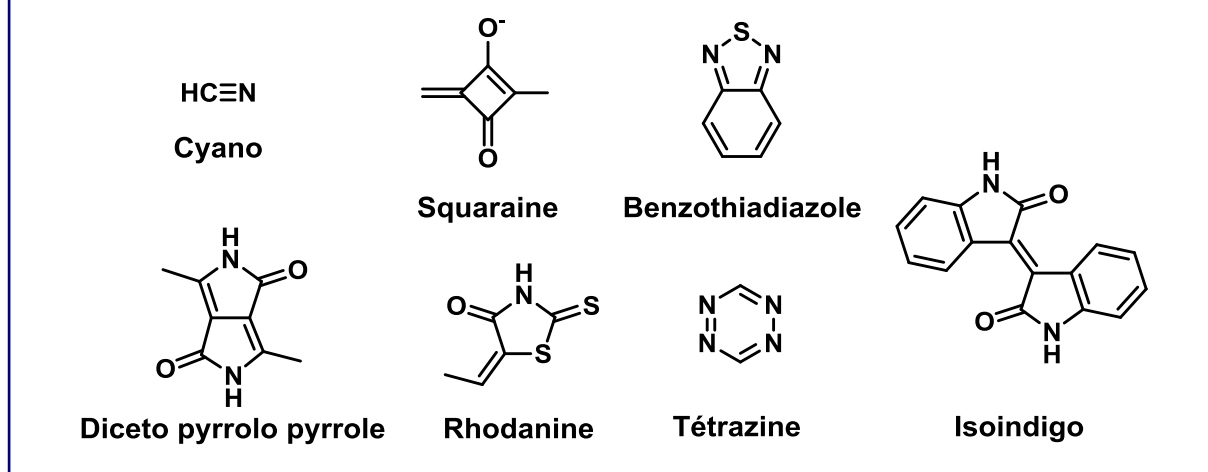


Figure 6. Quelques exemples de donneurs (a) et d'accepteurs d'électrons (b) entrant dans la composition de molécules à transfert de charge reportés dans la littérature.

Concernant les groupements accepteurs, les principaux que nous pouvons trouver dans la littérature sont les groupements cyano [39], [43], [61], [69] parfois sous le forme de dicyanovinyle, squaraine [70], benzothiadiazole [33], [71], [72], diceto-pyrrolo-pyrrole [36], [37], [77]–[80], [42], [44], [65], [71], [73]–[76], rhodanine [67], [81], en particulier la 3-éthylrhodanine [41], [48], [49], [82], la tétrazine [45] et enfin les dérivés de l'isoindigo [40], [59], [68]. Leur structure est montrée dans la Figure 6 b).

2. Architecture d'une cellule solaire organique

Nous venons de voir les propriétés des semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires organiques. Ceux-ci sont le cœur de ces dernières, ils constituent la couche photo-active. Pour fabriquer une cellule solaire organique, d'autres couches sont cependant nécessaires.

2.1. Couche active : de la mono-jonction à l'hétérojonction volumique

Une cellule solaire organique est constituée d'une couche photo-active comprise entre deux électrodes. D'autres couches intermédiaires peuvent également être ajoutées afin de faciliter l'extraction des charges. Historiquement, la première cellule solaire organique est décrite par H. Kallmann *et al.* en 1959. Il rapporte un effet photovoltaïque lorsqu'il place un monocristal

d'anthracène entre deux électrodes d'argent [83]. Cependant, les performances obtenues avec une telle structure sont très faibles. Une avancée majeure dans le domaine est introduite par D. Kearns puis par C. Tang. Ce dernier en effet réussit à atteindre un rendement de l'ordre de 1 % [16]. Contrairement aux structures alors usuelles, C. Tang superpose deux matériaux pour sa couche active : un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur d'électrons. On parle de structure bicouche ou d'hétérojonction planaire. L'utilisation d'au moins deux matériaux dans la couche active est nécessaire afin d'obtenir des performances élevées. En effet, lors de l'absorption d'un photon par cette dernière, la paire électron-trou créée, nommée exciton, est fortement liée par la force d'attraction coulombienne entre l'électron chargé négativement et le trou chargé positivement. L'énergie de liaison de l'exciton est élevée, entre 0,1 et 1 eV [84]–[87] du fait de la faible constante diélectrique des matériaux organiques. On parle d'exciton de Frenkel par opposition aux excitons de Wannier-Mott plus délocalisés, que l'on retrouve dans les matériaux inorganiques.

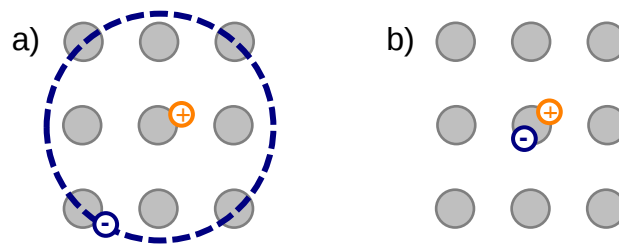


Figure 7.a) Exciton de Wannier-Mott et b) exciton de Frenkel, en gris : atomes ou molécules, en orange : trou, en bleu : électron.

Contrairement à ce qui a lieu pour les semi-conducteurs inorganiques, l'agitation thermique qui s'élève à 25 meV est insuffisante dans la plupart des cas pour dissocier efficacement ces excitons de Frenkel. La présence d'un autre semi-conducteur dont les niveaux énergétiques sont adaptés est donc essentielle, la dissociation de ces excitons se faisant à l'interface entre les deux matériaux. Cette structure bicouche, constituée de deux larges domaines, n'est cependant pas optimale. En effet, la longueur de diffusion des excitons est de l'ordre de 5 à 25 nm [88]–[90] : seuls les excitons formés à moins de 25 nm, ce dans le meilleur des cas, de part et d'autre de l'interface donneur/accepteur peuvent être séparés et générer des charges libres. Les autres se recombinent. Une solution est de diminuer l'épaisseur des couches de matériau donneur et accepteur. Toutefois, une couche active trop fine limite l'absorption des matériaux et par là même les rendements obtenus. Afin de maximiser cette séparation des charges qui a lieu à l'interface donneur/accepteur tout en augmentant l'absorption de la couche active, l'hétérojonction en volume (HJV) qui consiste en un mélange interpénétré de donneur et d'accepteur a été développée par G. Yu *et al.* en 1995 [20]. La Figure 8 compare l'hétérojonction planaire ou bicouche à l'hétérojonction volumique.

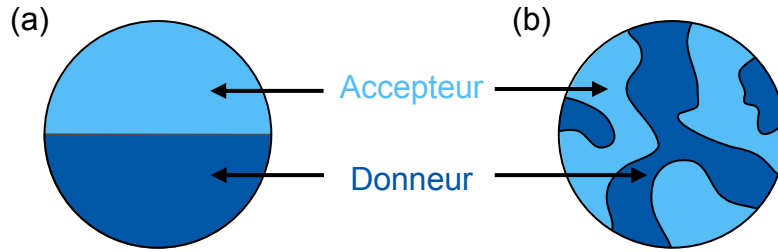


Figure 8. Hétérojonction planaire ou bicouche et volumique

Nous venons de voir qu'une cellule solaire organique est constituée d'une couche photo-active, de structure variable, comprise entre deux électrodes. D'autres couches intermédiaires peuvent également être ajoutées afin de faciliter l'extraction des charges. Celles-ci dépendent de l'architecture de la cellule solaire : directe ou inverse.

2.2. Cellules solaires directes et inverses

Les cellules solaires conventionnelles également appelées directes, sont constituées dans l'ordre : d'un substrat transparent, d'une électrode transparente, d'une couche de transport des trous, de la couche photo-active, d'une couche de transport des électrons et d'une électrode. Le substrat peut être rigide, c'est le cas du verre, ou flexible comme le polytéraphthalate d'éthylène (PET) [91] ou le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) [6]. L'électrode transparente la plus utilisée est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour *Indium Tin Oxide* en anglais). Cependant, l'ITO est généralement le matériau le plus cher d'une cellule solaire. C'est pourquoi des alternatives se sont développées telles que l'utilisation de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) conducteur [92] ou de grilles métalliques dans une matrice de PEDOT conducteur [93] en remplacement de l'ITO. Une couche de transport des trous recouvre l'ITO, il s'agit généralement d'un mélange PEDOT:poly(styrène sulfonate) (PSS). Ce dernier, outre ses capacités de transport de trous, permet de diminuer la rugosité de l'électrode, de rendre sa surface plus hydrophile et de faciliter le dépôt de la couche active. Il possède également un travail de sortie plus élevé que l'ITO. D'après nos mesures par sonde de Kelvin celui-ci s'élève à environ 5,2-5,3 eV contre 4,9 eV pour l'ITO. Ceci le rend plus adapté que ce dernier à la collecte des trous. Généralement, ce n'est pas une couche de transport des électrons qui est déposée sur la couche active mais une couche facilitant l'extraction des charges en réduisant la barrière de potentiel entre la LUMO de l'accepteur et le travail de sortie de l'électrode supérieure, ou alors en agissant par d'autres mécanismes. Il peut s'agir du calcium ou du fluorure de lithium LiF. Enfin, l'électrode supérieure est généralement métallique, qu'il s'agisse d'aluminium dans la plupart des cas ou d'argent. Si les couches inter-faciales ont permis d'améliorer les performances des cellules solaires organiques, elles se sont avérées délétères pour leur durée de vie. La nature hygroscopique du PEDOT:PSS pose un premier problème

pour la stabilité des cellules solaires organiques [94]. De même, l'oxydation rapide du calcium lorsqu'il est exposé à l'air diminue drastiquement la durée de vie des cellules solaires.

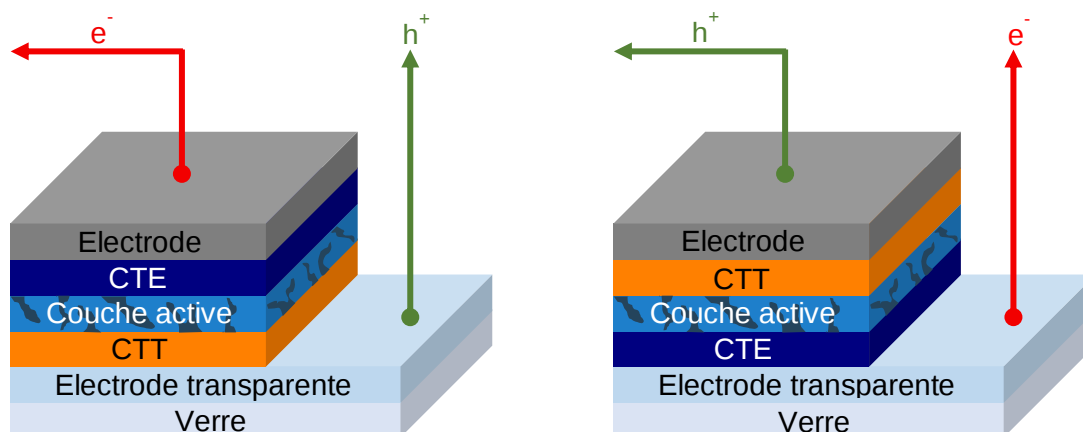


Figure 9. Comparaison de l'architecture directe (gauche) et inverse (droite) d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique. CTT : Couche de Transport des trous, CTE : couche de transport des électrons.

Pour pallier ces problématiques de stabilité, une autre architecture de cellule a été mise en place : l'architecture inverse. La première mention d'une telle structure date de 2006 [95]. Dans une telle cellule solaire, les extractions des trous et des électrons sont inversées par rapport à ce qui a lieu dans la structure directe (voir Figure 9). Le substrat de verre, enduit d'ITO servant d'électrode est recouvert d'une couche de matériaux transporteurs d'électrons tels que l'oxyde de zinc (ZnO) ou le dioxyde de titane (TiO₂). Une couche facilitant le transport ou l'extraction des trous est déposée sur la couche active. Il peut s'agir d'oxyde de molybdène (MoO₃) dans la plupart de cas, mais également d'oxyde de vanadium (V₂O₅), d'oxyde de tungstène, (WO₃) ou de PEDOT:PSS. Enfin, une électrode telle que l'argent est déposée à la surface.

3.Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Maintenant que nous avons vu ce qu'était une cellule solaire organique, intéressons-nous à son fonctionnement. Une cellule photovoltaïque permet de transformer l'énergie lumineuse (photons) en énergie électrique.

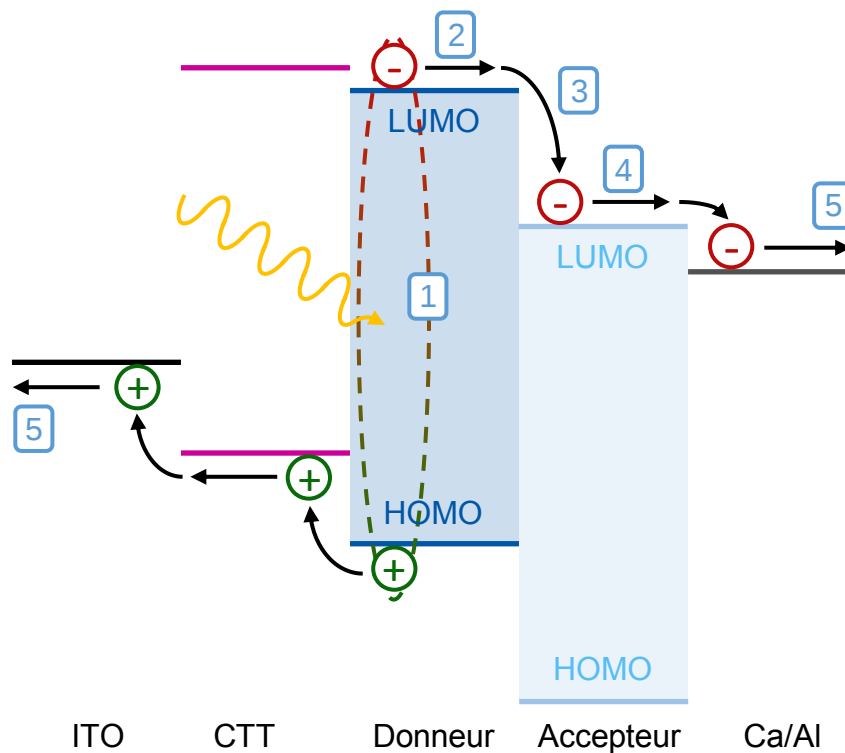


Figure 10. Structure de bandes explicitant les cinq grandes étapes du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique à structure directe : 1) absorption d'un photon et création d'un exciton, 2) diffusion de l'exciton, 3) séparation de l'exciton en porteurs de charges libres, 4) transport des charges 5) extraction des charges. CTT = Couche de transport des trous.

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique peut être décomposé en cinq grandes étapes [96] récapitulées dans la Figure 10 :

- L'absorption d'un photon et la création d'un exciton ;
- La diffusion de l'exciton ;
- La séparation de l'exciton en porteurs de charge libres ;
- Le transport des charges ;
- L'extraction des charges.

Nous allons décrire plus en détail ces cinq étapes dans les paragraphes suivants.

3.1. L'absorption d'un photon

La première étape de la conversion photovoltaïque est l'absorption d'un photon incident par un matériau de la couche active, que ce soit le donneur ou l'accepteur d'électron. L'absorption ou non d'un photon dépend de la largeur de la bande interdite E_g du semi-conducteur. Plus celle-ci est faible, plus les photons de faible énergie, et donc de grande longueur d'onde, pourront être absorbés. En effet, pour être absorbé, un photon doit avoir une énergie au moins

égale à E_g . Un autre paramètre à considérer lors de cette étape est le coefficient d'absorption du semi-conducteur. Il rend compte de la profondeur de pénétration de la lumière dans la couche active. Dans les semi-conducteurs organiques, celui-ci est généralement élevé, il est donc possible de travailler avec des couches fines, de quelques dizaines à centaines de nanomètres d'épaisseur.

L'absorption d'un photon entraîne l'excitation d'un électron de la HOMO vers la LUMO. Le trou laissé par cet électron dans la HOMO reste lié à l'électron. Cette paire électron-trou est appelée exciton comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.

3.2. La diffusion de l'exciton

Cet exciton nouvellement créé va ensuite migrer dans le matériau. Etant une espèce neutre, non chargée, l'exciton va diffuser dans tout le semi-conducteur de manière aléatoire. Certains d'entre eux vont atteindre une interface donneur/accepteur. La longueur de diffusion de l'exciton est notée L_D . Elle dépend du coefficient de diffusion D_f ainsi que de la durée de vie de l'exciton τ selon la relation suivante :

$$L_D = (D_f \times \tau)^{1/2} \quad (1)$$

La valeur de τ est de l'ordre de la nanoseconde et la longueur de diffusion des excitons est d'environ 5 à 25 nm [88]–[90]. Il apparaît alors un premier impératif pour l'hétérojonction volumique étudiée dans le paragraphe 2.1. Les domaines donneurs et accepteurs doivent être suffisamment petits pour qu'un maximum d'excitons ait le temps de diffuser jusqu'à une interface donneur/accepteur avant recombinaison.

3.3. La séparation des charges

La séparation de l'exciton en porteurs de charges libres a lieu à l'interface donneur/accepteur. Dans cette partie, nous décrirons le cas simple où l'exciton est formé dans le donneur, où il n'y a pas de transfert d'énergie ni de passage à l'état triplet. Pour que la séparation des charges soit effective, il faut que la force motrice, autrement dit de manière simplifiée la différence d'énergie entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur soit suffisamment élevée. La valeur retenue dans la littérature est de 0,3 eV [97]. Néanmoins, depuis quelques années nous pouvons y trouver des cellules solaires fonctionnant efficacement avec une force motrice plus faible [98], [99]. La séparation des charges est un processus en deux étapes : l'exciton passe d'abord dans un état de transfert de charge (en anglais *Charge Transfer State*) D^+/A^- . Puis dans un second temps les charges qui ne se sont pas recombinées se séparent en cation D^+ et anion A^- [96], avec D et A respectivement les matériaux donneur et accepteur

d'électron. Que ce soit l'état de transfert de charge ou les charges séparées, les deux sont des polarons. Leur existence s'accompagne d'une déformation de la matrice organique qui les entoure.

3.4. Le transport des charges

Une fois les porteurs de charge libres créés, ceux-ci migrent dans le matériau grâce au champ interne créé par la différence de travail de sortie entre les deux électrodes de la cellule solaire. Les trous migrent dans le donneur et les électrons dans l'accepteur. Les deux semi-conducteurs doivent présenter des chemins de percolation jusqu'aux couches interfaciales pour que les charges puissent être extraites. Finalement, la morphologie optimale de l'hétérojonction volumique résulte d'un compromis concernant la taille de ses domaines.

L'efficacité du transport des charges dépend de la mobilité des trous μ_h pour le matériau donneur et de la mobilité des électrons μ_e pour le matériau accepteur.

3.5. L'extraction des charges

Enfin, les charges sont extraites au niveau des électrodes pour passer dans le circuit externe. Le choix des électrodes et celui des couches interfaciales est important. Il va en effet favoriser ou non la polarisation de la cellule solaire et le transport des charges ainsi que leur extraction. Une électrode avec un faible travail de sortie sera utilisée en contact avec la couche servant à extraire les électrons tandis qu'une électrode avec un travail de sortie plus élevée sera favorisée du côté du donneur d'électrons pour extraire les trous.

3.6. Les recombinaisons

Dans le cas de cellules solaires non idéales, plusieurs processus de recombinaison peuvent avoir lieu lors des différentes étapes décrites précédemment. Celles-ci vont alors limiter les performances des cellules solaires. Trois grandes familles de recombinaisons existent : les recombinaisons de premier ordre, les recombinaisons de deuxième ordre et les recombinaisons de troisième ordre.

Les recombinaisons de premier ordre impliquent une seule particule. Il peut s'agir des recombinaisons géminées, *i.e.* de la recombinaison d'un électron et d'un trou liés [100]. Ce processus peut avoir lieu peu après l'absorption d'un photon et la création d'un exciton, du fait de l'attraction coulombienne entre les deux charges non dissociées. Réduire les recombinaisons géminées va de pair avec l'optimisation de la morphologie de la couche active. Ceci peut se faire en réduisant la taille de domaines donneur et accepteur ainsi qu'en augmentant la surface

des interfaces entre ces deux matériaux afin de favoriser la dissociation de l'exciton. Le second type de recombinaisons du premier ordre est de type Shockley-Read-Hall [101], [102]. Il s'agit de recombinaisons assistées par piège. C'est-à-dire par exemple par une molécule qui aurait une LUMO un peu plus basse que la molécule excitée. L'exciton perdrait une partie de son énergie en émettant un ou plusieurs photons pour atteindre ce niveau, avant de retourner à l'état fondamental et de se recombiner.

Les recombinaisons de deuxième ordre ou bimoléculaires font référence aux recombinaisons de type Langevin [103], [104]. Il s'agit de la recombinaison d'un trou et un électron libres, à une interface donneur/accepteur. L'expression « de type Langevin » est employée ici car il s'agit d'une recombinaison contrôlée par la diffusion [105] des porteurs de charges libres.

La recombinaison Auger quant à elle implique trois particules : deux électrons dans la LUMO et un trou dans la HOMO. Un électron va se désexciter et se recombiner avec le trou. Ce faisant, il va donner son énergie au second électron lui permettant d'accéder à de plus hauts niveaux énergétiques. L'occurrence de ce dernier type de recombinaisons est beaucoup plus faible que celles précédemment citées.

3.7. Les courbes JV

3.7.1. AM1.5 G et courbes $J=f(V)$

Les cellules photovoltaïques sont caractérisées en mesurant le courant en fonction de la tension appliquée aux bornes du composant. Ces mesures se font dans le noir et sous illumination.

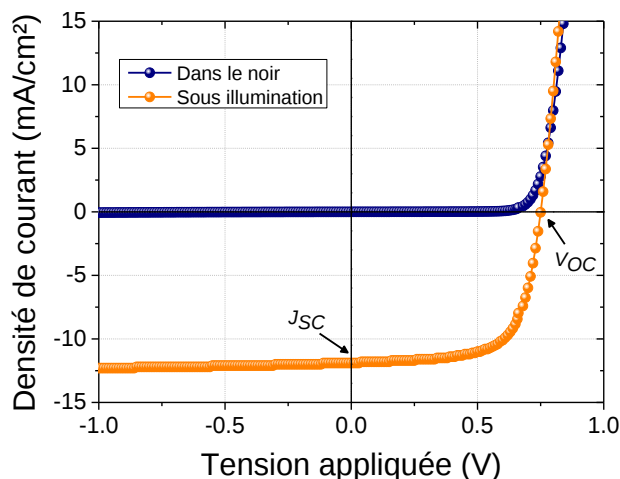


Figure 11. Courbes JV dans le noir (en bleu) et sous l'illumination standard (en orange) d'une cellule photovoltaïque organique.

En ce qui concerne les mesures sous illumination, celles-ci sont faites dans des conditions particulières. La puissance incidente s'élève de 1000 W/m^2 et reproduit le spectre du soleil selon les conditions AM1.5G (pour *Air Mass 1.5 Global* en anglais). Il s'agit du spectre solaire au niveau de la mer dans les régions tempérées après que ce dernier ait traversé une fois et demie l'épaisseur de l'atmosphère. La Figure 11 représente les courbes typiques dans le noir et sous illumination d'une cellule solaire organique. Dans le noir, le composant fonctionne comme une diode. Il est bloquant en polarisation inverse et aucun courant ne circule tant que la tension est en dessous de la tension de seuil V_{seuil} . Lorsque cette dernière est dépassée, les contacts injectent des charges dans le système et le composant devient passant. Sous illumination, la cellule génère du courant par le biais du processus décrit en détail précédemment. Deux points sont remarquables sur la courbe JV sous illumination. Le premier, J_{SC} , correspond à la densité de courant de court-circuit. Le second, le V_{OC} , est la tension de circuit ouvert. Pour $V < 0$, les charges photo-générées se déplacent vers leurs électrodes sous l'effet d'un fort champ électrique. Pour $V = 0$, $J = J_{SC}$, la situation est représentée via le modèle métal-isolant-métal sur la Figure 12 a) : les électrons migrent vers l'électrode qui a un faible travail de sortie tandis que les trous migrent vers l'autre électrode. Lorsque $V = V_{OC}$, les conditions de bandes plates ne permettent pas aux charges de migrer. Ces dernières se recombinent, le courant est nul (Figure 12 – b). Enfin, pour $V > V_{OC}$, les contacts injectent des charges dans le semi-conducteurs qui peuvent éventuellement se recombiner de manière radiative [106].

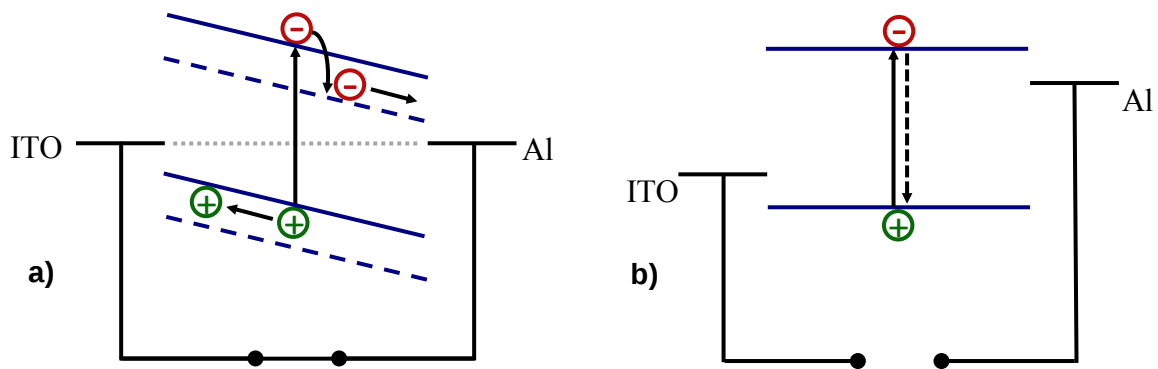


Figure 12. Modèle métal-isolant-métal. Les électrodes métalliques sont repérées par leur travail de sortie tandis que l'hétérojonction en volume est assimilée à un semi-conducteur dont les orbitales HOMO et LUMO sont indiquées en bleu (trait plein). a) court-circuit, $V=0$, $J = J_{SC}$. b) circuit ouvert, $V = V_{OC}$, $J = 0$.

4. Caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire

Les performances d'une cellule solaire organiques peuvent être définies par quatre paramètres caractéristiques :

- La densité de courant de court-circuit J_{SC} ;
- La tension de circuit ouvert V_{OC} ;
- Le facteur de forme FF ;
- Le rendement de conversion photovoltaïque η .

Ces quatre paramètres vont être définis dans les paragraphes suivants.

4.1. Densité de courant de court-circuit (J_{SC})

La densité de courant de court-circuit J_{SC} correspond à la densité de courant J traversant la cellule solaire quand la tension aux bornes de cette dernière est nulle. J_{SC} est représentatif de la génération de charges, de leur transport et de leur collecte [106] tels que définis au paragraphe 3. J_{SC} est donc particulièrement dépendant de la morphologie de la couche active. Nous avons vu précédemment que l'hétérojonction volumique devait présenter un bon équilibre entre des domaines donneurs et accepteurs suffisamment petits et interpénétrés pour maximiser la dissociation des excitons, et des domaines larges et continus pour permettre un transport efficace des charges dissociées. Une pureté élevée des domaines qu'ils soient donneurs ou accepteurs est également importante afin de limiter les recombinaisons [107]. Pour obtenir la morphologie idéale, plusieurs stratégies sont envisageables en fonction des semi-conducteurs [108]. Il est possible de faire varier la formulation de l'encre qui va servir lors du dépôt de la couche active en modifiant le ratio donneur:accepteur [108], [109] et sa concentration, le solvant utilisé [108], [109], en ajoutant des additifs [110] tels que le 1,8-diiodooctane (DIO) [111], [112] ou le 1-chloronaphtalène (CN) [113]. Les conditions de dépôt sont également importantes. Par exemple dans le cas d'un dépôt à la tournette, la vitesse de rotation de cette dernière a un impact sur l'épaisseur de la couche active et donc sur son absorption et le J_{SC} des cellules solaires. D'autres techniques de dépôts sont également possibles tels que l'enduction à racle, le jet d'encre, la sérigraphie ou le dépôt par spray. Chacune d'entre elle possède des paramètres ajustables pour modifier la morphologie de la couche active. Enfin, il est possible de modifier la structure de la couche active par des traitements post-fabrication tels que le recuit thermique [42], [114], [115], un séchage lent de la couche active [116] ou son exposition à des vapeurs de solvant [117].

4.2. La tension de circuit ouvert (V_{OC})

La tension de circuit ouvert V_{OC} correspond à la tension aux bornes de la cellule quand la densité de courant est nulle. Cette dernière est liée à la différence entre la HOMO du matériau donneur et la LUMO du matériau accepteur. Scharber *et al.* définissent le V_{OC} selon la formule suivante [97], q étant la charge élémentaire :

$$V_{OC} = \frac{1}{q} \times (|HOMO_{Donneur}| - |LUMO_{Accepteur}|) - 0,3 \quad (2)$$

Le 0,3 V qui apparaît ici a été déterminé de manière empirique. Il rend compte de la non-idéalité de la cellule solaire et des pertes qui ont lieu en son sein. Elumalai *et al.* dénombrent douze paramètres qui ont une influence sur le V_{OC} d'une cellule solaire [118]. Certains sont externes comme la température et l'intensité lumineuse, d'autres dépendent de la couche active telle la morphologie ou la cristallinité des semi-conducteurs. Le V_{OC} dépend également dans une moindre mesure du travail de sortie des électrodes [119] et ainsi que des recombinaisons. Enfin, le V_{OC} est impacté par des courants de fuite dans la cellule solaire ainsi que par l'état de transfert de charge comme montré sur la figure suivante :

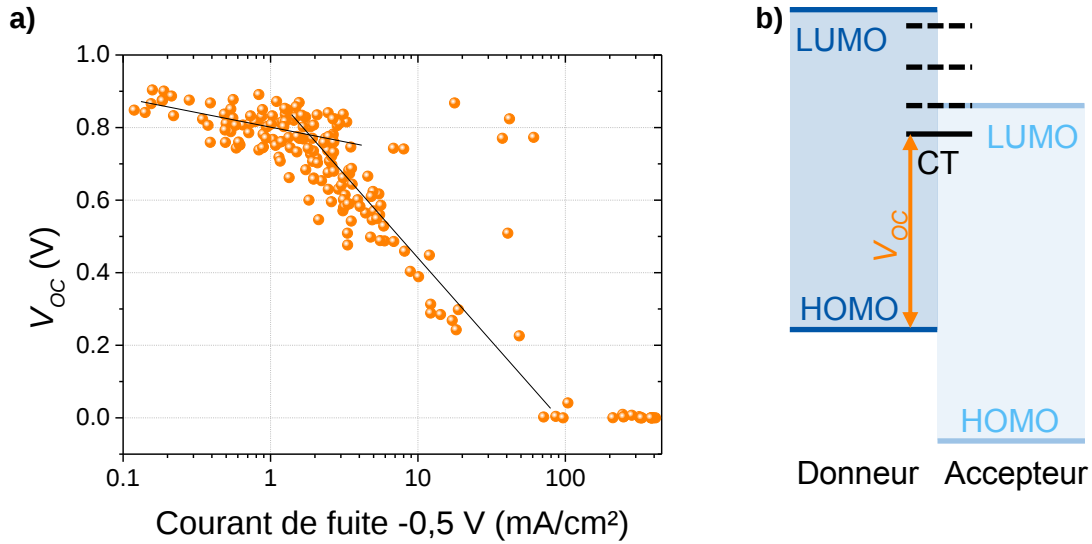


Figure 13. a) Impact du courant de fuite sur le V_{OC} d'une cellule directe **TPA-H:PC₆₁BM**, (chlorobenzène, 35:65, 20 mg/mL) b) Impact de l'état de transfert de charge sur le V_{OC} . CT = complexe à transfert de charge.

Une nouvelle équation prenant en compte ces différents paramètres de perte énergétique est la suivante [120] :

$$V_{OC} = \frac{(|HOMO_{Donneur}| - |LUMO_{Accepteur}|)}{q} - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{(1-P)\gamma N_c^2}{PG} \right) \quad (3)$$

Avec q la charge élémentaire, k la constante de Boltzmann, T la température, G le taux de génération d'une paire électron-trou liée, P la probabilité de dissociation de l'exciton en porteurs de charge libres, γ la constante de recombinaison de Langevin et N_c la densité effective d'états. Ainsi, lorsque nous nous intéressons au V_{OC} , un paramètre important à prendre en compte et à chercher à diminuer est la perte énergétique représentée par le second terme de l'équation (3). Une stratégie utilisée pour cela et donc pour augmenter la valeur du V_{OC} est de diminuer la différence entre la LUMO du donneur et celle de l'accepteur. La perte énergétique est parfois calculée à partir de la bande interdite du donneur seul et non pas de la différence $|HOMO_{Donneur}| - |LUMO_{Accepteur}|$. Généralement celle-ci se situe alors entre 0,7 et 1 eV [99]. Dans ce cas, l'étude de Li *et al.* a montré que cette dernière peut être diminuée à moins de 0,6 eV. En contrepartie, cela entraîne une diminution du J_{SC} . [121]. L'introduction d'accepteurs non-fullerènes permet cependant aujourd'hui d'atteindre des pertes énergétiques de l'ordre de 0,5 eV avec des rendements quantiques externes supérieurs à 50 % comme le montre la Figure 14.

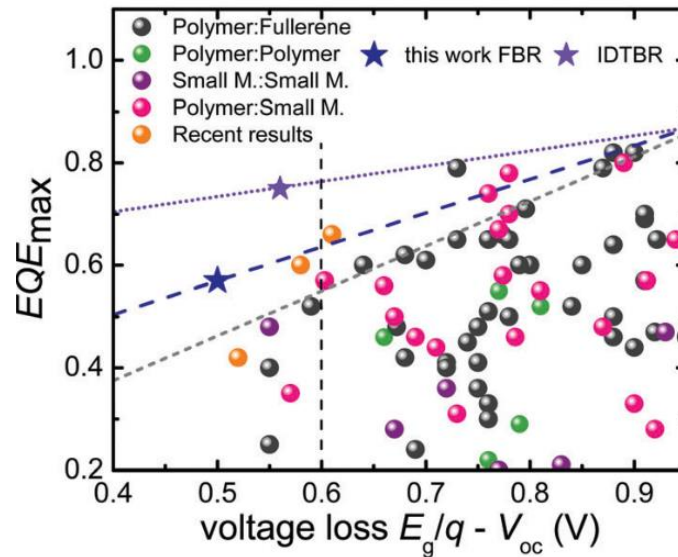


Figure 14. Rendement de conversion photovoltaïque en fonction de la perte énergétique. Cette dernière correspond à la différence entre la bande interdite du polymère (donneur) et la tension de circuit ouvert. L'IDTBR et le FBR étant deux petites molécules acceptrices [122].

4.3. Le facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) est défini comme le rapport entre la puissance maximale pouvant être extraite de la cellule solaire noté P_{max} et le produit du J_{SC} et du V_{OC} :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (4)$$

Le facteur de forme dépend du transport de charges dans la cellule solaire ainsi que de leur extraction. Ainsi, il dépend fortement de la morphologie de la couche active. Qui plus est, la mobilité de charges μ a également un impact fort sur le facteur de forme. En effet, si μ_h et μ_e la mobilité respectivement des trous et celle des électrons, sont trop différentes, le FF est limité par la charge d'espace formée [123]. En effet, l'accumulation de charges de mobilité élevée à une électrode va créer un champ électrique et favoriser les recombinaisons. Les mobilités doivent donc être équilibrées, μ_h ne doit pas différer de μ_e de plus d'un ordre de grandeur. Si les mobilités sont trop faibles, la probabilité de recombinaison non géminées, *i.e.* bimoléculaires augmente et le FF chute [124], [125]. Face à ceci, Proctor *et al.* ont défini quelques recommandations concernant la mobilité de charges afin d'obtenir un facteur de forme élevé : les deux mobilités doivent être similaires et atteindre au moins $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [126].

Deux autres paramètres limitent également le FF. Il s'agit de la résistance série R_s et de la résistance parallèle ou *shunt* en anglais R_{sh} [127]. Elles rendent compte respectivement de la résistivité des différentes couches et des courants de fuite dans la cellule solaire. La résistivité du composant provient de celle de la couche active ainsi que des barrières énergétiques aux interfaces et donc en particulier de la qualité des contacts entre les différentes couches. Les courants de fuite quant à eux peuvent provenir de défauts de la couche active induisant un contact direct entre les deux électrodes, mais également d'impuretés dans cette dernière.

4.4. Le rendement de conversion photovoltaïque η

Le dernier paramètre photovoltaïque est le rendement de conversion photovoltaïque. Il traduit la quantité d'énergie atteignant la cellule solaire organique qui est transformée en électricité par cette dernière au travers de la formule suivante :

$$\eta = \frac{FF \times J_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad (5)$$

Où P_{in} est la puissance lumineuse incidente.

5. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons vu qu'une cellule photovoltaïque organique est constituée de plusieurs couches nécessaires à son bon fonctionnement. Le cœur de la cellule solaire est la couche photo-active. Cette dernière est constituée d'un matériau donneur d'électrons et d'un matériau accepteur qui doivent être choisis avec soin. La morphologie de cette couche active doit être optimisée au travers du choix de synthèse des matériaux donneur et accepteur, de leur combinaison mais également par différents moyens lors de la fabrication de cellules solaires organiques. Cette optimisation se fait dans le but d'obtenir des rendements élevés.

CHAPITRE 2. Méthodes expérimentales

1. Matériaux utilisés.....	29
2. Fabrication et caractérisation de cellules solaires organiques	29
3. Fabrication de transistors organiques à effet de champ	34
4. Caractérisations optoélectroniques	36
5. Caractérisations morphologiques.....	39

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette thèse, les matériaux, protocoles de fabrication et méthodes de mesures.

6. Matériaux utilisés

La liste des matériaux utilisés lors de cette thèse ainsi que de leurs fournisseurs et de leurs spécifications techniques est indiquée en Annexe 1.

7. Fabrication et caractérisation de cellules solaires organiques

7.1. Préparation des solutions

Les formulations pour les couches actives ont été préparées au moins 12 h avant leur utilisation. Les flacons, ambrés ou non, ont été lavés successivement à l'acétone, à l'éthanol puis à l'isopropanol avant d'être séchés à l'air comprimé. La masse de donneur et celle de l'accepteur ont été pesées à 0,1 mg près soit une erreur théorique inférieure à 3 %. Les flacons ont été ensuite introduits en boîte à gants où les solutions ont été faites à partir de solvants anhydres. Toutes les solutions ont été mises à agiter à 80 °C exceptées celles formulées à partir de chloroforme qui ont été mises à agiter à 50 °C.

7.2. Fabrication de cellules solaires bicouches

7.2.1. Nettoyage des substrats

Les substrats d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ont été nettoyés dans différents bains à ultrasons successifs. Ils ont tout d'abord été placés dans de l'eau dé-ionisée avec environ 2 % en volume d'Hellmanex pendant 10 min, puis rincés dans de l'eau dé-ionisée trois fois pendant 5 min. Enfin, un dernier bain a été effectué dans de l'isopropanol. Les substrats étaient ensuite séchés à l'air comprimés avant d'être placés sous UV-ozone pendant 15 min. Cette étape permet de détruire les derniers contaminants, d'augmenter légèrement le travail de sortie de l'ITO [128] ainsi que de rendre la surface de l'ITO hydrophile.

7.2.2. Dépôt du PEDOT:PSS

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS) a été filtré sur un filtre en cellulose à 0,2 μm avant d'être déposé à la tournette à 4000 tr/min pendant 60 s afin d'obtenir une épaisseur d'environ 40 nm. Les substrats ont ensuite été recuits à l'air à 120 °C pendant 10 min afin d'éliminer l'eau résiduelle. Avant d'être entrés en boîte à gants, ils ont été soufflés à l'air comprimé afin d'enlever toute poussière éventuelle.

7.2.3. Dépôt de la couche active

La première couche du matériau donneur était ensuite déposée à la tournette à partir d'une solution à 10 mg/mL, la plupart du temps dans du chlorobenzène. La vitesse usuelle était de 1000 tr/min pendant 60 s mais d'autres vitesses ont pu être appliquées, notamment en fonction du solvant utilisé. Lors du dépôt à la tournette, les substrats étaient maintenus par aspiration suivant une croix. Il s'est avéré que l'organisation des molécules étudiées était particulièrement sensible à cette aspiration.

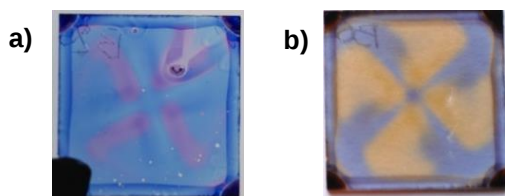


Figure 15. Impact de l'aspiration sous vide en forme de croix sur l'organisation de la couche active.

Sur la Figure 15 a), les parties roses le long de la croix sont très cristallines tandis que les zones bleues sont plus désorganisées. Sur la Figure 15 b), la molécule présente une forte agrégation de type H ($\Delta\lambda = 142 \text{ nm}$) au niveau des zones jaunes (cf. Chapitre 3). Si l'organisation de la couche n'est pas uniforme, son épaisseur est également très inhomogène. Une explication possible serait que la température n'est pas la même sur le support métallique et là où se fait l'aspiration. Cela entraînerait une différence de vitesse de séchage et donc d'organisation de la molécule. Ceci nous a conduits à vouloir nous affranchir du support métallique maintenant le substrat par aspiration. Pour cela un premier prototype de nouveau support a été fabriqué par impression 3D en acide polylactique (PLA). Ce matériau biodégradable ne résiste toutefois pas aux solvants que nous utilisons. Une fois la preuve de concept obtenue, un nouveau support maintenant mécaniquement le substrat a été fabriqué cette fois-ci en téflon (Figure 16). Ces nouveaux supports nous ont permis d'améliorer l'aspect et

l'homogénéité de nos couches actives et ont eu également un impact positif sur la répétabilité de nos résultats (Figure 16).

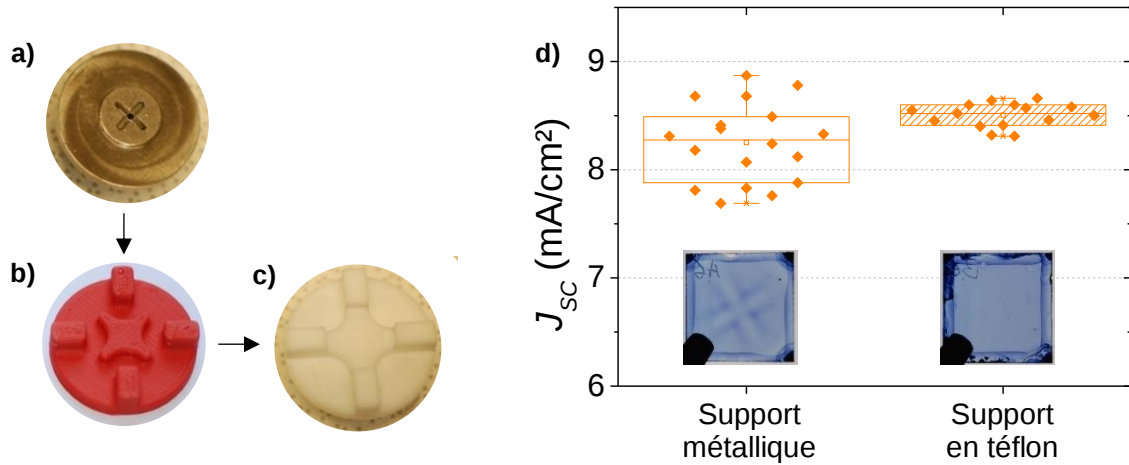


Figure 16. Evolution des supports de dépôt à la tournette : a) métallique, maintien par aspiration, b) et c) maintien mécanique, respectivement PLA et téflon. d) Impact du support sur la répétabilité des résultats de cellules solaires.

Après le dépôt par voie liquide du donneur, la seconde couche de matériau accepteur (C_{60}) était ensuite déposée par évaporation sous vide secondaire ($P < 5.10^{-6}$ bar) à la vitesse de 0,4 à 0,5 Å/min pour une épaisseur finale de 20 nm.

7.2.4. Dépôt des électrodes.

Enfin, les électrodes ont été évaporées au travers d'un masque qui définit quatre cellules solaires de 10,5 mm² sur un substrat comme le montre la Figure 17.

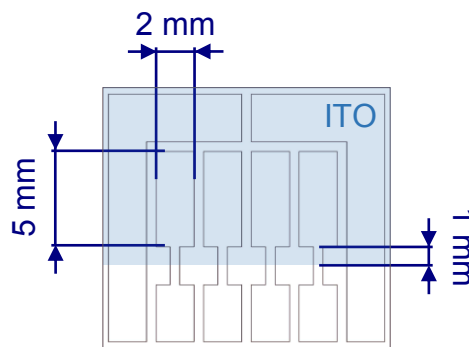


Figure 17. Schéma du masque utilisé pour le dépôt des électrodes. La zone bleue délimite la surface du substrat de verre couverte par l'ITO.

20 nm de calcium (Ca) ont été évaporés à 2 Å/s après avoir atteint un pic de vitesse afin d'éliminer les impuretés. 80 nm d'aluminium (Al) ont été évaporés successivement lors d'une évaporation flash, *i.e.* avec vitesse d'évaporation supérieure à 10 Å/s.

7.3. Fabrication de cellules à hétérojonction volumique

7.3.1. Cellules solaires directes

Pour des cellules à hétérojonction volumique d'architecture directe, la méthode de fabrication a été la même que dans le cas des cellules solaires à hétérojonction planaire, exceptée pour la couche active. Le donneur et l'accepteur ont ici tous les deux été déposés à la tournette à partir d'une même solution. Dans le cas du chlorobenzène et de l'*o*-xylène, la vitesse de rotation était de 1000 tr/min pendant 60 s avec un temps d'accélération de 3 s, sauf indication contraire. Dans le cas de l'*o*-dichlorobenzène, la vitesse de rotation était de 800 tr/min pendant 120 s avec une rampe d'accélération de 3 s. Dans le cas du chloroforme, la vitesse de rotation était de 4000 tr/min pendant 70 s. Pour ce solvant, 15 µL de solution ont été déposés en une fois lorsque la vitesse maximale de rotation était atteinte. Comme dans le cas du dépôt du donneur seul, l'utilisation d'un support maintenant mécaniquement le substrat a conduit à l'obtention tant de meilleures performances que de résultats plus répétables.

7.3.2. Cellules solaires inverses

Dans le cas de cellules solaires inverses, les couches de transport ainsi que l'électrode supérieure diffèrent de celles utilisées dans l'architecture directe. La première couche déposée après le nettoyage du substrat verre/ITO est la couche de transport d'électrons (ETL).

Dans ce travail de thèse, l'oxyde de zinc (ZnO) a été utilisé comme ETL. Pour la préparation du sol-gel d'oxyde de zinc, 54 µL d'éthanol amine ont été ajoutés à 6 mL d'éthanol absolu et mélangés. 197,6 mg d'acétate de zinc ont été pesés et dissous dans le mélange obtenu. La solution a été mise à chauffer à 50 °C pendant 30 min puis gardée à agiter à température ambiante. Le dépôt s'est fait à 2000 tr/min pendant 60 s à partir de 50 µL de solution. Quelques millimètres étaient enlevés au niveau de l'ITO grâce à un coton-tige imbibé d'éthanol afin de pouvoir prendre les contacts sur cette électrode. Les substrats ont été mis à chauffer pendant une demi-heure à 180 °C.

Dans le cas de l'utilisation de polyéthylénimine éthoxylate (PEIE), une solution mère à 1 % massique a été préparée en pesant environ 105,75 mg de PEIE et en ajoutant 5,0 mL d'isopropanol. Ce volume était ajusté suivant la quantité de PEIE pesée. Le PEIE a été déposé à la vitesse de 5000 tr/min pendant 60 s à partir de 60 µL de solution. Tout comme pour le ZnO,

quelques millimètres ont été enlevés à l'aide d'un coton-tige imbibé d'isopropanol afin de prendre les contacts. Les substrats ont ensuite été recuits à 120 °C pendant 10 min.

Concernant les couches actives, dans le cas de l'*o*-xylène, du benzaldéhyde, du cyclohexaone, du mésithylène et du 1,2,4-triméthylbenzène la vitesse de rotation était de 1000 tr/min pendant 60 s avec une rampe d'accélération de 3 s, sauf indication contraire. Dans le cas du chloroforme, la méthodologie employée a été la même que pour les cellules solaires directes.

Enfin, en ce qui concerne les électrodes, 10 nm d'oxyde de molybdène (MoO_3) ont été évaporés sous vide secondaire ($P < 5.10^{-6}$) à une vitesse de 0,5 Å/s. Puis, 80 nm d'argent (Ag) ont été évaporés. Les vingt premiers nanomètres étaient déposés à une vitesse de 1 Å/s afin d'avoir un bon contact sur le MoO_3 puis la vitesse était augmentée à 3-5 Å/s pour les soixante nanomètres suivants.

7.4. Mesure des courbes JV

La mesure des courbes caractéristiques JV des cellules solaires a été faite sous atmosphère inerte N_2 en utilisant un simulateur solaire K.H.S. SolarCelltest-575 avec une lampe aux halogénures métalliques (HMI) reproduisant le spectre solaire AM1.5 G (filtre ATLAS). La puissance lumineuse incidente a été réglée à 1000 W/m² en utilisant un radiomètre IL400BL de chez International Light. Les courbes JV ont été obtenues grâce à un sourcemètre (SMU) Keithley 2400 couplé à un multiplexer Keithley 2700 et contrôlé par un programme LabVIEW.

7.5. Efficacité quantique externe

7.5.1. Principe de fonctionnement

L'efficacité quantique externe (EQE) est le rapport entre le nombre d'électrons collectés sur le nombre de photon incidents en fonction de la longueur d'onde. Cette mesure permet de vérifier si le donneur et l'accepteur participent bien tous les deux au photocourant dans le cas où ils ont des absorptions différentes, et si oui, dans quelle mesure.

7.5.2. Appareillage

Cette analyse a été faite à l'air ambiant. Avant de l'effectuer, les cellules solaires ont tout d'abord été encapsulées avec une colle epoxy (DELO-KATIOBOND LP655) à l'aide d'une DELO LUX 20 (400 nm, 10 s) et recouverte d'un capot de verre. Les mesures d'EQE ont été faites sur un appareil Horiba-Jobin-Yvon avec une lampe Xenon, un monochromateur, des filtres ultra-violet et infrarouge. La calibration a été faite dans une sphère d'intégration au

moyen d'une diode en silicium Le courant était mesuré par un picoampèremètre Keithley 6487. L'appareillage était contrôlé par un programme LabVIEW.

8. Fabrication de transistors organiques à effet de champ

Dans le but de mesurer les mobilités des porteurs de charge dans nos matériaux, nous avons fabriqué et caractérisé des transistors organiques à effet de champs (OFETs pour *Organic Field Effect Transistors*). Cette partie décrit succinctement le principe de fonctionnement d'un OFET puis détaille leur fabrication et la mesure des mobilités.

8.1. Principe de fonctionnement

Un transistor à effet de champ est un composant électronique qui permet de contrôler un courant ou une tension de sortie au niveau du drain en fonction d'une tension appliquée à sa grille. Il est donc composé d'un semi-conducteur et de trois électrodes : la source reliée à la masse, le drain et la grille (Figure 18). Le canal conducteur est défini par sa largeur L et par sa longueur W . Le semi-conducteur est séparé de l'électrode de grille par un diélectrique. En 1930, J. Lilienfeld décrit dans un brevet les premiers transistors à effet de champ [129]. Il faut attendre les années 1970-1980 pour voir apparaître les premiers OFETs [130], [131].

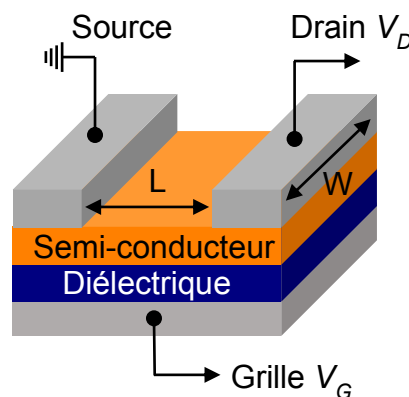


Figure 18. Schéma d'un transistor organique à effet de champ avec contact bas et électrodes supérieures.

La figure suivante décrit de manière simplifiée le fonctionnement d'un transistor organique à effet de champ. La Figure 19 a) montre les niveaux HOMO et LUMO du semi-conducteur étudié et les niveaux de Fermi de la source et du drain lorsque la tension de grille est nulle. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, *i.e.* qui conduit les électrons, une tension de grille positive est appliquée (Figure 19 b). Ceci a pour conséquence d'une part l'alignement de la LUMO sur le niveau de Fermi de la source et du drain contrôlé extérieurement (liaison à la

masse). D'autre part, ceci conduit à l'accumulation de charges négatives dans le semi-conducteur au niveau de la surface en contact avec le diélectrique. Les électrons injectés peuvent migrer de la source vers le drain lorsque $V_D > 0$ (Figure 19 d) [129]. Dans le cas d'un transport de trous, le même mécanisme a lieu cette fois-ci lorsque $V_G < 0$ et $V_D < 0$.

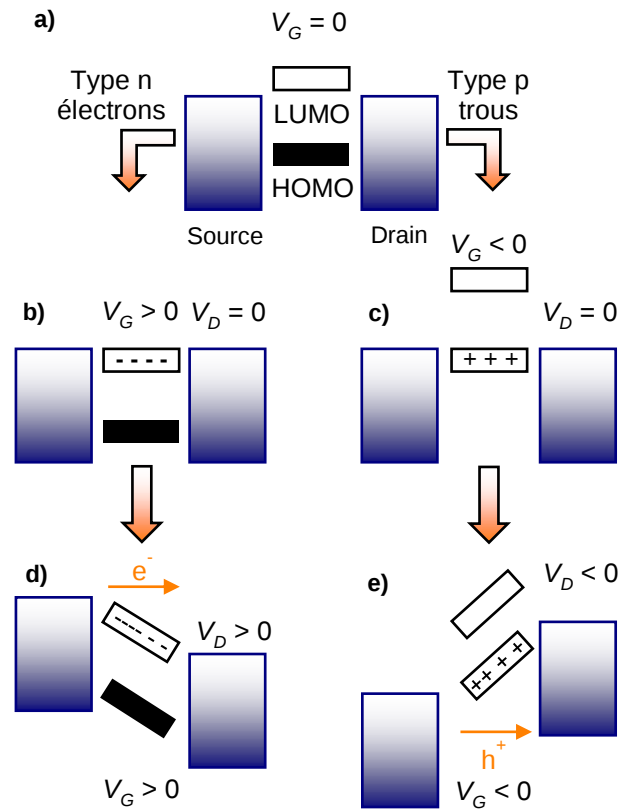


Figure 19. Principe de fonctionnement simplifié d'un transistor organique à effet de champ. Le semi-conducteur organique est repéré par ses niveaux HOMO et LUMO, les électrodes par leur niveau de Fermi. a) $V_G = 0$, b) $V_G > 0, V_D = 0$, c) $V_G < 0, V_D = 0$, d) $V_G > 0, V_D > 0$, e) $V_G < 0, V_D < 0$. D'après [129].

8.2. Fabrication de transistors organiques à effet de champ

Pour la fabrication d'OFETs, des substrats en silicium ont été utilisés : le diélectrique est un oxyde de silicium (SiO_2) tandis que la grille est en silicium dopé. Les substrats ont été lavés dans des bains à ultrasons successivement pendant 10 min dans de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol. Ils ont ensuite été placés pendant 15 min sous UV-ozone. Une fine couche de poly(1-vinyl-1,2,4 triazole) (PVT) a ensuite été déposée à la tournette (2000 tr/min, 60 s, à partir d'une solution de concentration égale à 3 mg/mL dans de l'eau dé-ionisée) dans le but de passiver la surface [132]. Les substrats ont ensuite été recuits dans un four à 80 °C pendant 2 h afin d'éliminer l'eau résiduelle. A la suite de cette étape, ils ont été transférés en boîte à gant où le dépôt de la couche active était effectué. Les électrodes supérieures ont ensuite été déposées par évaporation. 10 nm de MoO_3 suivis de 60 nm d'argent ont été évaporés à travers un masque

qui définit des largeurs de canal $L = 50 \mu\text{m}$ et des longueurs de canal $W = 1 \text{ mm}$. Dans le cas de l'extraction de la mobilité des électrons, des électrodes de Ca/Al ont également été testées. Il s'est avéré que la mobilité des électrons obtenue par ces électrodes était semblable à celle obtenue *via* des électrodes constituées de MoO_3/Ag (*c.a.* 4.10^{-4} contre *c.a.* $2.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ respectivement). Nous avons choisi de travailler avec MoO_3/Ag afin de pouvoir mesurer sur un même transistor la mobilité des électrons et celles des trous et ainsi nous affranchir des variations de morphologie lors de la comparaison de μ_h et de μ_e .

8.3. Détermination des mobilités

Plusieurs figures de mérite existent pour les transistors. Dans notre cas, nous nous sommes exclusivement intéressés à la mobilité. Les mobilités ont été mesurées en régime linéaire en prenant $V_D = \pm 5 \text{ V}$. Une station sous pointe SÜSS Microtec couplée à un Keithley 4200 nous ont permis de mesurer les courbes de transfert ($I_D=f(V_G)$) des transistors à effet de champ. La mobilité des charges a été extraite en régime linéaire à partir de l'équation suivante [133] :

$$\mu = \frac{L}{c \times W \times V_D} \times \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (6)$$

Avec c la capacité par unité de surface du diélectrique en nF/cm^2 .

9. Caractérisations optoélectroniques

9.1. Voltampérométrie cyclique

Les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminé par voltampérométrie cyclique par les équipes du Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) en utilisant un potentiostat BAS 100 (Bioanalytical Systems) avec le logiciel BAS100W (v2.3). Un système à trois électrodes a été utilisé avec une électrode de travail en platine, une contre électrode en platine et une électrode de référence au chlorure d'argent. Les mesures ont été faites en solution, la concentration en dérivé curcuminoïde était d'environ 10^{-3} M . L'électrolyte inerte utilisé était le tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 0,1 M dans CH_2Cl_2). Le ferrocène était utilisé comme référence. Les niveaux HOMO et LUMO ont été déterminés selon les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= -|q| \times [\text{E}_{\text{ox}}(\text{onset}) + 5,15] \\ \text{LUMO} &= -|q| \times [\text{E}_{\text{red}}(\text{onset}) + 5,15] \end{aligned} \quad (7)$$

9.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les calculs des niveaux HOMOs par la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été réalisés à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) par Boris Le Guennic et Miguel Pontet Vargas en utilisant le programme Gaussian09. Les effets du solvant environnant ont été pris en compte lors des calculs.

9.3. Sonde de Kelvin

Le travail de sortie d'un matériau conducteur est l'énergie minimale pour arracher un électron de sa surface jusqu'à un point situé à l'infini. La mesure de ce travail de sortie des électrodes a été effectuée à l'air par sonde de Kelvin (Besocke Delta Phi). Avec cette technique, le signal mesuré est une différence de potentiel entre l'échantillon et une électrode vibrante d'or de 2,5 mm de diamètre. Le circuit électrique permettant la caractérisation était constitué d'une source de tension Kelvin control 07 et d'un voltmètre. Une cage de Faraday permettait d'éviter les perturbations extérieures. Cette mesure a été calibrée grâce à un échantillon de carbone de haute pureté hautement orienté (HOPG pour *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) de travail de sortie $W_F(\text{HOPG}) = 4,65 \text{ eV}$ [134]. Avant chaque analyse, une couche de HOPG était enlevée à l'aide d'un ruban adhésif afin mesurer une référence libre de toute impureté ou contaminant.

9.4. Spectroscopie d'absorption

Les mesures d'absorption UV-visibles ont été faites sur un spectrophotomètre SAFAS UV mc2 à partir du logiciel SAFAS SP2000. Les substrats utilisés étaient en verre sur lequel était déposées la couche de transport de trous ou d'électrons et la couche active. Une mesure de référence avec une lame de verre couverte seulement de la couche de transport était faite avant la mesure de chaque nouveau lot.

9.5. Spectroscopie de fluorescence

Les mesures de fluorescence ont été effectuées sur un Quantmaster 40 de chez PTI (Photon Technology International) équipé d'une source Xenon (75W), d'un monochromateur pour l'excitation et d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur (model 810/814). Le logiciel PTI FeliX32 a été utilisé pour l'acquisition des spectres. Les échantillons ont été excités à leur maximum d'absorption. Les échantillons sous forme de film minces ont été analysés avec un angle de 75° qui correspond à ce qui a été trouvé être le meilleur compromis afin d'avoir

un signal d'intensité élevée tout en minimisant la réflexion du signal incident servant à l'excitation de l'échantillon.

9.6. Spectroscopie d'absorption des espèces transitoires

9.6.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie d'absorption des espèces transitoires (SAT ou *Transient Absorption Spectroscopy* en anglais) est basée sur le principe de la spectroscopie d'absorption. Deux faisceaux lumineux sont envoyés sur l'échantillon à analyser : une lumière blanche qui permet de mesurer l'absorption du matériau et un faisceau laser pulsé (pulse femtoseconde) qui sert à son excitation. Le signal mesuré et exploitable est une différence d'absorbance : $\Delta A = A_{Exc} - A_{NonExc}$. Cette technique permet une mesure spectrale (absorption en fonction la longueur d'onde) et temporelle (absorption en fonction du temps). Sous l'action du laser, les photons de longueur d'onde choisie vont exciter les électrons de la bande de valence du système étudié. Ceux-ci vont passer de l'orbitale HOMO à la LUMO. $t_0 = 0$ est défini comme le temps juste après l'excitation laser. L'absorption des espèces transitoires formées sous l'action du pulse laser est donc maximale. Après l'excitation laser de l'échantillon, les espèces transitoires vont peu à peu relaxer par différents mécanismes et les électrons vont revenir à leur état fondamental. Typiquement, la décroissance de l'absorbance suit une ou deux exponentielles décroissantes. La détermination de la cinétique de décroissance de l'absorption et donc des paramètres de ces exponentielles permet de remonter à la durée de vie des espèces transitoires.

9.6.2. Appareillage

Les mesures de SAT ont été effectuées au Research Center for Advanced Science and Technology (RCAST) à Tokyo dans le laboratoire du Pr. H. Segawa, avec le Pr. T. Kubo et F. Awai. Les couches actives étudiées ont été déposées sur un substrat de quartz mis en rotation lors de la mesure afin de limiter les dégradations. Les pulses laser servant à l'excitation (600 nm) ont été générés par un amplificateur paramétrique optique (Light Conversion TOPAS-C, Spectra-Physics) permettant d'obtenir la longueur d'onde souhaitée. Ce dernier était excité par un laser pulsé (subpicoseconde, largeur du pulse ≈ 120 fs) à partir d'un laser titane:saphir (800 nm, Mai Tai) et amplifié (Spectra Physics Hurricane). L'intensité du laser a été fixée à 1 mW afin d'avoir un signal suffisant et d'éviter la dégradation de l'échantillon observée au-dessus de 2 mW. Le faisceau sonde était envoyé sur une ligne à retard pour augmenter la longueur de son chemin. Ensuite, la lumière blanche servant de sonde a été générée en focalisant le laser titane:saphir à 800 nm sur un matériau non linéaire, à savoir un cristal de saphir de 3 mm d'épaisseur. La sonde était ensuite séparée en deux faisceaux au moyen d'un diviseur de

faisceau. L'un était envoyé sur l'échantillon à analyser. Le second servait de référence. Le signal était détecté par un détecteur SOLAR TII MS2001 (SOL instruments) et enregistré en utilisant le logiciel ExciPro 2.7.1 (CDP Systems Corp.).

9.7. J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse

Des mesures de J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse ont été faites. La source lumineuse était constituée de quatre diodes électroluminescentes vertes de longueur d'onde d'émission égale à 528 nm. Cette source lumineuse était calibrée grâce à une sphère d'intégration. L'alimentation de celle-ci, de même que l'application d'un courant ou d'une différence de potentiel à l'échantillon ont été effectuées par un Keithley 2604B. Afin de limiter les perturbations électromagnétiques, la boîte de mesure est isolée par une grille et un film métallique. Les câbles électriques sont également protégés par une grille métallique. Les données ont été acquises grâce à un programme LabVIEW.

10. Caractérisations morphologiques

10.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été faite en routine presque systématiquement afin de vérifier la qualité du film de la couche active. Pour cela, l'appareil utilisé était un Imager A1 de la marque ZEISS. Des grossissements $\times 2,5$, $\times 10$, et $\times 50$ ont été utilisés.

10.2. Microscopie à force atomique

10.2.1. Principe de fonctionnement

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie qui permet d'obtenir une cartographie de la surface d'un échantillon en exploitant les interactions attractives et répulsives entre une pointe et les atomes constituant la surface à étudier. Cette pointe est montée sur un levier sur lequel est envoyé le faisceau d'un laser. La déviation du faisceau réfléchi est mesurée par un photodétecteur et rend compte de la déviation de la pointe. En mode contact intermittent ou *tapping* en anglais, le levier vibre à sa fréquence propre de résonance. L'amplitude de l'oscillation de ce levier ainsi que la différence de phase entre le signal imposé et le signal détecté changent en fonction des interactions entre la pointe et l'échantillon. La rétroaction se fait par la modification de la position verticale de l'échantillon placé sur un élément piézoélectrique et permet de remonter jusqu'à la topographie de l'échantillon.

10.2.2. Appareillage

Les mesures de microscopie à force atomique ont été faites en mode contact intermittent sur un Innova SPM de la marque Bruker. Les leviers utilisés étaient des OMCL AC-160-TS de la marque Olympus (longueur = 60 μm , fréquence de résonnance = 200-400 kHz). La fréquence de balayage était de 0,5 ou de 1 Hz.

10.3. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (TEM) a été effectuée au sein du CINaM. Les couches actives à analyser ont été déposées sur des substrats de verre recouverts au préalable d'une couche de PEDOT:PSS. Les échantillons ont été préparés par flottaison : Les substrats ont été placés dans une boîte de pétri remplie d'eau qui dissolvait la couche de PEDOT:PSS. La couche active à analyser était ensuite récupérée et placée sur une grille de cuivre (holey carbon-coated copper grids de chez AGAR Scientific). Le microscope électronique à transmission utilisé était un JEOL JEM-3010 à 300 kV.

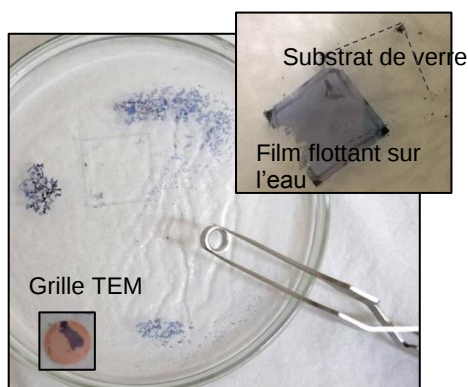


Figure 20. Illustration de la fabrication des échantillons TEM sur grille de cuivre et photo de l'outil servant au dépôt du film sur la grille de TEM.

10.4. Profilomètre mécanique

Pour effectuer les mesures d'épaisseur, les couches à analyser étaient déposées dans les mêmes conditions que celles des cellules solaires mais sur substrat de verre. Les échantillons étaient rayés selon trois lignes parallèles. Deux mesures par lignes, soit six mesures par échantillon, étaient effectuées.

Les mesures d'épaisseurs ont été faites sur un profilomètre mécanique alpha step IQ de KLA-Tencor. La vitesse de balayage était de 10 $\mu\text{m/s}$.

CHAPITRE 3. Cellules solaires organiques à base de dérivés curcuminoïdes

1. Curcuma, curcumine et dérivés curcuminoïdes	43
2. Design et synthèse des dérivés curcuminoïdes	44
3. Propriétés optoélectroniques	46
4. Performances photovoltaïques	47
5. Le dérivé curcuminoïde avec des groupements anthracènes	50
6. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes	51
7. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements triphenylamines	59
8. Conclusion	66

Ce chapitre décrit brièvement la synthèse des dérivés curcuminoïdes étudiés lors de cette thèse. Une seconde partie s'attarde plus en détail sur les propriétés photovoltaïques de ces composés, en particulier sur celles de trois familles d'entre eux.

1. Curcuma, curcumine et dérivés curcuminoïdes

Le curcuma (*Curcuma Longa*) est un rhizome à l'intérieur jaune-orangé qui est communément utilisé en cuisine. Il entre par exemple dans la composition du curry.

La curcumine est une curcuminoïde présente dans le curcuma. C'est elle qui lui donne sa couleur jaune. Utilisée comme colorant, elle est également connue sous le nom d'E100. Présente en médecine ayurvédique, une médecine traditionnelle indienne, beaucoup de d'actions thérapeutiques lui sont attribuées. Il s'agit d'un puissant antioxydant, anti-inflammatoire, antiviral, antibactérien, antifongique et elle pourrait avoir des propriétés anticancéreuses [135], [136]. Néanmoins, la curcumine est mal bio-assimilée par l'organisme humain, c'est pourquoi certains compléments alimentaires ajoutent de la pipérine ou d'autres additifs facilitant son assimilation par notre organisme.

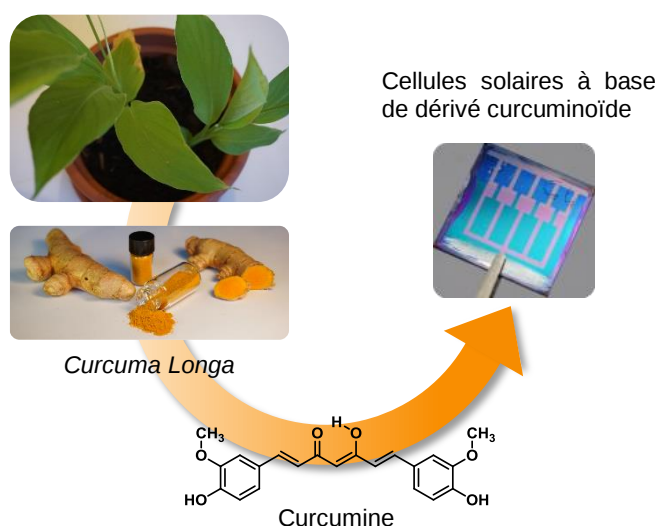


Figure 21. Curcuma (plante, rhizome et poudre), curcumine (structure chimique), et cellules solaires à base de dérivés curcuminoïdes.

Les molécules utilisées dans cette thèse sont bio-inspirées. C'est-à-dire que leur structure est inspirée de celle de la curcumine. C'est pourquoi nous parlons de dérivé curcuminoïde. Il est à noter qu'elles ne sont pas bio-sourcées, elles ne sont pas fabriquées à partir de la curcumine. Ces molécules ont été choisies car leur synthèse est facile à mettre en place.

2. Design et synthèse des dérivés curcuminoïdes

Les dérivés curcuminoïdes étudiés dans cette thèse ont été synthétisés avec une structure donneur-accepteur-donneur (D-A-D). Ces molécules présentent donc une structure de transfert de charge avec les avantages que cela induit. Tout d'abord cela permet de diminuer la bande interdite et donc de déplacer l'absorption des molécules vers les longueurs d'onde de basse énergie. D'autre part, cela augmente le moment dipolaire des molécules. Ceci grâce à un bon transfert de charges intramoléculaire [30]. Le groupement accepteur choisi est le difluorure de bore (BF_2). L'acidité du bore combiné à la forte électronégativité des atomes de fluor en fait un fort groupement accepteur. Différents groupements donneurs ont été testés dont des éthers, l'anthracène, des thiophènes, la triphénylamine, le carbazole. Une molécule avec une structure $\text{A}_1\text{-A-A}_1$ avec des groupements cyano (CN) a également été testée. La Figure 23 ci-dessous présente la structure chimique des molécules étudiées dans cette partie.

Toutes les synthèses ont été effectuées au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) dans l'équipe du Pr. Frédéric Fages par Elena Zaborova, Dan Dan Yao ou les stagiaires sous leur encadrement. Ces synthèses ont été réalisées dans le cadre du projet de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) Chalcones. Elles ont été rendues aussi simples que possible. Le schéma réactionnel de la synthèse est présenté ci-dessous :

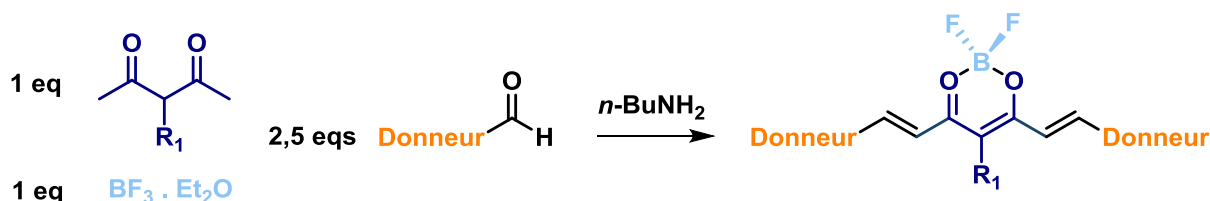


Figure 22. Schéma de synthèse des dérivés curcuminoïdes

Il s'agit d'une double aldolisation/crotonisation, ou réaction de Claisen-Schmidt. Le semi-conducteur est obtenu simplement, en mélangeant le donneur souhaité avec un groupement carboxaldéhyde, de l'acétylacétone ou son analogue substitué en méso ainsi qu'un trifluorure de bore stabilisé à l'éther. Pour assister le départ du proton du méthyle de l'acétylacétone qui est énoisable, une base est nécessaire. L'amine utilisée l'est pour sa solubilité en milieu organique, sa bonne basicité et parce que son point d'ébullition est supérieur à 60 °C, température à laquelle est chauffée la réaction.

Il s'agit d'une synthèse monotope (*one-pot* en anglais), réalisée sans catalyseur métallique. Suivant les groupements donneurs employés, si ceux-ci sont commerciaux, le nombre d'étapes peut descendre à un et les rendements finaux dépasser les 75 %.

La structure des molécules synthétisées et intégrées dans des cellules solaires organiques est présentée dans la Figure 23 ci-dessous :

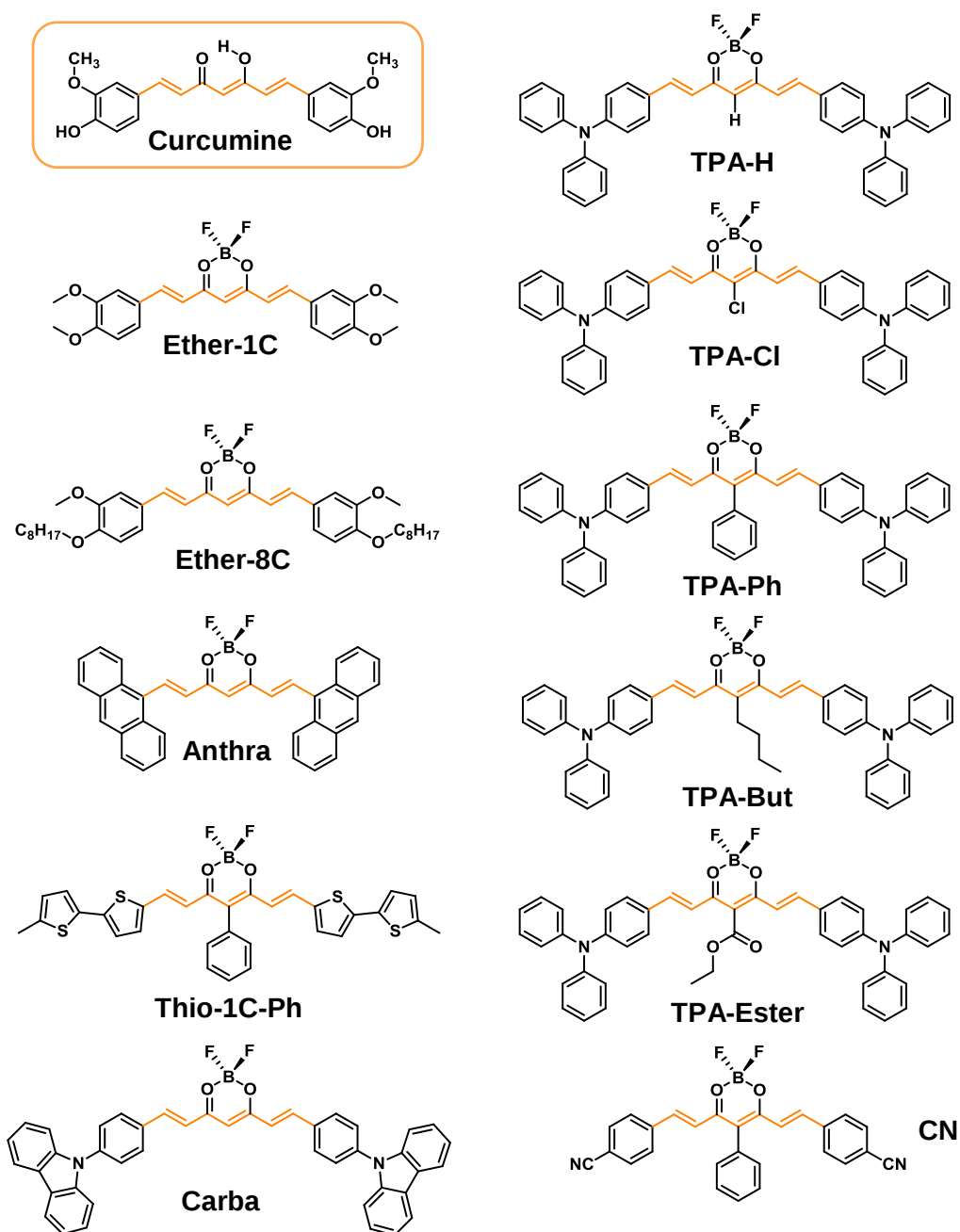


Figure 23. Structure chimique des onze premiers dérivés curcuminoïdes. La structure chimique de la curcumine est également rappelée dans l'encadrée.

Sur chacun des dérivés curcuminoïde nous retrouvons le squelette à sept carbones de la curcumine (en orange sur la Figure 23).

3. Propriétés optoélectroniques

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de ces onze molécules ont été déterminés par voltampérométrie cyclique par le CINaM. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 24.

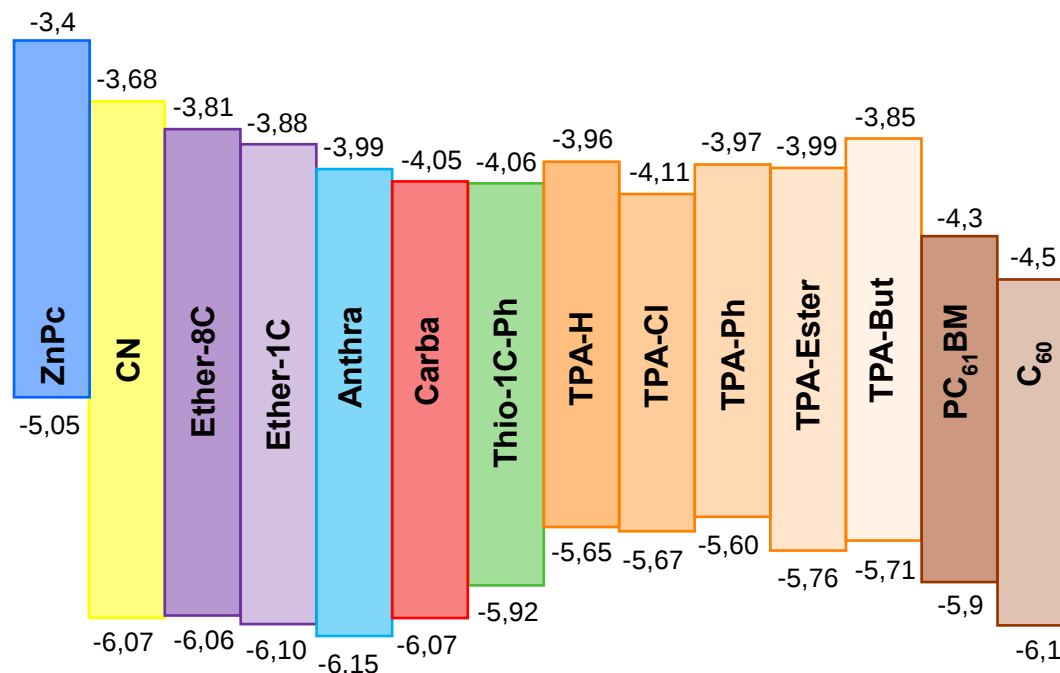


Figure 24. Niveaux HOMO LUMO en eV des onze dérivés curcuminoïdes déterminés par voltampérométrie cyclique ainsi que ceux du ZnPc [137], du PC₆₁BM [138], [139] et du C₆₀ [140], [141].

La HOMO de chaque matériau a également été calculée par théorie de la fonctionnelle de la densité à l'Institut Chimique de Rennes par Boris Le Guennic et son post-doctorant Miguel Pontet Vargas. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1. Les résultats sont comparables à ceux déterminés par voltampérométrie cyclique. Excepté pour la molécule **Anthra** les bandes interdites déterminées par voltampérométrie cyclique sont également similaires aux données optiques. Ces dernières ont été déterminées simplement en prenant l'intersection de la ligne de base et de la tangente de la pente du spectre d'absorption tracé en fonction de l'énergie exprimée en électron-volt.

Si nous nous intéressons aux valeurs des bandes interdites des différents semi-conducteurs, nous observons que pour les molécules **CN**, **Ether-8C**, **Ether-1C** et **Carba** cette dernière est élevée, supérieure ou égale à 2 eV. Peu de photons sont absorbés par ces molécules. Ceci se traduit par des films de **CN** qui sont jaunes, d'**Ether-8C** qui sont orange, d'**Ether-1C** et de **Carba** qui sont rouges. Ceci en fait donc *a priori* de moins bons candidats pour des cellules solaires organiques que les autres dérivés curcuminoïdes étudiés.

Tableau 1. Propriétés optoélectroniques des onze dérivés curcuminoïdes. La longueur d'onde de l'absorption maximale est donnée pour les spectres des films minces. DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité, CV : voltampérométrie cyclique.

Molécule	HOMO ^{DFT} (eV)	HOMO ^{CV} (eV)	LUMO ^{CV} (eV)	E _g ^{CV} (eV)	E _g ^{opt.} (eV)	λ _{max} (nm)
CN	-	-6,07	-3,68	2,39	2,34	446
Ether-8C	-6,1	-6,06	-3,81	2,25	2,07	452
Ether-1C	-6,1	-6,10	-3,88	2,22	2,07	500
Anthra	-5,8	-6,15	-3,99	2,16	1,72	582
Carba	-5,9	-6,07	-4,05	2,02	1,97	540
Thio-1C-Ph	-5,7	-5,92	-4,06	1,86	1,64	642
TPA-H	-5,5	-5,65	-3,96	1,69	1,75	604
TPA-Cl	-5,6	-5,67	-4,11	1,56	1,64	662
TPA-Ph	-5,5	-5,60	-3,97	1,63	1,75	624
TPA-Ester	-5,6	-5,76	-3,99	1,77	1,71	622
TPA-But	-5,5	-5,71	-3,85	1,86	1,76	612

Les spectres d'absorption en film mince de tous les dérivés curcuminoïdes sont présentés en Appendice 2.

4. Performances photovoltaïques

4.1. Cellules solaires à hétérojonction planaire

Les performances photovoltaïques de ces onze dérivés curcuminoïdes ont été évaluées. Pour cela, une première étape a été de fabriquer des cellules solaires à hétérojonction planaire. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, cette structure n'est pas optimale pour la séparation des charges. Cependant, contrairement à l'hétérojonction volumique qui nécessite un long travail de formulation avant d'être opérationnelle, l'hétérojonction planaire permet de se rendre compte rapidement si une molécule présente un effet photovoltaïque ou non, ce qui était notre premier objectif. Des cellules avec la structure ITO/PEDOT:PSS/dérivé curcuminoïde/C₆₀/Ca/Al ont été fabriquées. Pour **CN** le donneur était une phtalocyanine de zinc (ZnPc) et le dérivé curcuminoïde a joué le rôle d'accepteur à la place du C₆₀. La structure utilisée était ITO/ZnO/CN/ZnPc/MoO₃/Ag. Les performances photovoltaïques obtenues sont récapitulées dans le Tableau 2. Il est visible de prime abord dans ce tableau que certaines molécules ne présentent pas d'effet photovoltaïque. C'est le cas d'**Ether-8C** et d'**Ether-1C**. Ces semi-conducteurs organiques présentent des niveaux HOMOs trop profonds, pour permettre un transfert de charge efficace avec le C₆₀ (HOMO = -6,1 eV [141]). Par ailleurs, les

groupements éthers utilisés sont faiblement donneurs d'électrons, ce qui limite l'effet de transfert de charge intramoléculaire qui devrait faire la force de ces molécules comme expliqué dans le Chapitre 1. De plus, leurs faibles propriétés filmogènes nous ont obligé à utiliser du chloroforme comme solvant, ce qui à l'époque, ne nous permettait pas d'obtenir des couches homogènes comme le montre les épaisseurs mesurées. Enfin, leur large bande interdite n'est pas en faveur de l'absorption de photons d'une large gamme de longueur d'ondes. Pour toutes ces raisons, l'étude d'**Ether-8C** et d'**Ether-1C** a été abandonnée.

Tableau 2. Performances photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction planaire fabriquées à partir de dérivés curcuminoïdes.

Molécule	Epaisseur (nm)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CN	61 ± 3	0,90 ± 0,02	0,20 ± 0,05	0,28 ± 0,02	0,05 ± 0,03
Ether-8C	53 ± 27	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,31 ± 0,07	0
Ether-1C	164 ± 43	0,07 ± 0,01	0,42 ± 0,09	0,31 ± 0,01	0
Anthra	16 ± 7	1,25 ± 0,05	0,52 ± 0,06	0,41 ± 0,01	0,27 ± 0,03
Carba	33 ± 4	0,55 ± 0,01	0,30 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,05 ± 0,01
Thio-1C-Ph	13 ± 3	1,91 ± 0,13	0,08 ± 0,07	0,30 ± 0,01	0,05 ± 0,01
TPA-H	24 ± 4	2,59 ± 0,02	0,69 ± 0,03	0,43 ± 0,01	0,77 ± 0,04
TPA-Cl	34 ± 11	1,72 ± 0,16	0,60 ± 0,07	0,39 ± 0,05	0,42 ± 0,11
TPA-Ph	44 ± 6	1,19 ± 0,09	0,56 ± 0,07	0,36 ± 0,03	0,24 ± 0,05
TPA-Ester	< 40 nm	2,77 ± 0,05	0,86 ± 0,04	0,50 ± 0,05	1,20 ± 0,19
TPA-But	44 ± 5	2,50 ± 0,17	0,77 ± 0,06	0,43 ± 0,04	0,83 ± 0,17

D'autres molécules présentent des performances photovoltaïques très faibles avec des rendements de l'ordre de 0,05 %.

C'est le cas de la molécule **CN** tout d'abord. Cette dernière a été abandonnée car nous souhaitions nous concentrer sur des matériaux donneurs et performants. Son niveau LUMO très haut ne nous permettait par ailleurs pas de l'utiliser dans un système entièrement composé de dérivés curcuminoïdes.

La molécule **Carba** doit ses faibles performances à sa grande bande interdite qui limite son courant de court-circuit (J_{SC}) mais surtout à sa forte cristallinité comme l'illustre la Figure 25 a).

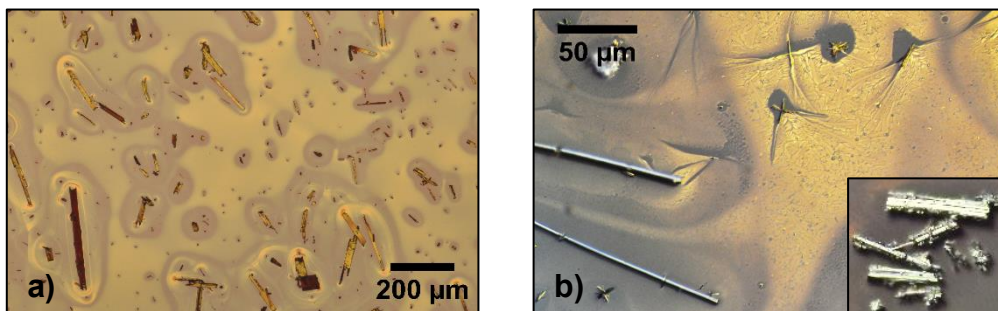


Figure 25. Films observés au microscope optique de a) **Carba** ($\times 10$) et b) **Thio-1C-Ph** ($\times 50$). Les films ont été préparés à partir d'une solution à 10 mg/mL dans du chlorobenzène. La figure en insert de b) a été préparée à partir d'une solution de concentration 5 mg/mL dans du chlorobenzène.

Cette dernière forme des points de démouillage et induit de nombreux court-circuits qui diminuent la tension de circuit ouvert (V_{OC}) des cellules solaires [142]. Du fait de sa forte aggrégation et de ses propriétés optiques moins intéressantes que celles de d'autres dérivés curcuminoïdes, l'étude de cette molécule a été abandonnée.

Enfin, la molécule **Thio-1C-Ph**, tout comme la précédente, voit ses performances photovoltaïques limitées par le V_{OC} du fait de la présence de points de démouillage causés par la forte cristallinité du matériau et induisant de forts courants de fuite. Cependant, le J_{SC} mesuré n'est pas négligeable. De plus, ce dérivé curcuminoïde possède une faible bande interdite, 1,64 eV, ce qui en fait un composé intéressant pour augmenter la collecte des photons vers le proche infrarouge. Etant donné ceci, d'autres améliorations ont été testées avec ce dernier et sont décrites dans la partie 6.

D'autres molécules ont montré des résultats encourageants et un effet photovoltaïque prometteur. Il s'agit de la molécule **Anthra**. Cette dernière présente un rendement moyen de 0,27 %. Ceci nous a poussés à poursuivre notre étude de cette molécule. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie 5.

Enfin, toutes les molécules avec des groupements triphénylamine ont montré un effet photovoltaïque prononcé quel que soit le groupement en position *méso*. En prenant **TPA-H** comme référence, les observations suivantes peuvent être faites. Tout d'abord pour **TPA-Cl**, la présence d'un atome de chlore en position *méso* diminue de manière significative le niveau LUMO du fait de son caractère électroattracteur. Cependant, ceci ne se traduit pas par une augmentation du J_{SC} . Des performances similaires sont obtenues avec **TPA-Ph**. Les molécules **TPA-Ester** et **TPA-But** ont un niveau HOMO plus profond que celui de **TPA-H** et en conséquence, ont des V_{OC} plus élevés (0,86 V et 0,77 V respectivement contre 0,69 V pour **TPA-H**). Les J_{SC} quant à eux sont similaires, mais pour des épaisseurs plus élevées. Ces premiers résultats encourageants nous ont conduits à continuer à travailler avec cette famille de matériaux. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie 7.

4.2. Cellules solaires à hétérojonction volumique

A la suite des cellules solaires à hétérojonction planaire, les molécules **CN**, **Ether-8C**, **Ether-1C** et **Carba** ont été éliminées et des cellules solaires à hétérojonction volumique ont été fabriquées à partir des dérivés curcuminoïde restant et du PC₆₁BM¹ selon la structure directe ITO/PEDOT:PSS/dérivé curcuminoïde:PC₆₁BM/Ca/Al et testées. Les résultats sont présentés et discutés plus en détail dans les parties suivantes.

5. Le dérivé curcuminoïde avec des groupements anthracènes

Pour la molécule **Anthra**, en cellules solaires organiques bicouches, un rendement de conversion photovoltaïque moyen de 0,27 %, correspondant à un J_{SC} de 1,25 mA/cm², à un V_{OC} de 0,52 V, et à un facteur de forme de 0,41, avait été obtenus. Afin d'améliorer les performances photovoltaïques des cellules solaires fabriquées à partir de ce donneur, des cellules solaires à hétérojonction volumique avec du PC₆₁BM ont été fabriquées suivant différents ratios massiques donneur:accepteur : 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30 pour une concentration totale de 20 mg/mL dans du chlorobenzène. Les courbes JV obtenues sont présentées ci-dessous :

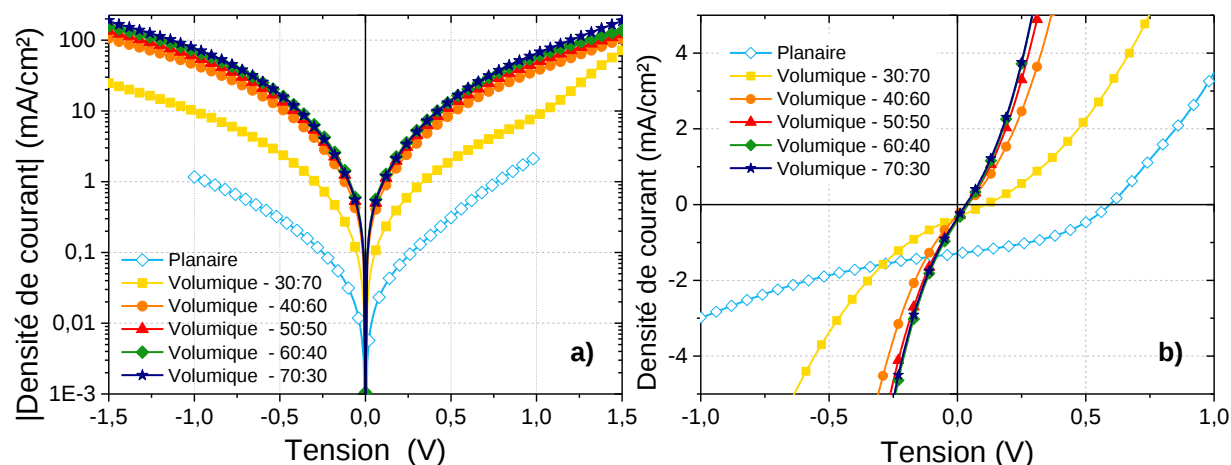


Figure 26. Courbes JV a) dans le noir et b) sous illumination (1000 W/m²) de cellules solaires fabriquées à partir d'**Anthra**.

Dans le cas des cellules solaires à hétérojonction volumique, un faible effet photovoltaïque est observé avec le ratio 30:70. Le J_{SC} mesuré est de 0,3 mA/cm² tandis que le V_{OC} est de 0,11 V. Pour les autres ratios, les performances sont nulles. Les faibles performances sont attribuées

¹ [6,6]-Phényl-C61-butanoate de méthyle.

principalement aux forts courants de fuite. Ceux-ci sont dus aux nombreux agrégats observables sur la couche active. Ces derniers, cristallins sont d'autant plus nombreux qu'augmente la proportion en **Anthra** (Figure 27).

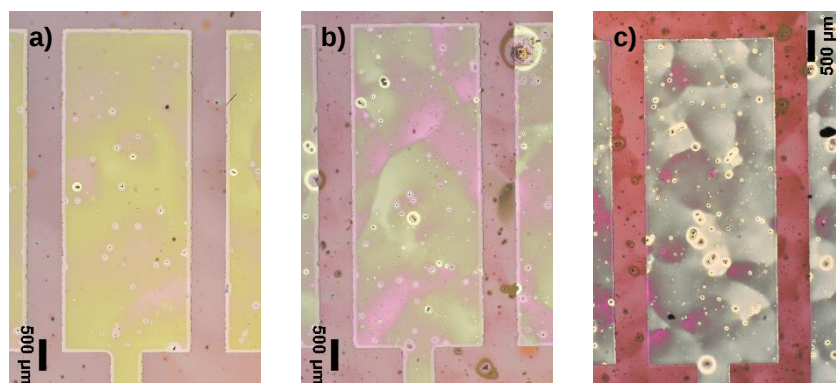


Figure 27. Cellules solaires à hétérojonction volumique au microscope optique ($\times 2,5$) pour différents ratios **Anthra**:PC₆₁BM : a) 30:70, b) 40:60, c) 70:30.

Etant donné que la concentration en dérivé curcuminoïde est inférieure à celle pour l'hétérojonction planaire (concentration égale à 10 mg/mL) jusqu'au ratio 50:50 (concentration totale de 20 mg/mL) et que des agrégats sont pourtant visibles, ils ne peuvent pas être, jusqu'à ces concentrations, attribués à une mauvaise solubilité d'**Anthra**. Il semblerait donc que le PC₆₁BM force l'organisation du dérivé curcuminoïde. Par ailleurs, le niveau HOMO d'**Anthra** déterminé par voltampérométrie cyclique s'élève à -6,15 eV. Ce niveau profond pourrait s'avérer problématique pour le transfert de trous du PC₆₁BM vers le dérivé curcuminoïde.

Ce couple **Anthra**:PC₆₁BM a donc été abandonné. Une perspective serait de travailler avec un autre matériau accepteur. La difficulté ici est de trouver un matériau accepteur avec une HOMO inférieure à -6,15 eV. Etant donné la différence de valeur entre la bande interdite déterminée par voltampérométrie cyclique en solution et celle mesurée de manière optique à partir du spectre d'absorption à l'état solide, une première étape serait de mesurer la valeur de la HOMO de la molécule **Anthra** à l'état solide. Ceci pourrait se faire par exemple par spectroscopie photoélectronique ultraviolets (UPS pour *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* en anglais).

6. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes

La molécule **Thio-1C-Ph** présentait en cellule solaire bicouche un J_{SC} encourageant de 1,91 mA/cm² en moyenne. Cependant, son rendement de conversion photovoltaïque était faible à cause d'un V_{OC} proche de zéro du fait des court-circuits induits par la forte cristallinité de la

molécule. Le passage à une hétérojonction volumique et le mélange avec le PC₆₁BM n'a pas été suffisant pour diminuer cette cristallinité. De ce fait, quatre nouvelles molécules ont été conçues et synthétisées par le CINaM. La première d'entre elle **Thio-hémi** présente un seul groupement donneur. Pour les trois suivantes, des chaînes alkyles ont été ajoutées aux extrémités afin d'augmenter la solubilité de la molécule et de réduire son agrégation. Pour la dernière **Thio-8C-lin-Ph**, un groupement phényle a été rajouté en position *méso*, afin de réduire encore plus l'agrégation de la molécule. Leur structure est présentée dans la Figure 28.

Dans les parties suivantes, nous présentons les propriétés optiques et filmogènes de ces quatre nouveaux dérivés curcuminoïde. Leurs performances photovoltaïques ont également été étudiées et comparées à celles de **Thio-1C-Ph**.

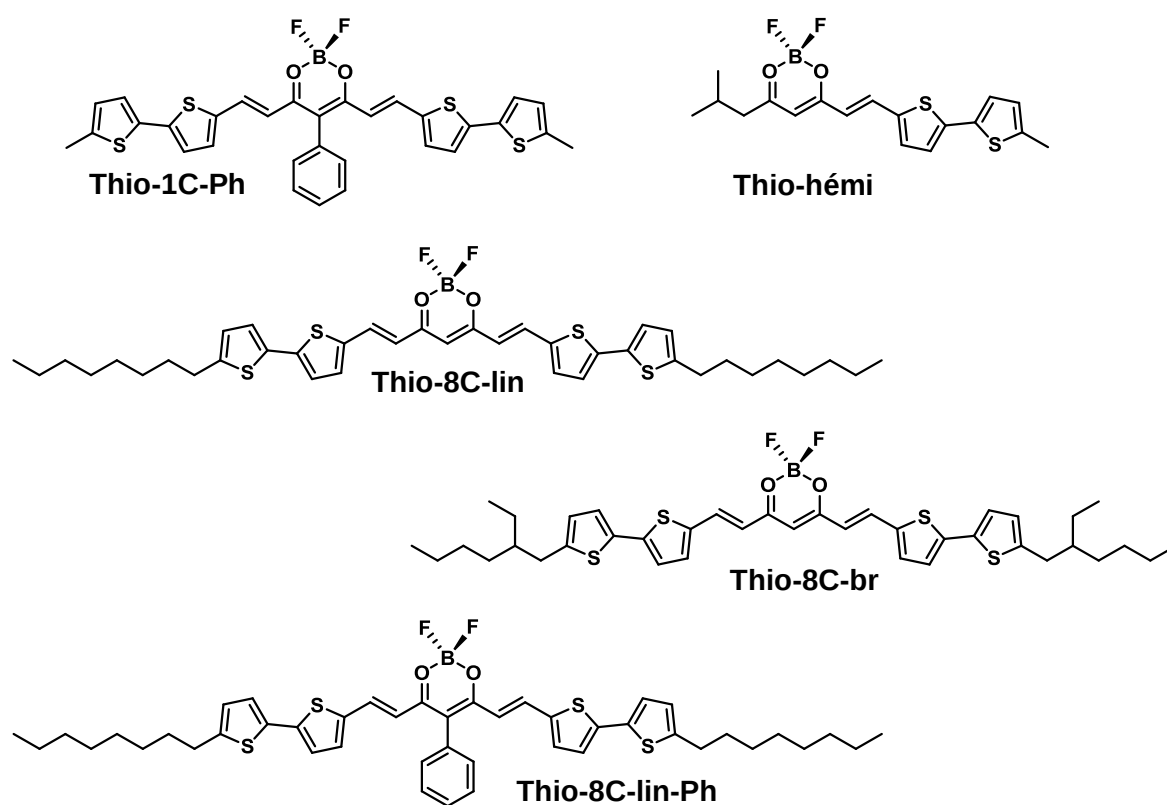


Figure 28. Structure chimique des cinq dérivés curcuminoïdes avec un ou des groupements thiophène(s).

6.1. Propriétés optoélectroniques et filmogènes

Les niveaux HOMO et LUMO ainsi que la bande interdite des dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes sont présentés dans la figure et le tableau suivant.

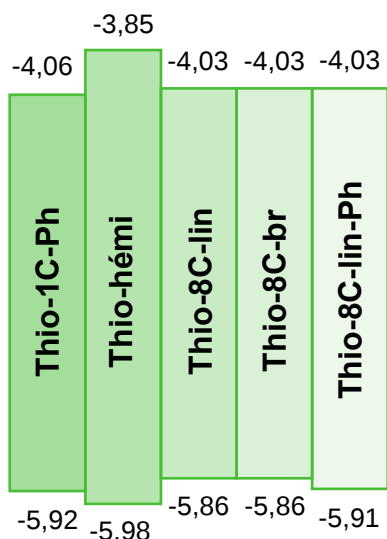


Figure 29. Niveaux HOMO et LUMO en eV des dérivés curcuminoïdes avec des thiophènes déterminés par voltampérométrie cyclique.

Tableau 3. Bande interdite des dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes. ^{CV}: déterminé par voltampérométrie cyclique, ^{op}: bande interdite déterminée via l'absorbance en film mince, ^a en solution, ^b en film mince.

Molécule	Eg ^{CV} (eV)	Eg ^{op} (eV)	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\lambda_{\max}^b$ (nm)
Thio-1C-Ph	1,86	1,64	614	642
Thio-hémi	2,13	2,05	-	476
Thio-8C-lin	1,83	1,77	596	478
Thio-8C-br	1,83	1,77	598	482
Thio-8C-lin-Ph	1,88	1,70	618	598

Nous pouvons remarquer que l'ajout de chaînes alkyles ne modifie pas les niveaux énergétiques des molécules. Cependant, **Thio-hémi** possède des propriétés optiques différentes de celles de **Thio-1C-Ph**. Son spectre d'absorption en film est fortement décalé vers les faibles longueurs d'ondes, en comparaison avec celui de **Thio-1C-Ph** (Figure 30). Ceci est dû au fait que **Thio-Hémi** est une molécule asymétrique avec une structure A-D tandis que **Thio-1C-Ph** présente une structure D-A-D. Ainsi, sa bande interdite en comparaison avec celle de **Thio-1C-Ph**, est plus grande : 2,13 eV contre 1,86 eV.

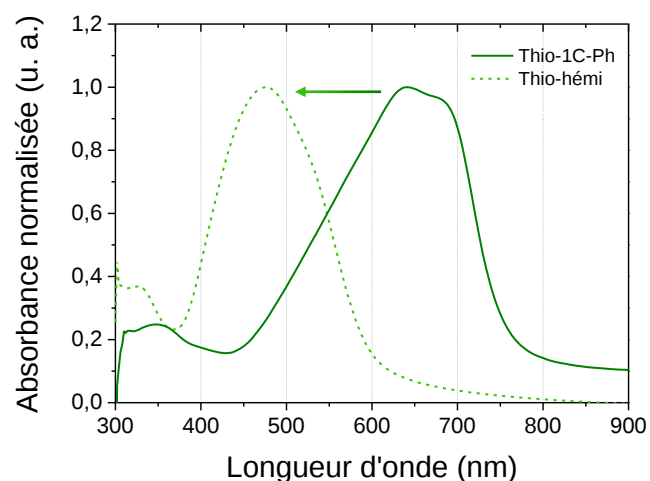


Figure 30. Absorbance normalisée par la valeur maximale de film mince de **Thio-1C-Ph** (trait plein) et **Thio-hémi** (en pointillés).

La molécule **Thio-hémi** voit bien ses propriétés filmogènes améliorées comparativement à **Thio-1C-Ph**, bien qu'elles ne soient pas optimales, mais tout l'intérêt de cette molécule qui réside dans son absorption jusqu'à 750 nm est perdu. Les propriétés photovoltaïques de cellules solaires bicouches ITO/PEDOT:PSS/**Thio-hémi**/C₆₀/Ca/Al sont bien observées mais les rendements de conversion photovoltaïque sont proches de 0 % du fait du faible J_{SC} . Cette molécule a donc été abandonnée pour pouvoir nous concentrer sur les autres.

Si nous nous intéressons au maximum d'absorption de **Thio-8C-lin** et **Thio-8C-br** en film mince, nous observons que tout comme pour **Thio-hémi**, celui-ci est décalé vers les faibles longueurs d'onde comparé **Thio-1C-Ph** (Tableau 3).

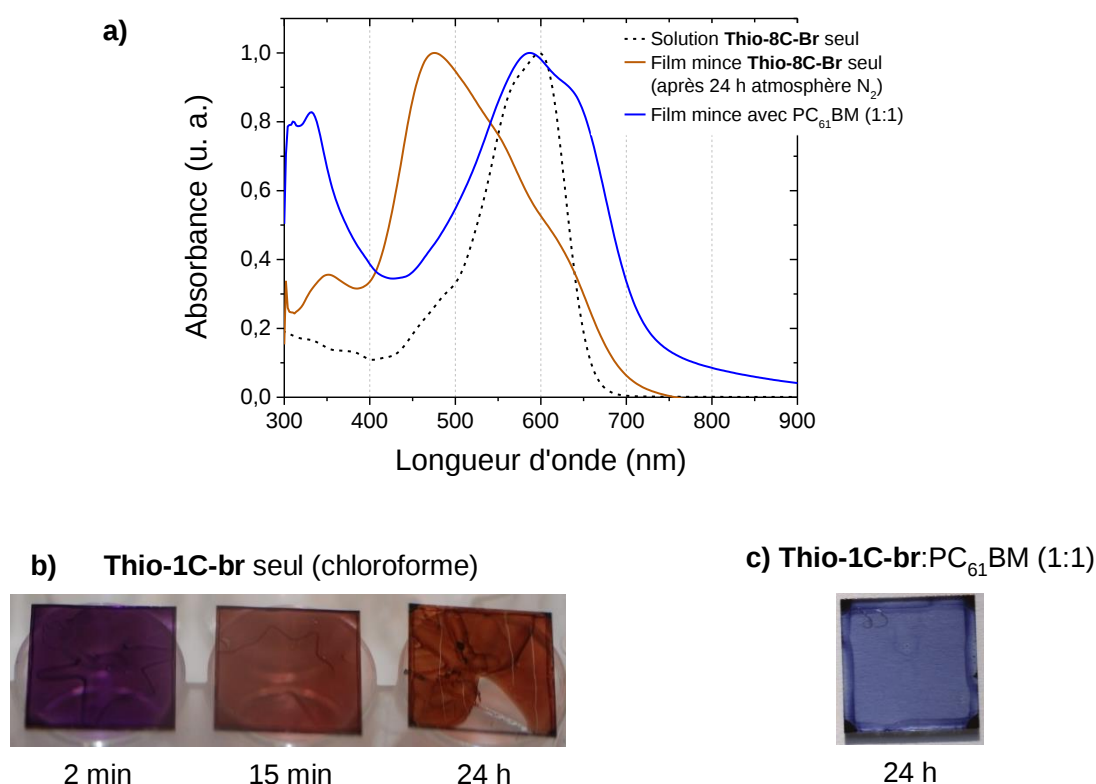


Figure 31. a) Absorbance (normalisée par le maximum) de **Thio-8C-br** en solution et en film mince, seul ou en mélange avec du PC₆₁BM. Films de **Thio-8C-br** a) seul, de gauche à droite 2 min, 15 min et 24 h après son dépôt, b) mélange équimolaire avec PC₆₁BM.

Néanmoins, contrairement à **Thio-hémi**, ce décalage n'est observé que sous forme solide (film). Les spectres en solution ne montrent eux aucun décalage significatif du maximum d'absorption, en accord avec les niveaux HOMO-LUMO mesurés. Le décalage hypsochrome est donc dû à une forte agrégation de type H et non pas intrinsèque à la molécule. Pour **Thio-8C-lin**, cette agrégation se fait pendant le séchage lors du dépôt à la tournette tandis que pour **Thio-8C-br**, le film se réorganise après son dépôt, même lorsque le solvant utilisé est le

chloroforme (rotation pendant 70 s) qui présente pourtant un séchage rapide. Par ailleurs, dans le cas de **Thio-8C-br**, cette agrégation de type H n'est pas présente lorsque la molécule est en mélange équimolaire avec du PC₆₁BM. L'utilisation de l'accepteur permet d'empêcher l'agrégation de **Thio-8C-br** (Figure 31). Cette organisation est stable dans le temps.

Dans le cas de **Thio-8C-lin**, l'agrégation de type H reste forte malgré l'ajout de PC₆₁BM pour casser l'organisation du dérivé curcuminoïde. La Figure 32 montre le spectre d'absorption d'un film mince de **Thio-8C-lin**:PC₆₁BM (1:1 molaire) en différents endroits du substrat sur lequel est déposé le film mince : sur une zone bleue (spectre bleu) et sur une zone jaune (spectre jaune).

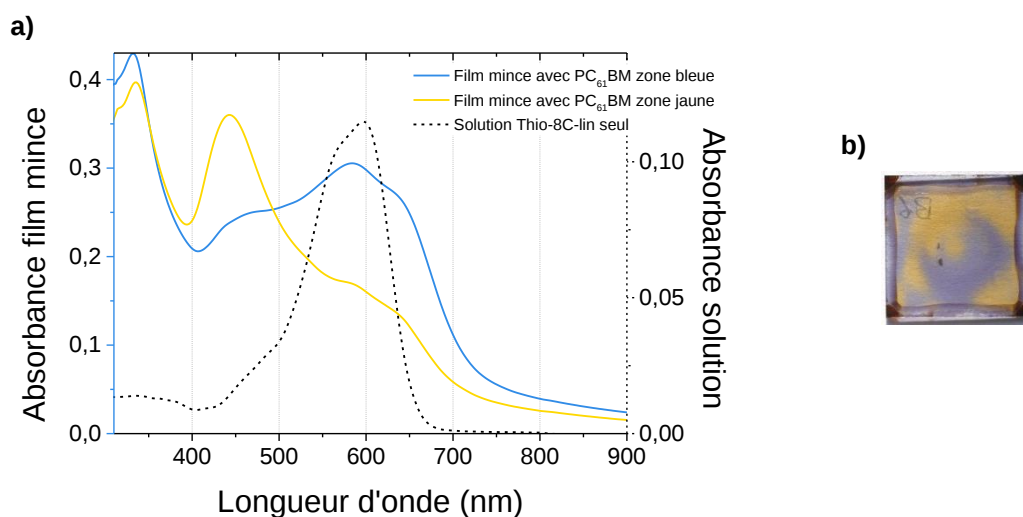


Figure 32. a) Absorbance de **Thio-8C-lin**:PC₆₁BM sous forme de film mince en différents points (bleu et jaune) et absorbance de la molécule seule en solution (pointillés). b) Photo d'un film mince de **Thio-8C-lin**:PC₆₁BM (1:1) (15 mm × 15 mm²).

Les deux états d'agrégats coexistent sur un même substrat. Le solvant utilisé ici est le chlorobenzène. L'utilisation de chloroforme qui sèche plus vite permet de limiter l'agrégation de type H observée. Il est également possible, à partir de chlorobenzène, d'obtenir des zones où la molécule est plus ou moins agrégée en fonction de la température du substrat mais surtout de la quantité de solution déposée. Ainsi, l'utilisation de chaînes alkyles à huit carbones non ramifiées améliore significativement les propriétés filmogènes comparativement à **Thio-1C-Ph** et évite la formation de cristaux macroscopiques. Cependant, cette ingénierie moléculaire provoque un autre effet, l'agrégation des molécules en conformation H, ce qui n'était pas le cas avec **Thio-1C-Th**.

Afin de pallier ce problème, une autre molécule reprenant le squelette de **Thio-8C-lin** a été synthétisée et étudiée. **Thio-8C-lin-Ph** possède un groupement phényle en position *méso* pour tenter d'empêcher l'agrégation de type H de ce type de dérivé curcuminoïde. Cette stratégie s'est révélée fonctionner comme le montre le Tableau 3. **Thio-8C-lin-Ph** présente une absorption en film mince jusqu'à 750 nm avec un maximum à 598 nm et un second pic à

646 nm. Ses propriétés d'absorption en film mince sont ainsi semblables à celles de **Thio-1C-Ph** tandis que ses propriétés filmogènes sont semblables à celles de **Thio-8C-lin**.

6.2. Propriétés photovoltaïques

Toutes ces molécules ont été intégrées dans des cellules solaires organiques afin d'étudier leurs propriétés photovoltaïques. La structure des cellules solaires était la suivante : ITO/PEDOT:PSS/Thio:PC₆₁BM/Ca/Al. Le ratio donneur:accepteur était équimolaire. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 34. Les performances des cellules solaires sont toutes améliorées par rapport à celles obtenues avec **Thio-1C-Ph**. Néanmoins, nous pouvons noter des performances très faibles, *i.e.* $\eta < 0,1 \%$ pour **Thio-8C-lin-Ph**. Ceci est dû à un $J_{SC} < 1,0 \text{ mA/cm}^2$ et à un faible $V_{OC} (< 0,3 \text{ V})$. Les facteurs de forme sont tous faibles, de l'ordre de 0,3, indiquant une morphologie non optimale de la couche active et de mauvaises mobilités de charges et/ou des mobilités trous/électrons mal équilibrées. Le V_{OC} des cellules solaires est amélioré pour toutes les molécules comparativement à **Thio-1C-Ph**. Nous pouvons observer une forte disparité des valeurs de V_{OC} . Ceci est dû à des cellules plus ou moins court-circuitées du fait d'agrégats dans la couche active. Ceux-ci sont particulièrement visibles sur **Thio-8C-br**.

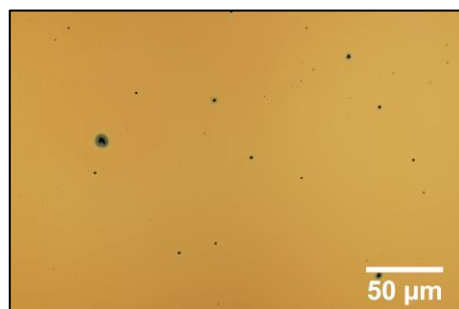


Figure 33. Film mince de **Thio-8C-br**:PC₆₁BM au microscope optique ($\times 10$).

En conséquence, des courants de fuite à -0,5 V de l'ordre de 1 mA/cm^2 peuvent être observés avec cette molécule. Finalement, les meilleures performances sont obtenues avec **Thio-8C-lin**. Cette dernière présente des courants de fuite jusqu'à un ordre de grandeur plus faible, ce qui pourrait expliquer en partie le V_{OC} plus élevé obtenu. **Thio-8C-lin-Ph** possède une absorption prometteuse. Néanmoins, en comparaison avec les autres dérivés thiophènes, son J_{SC} est faible. Il se pourrait donc qu'il s'agisse d'un problème de transport de charges. L'ajout de différents groupements, phényle en position *méso* et chaînes alkyles, a peut-être augmenté la distance entre les molécules limitant ainsi la mobilité des charges dans cette dernière et favorisant les recombinaisons. En retirant le phényle en position *méso*, **Thio-8C-lin**, un meilleur J_{SC} est

obtenu. Ici encore, il se pourrait que l'origine de cette amélioration soit due à une mobilité plus élevée du fait de l'agrégation de la molécule.

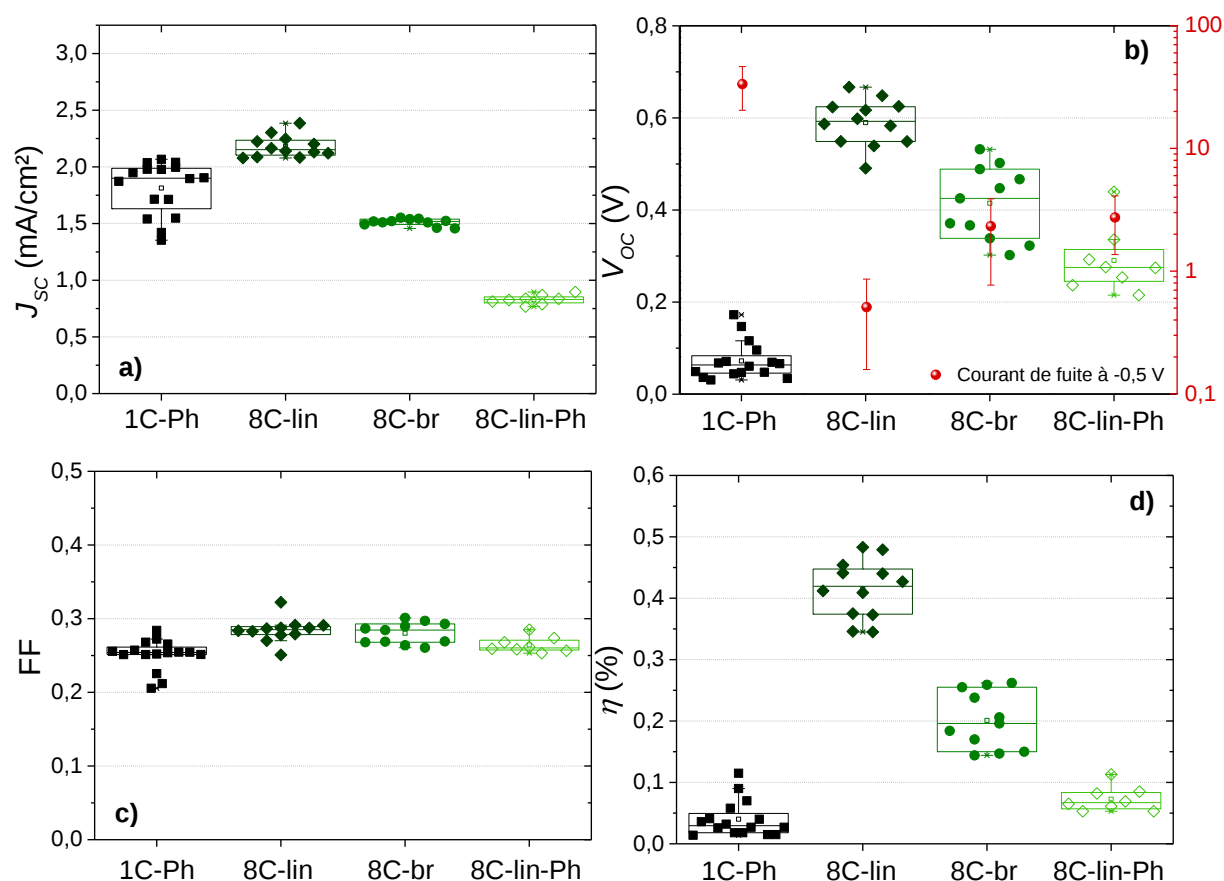


Figure 34. Propriétés photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction volumique à base de dérivés curcuminoïdes contenant des groupements thiophènes. a) J_{SC} , b) V_{OC} et courant de fuite dans le noir à -0,5 V, c) FF, d) rendement de conversion photovoltaïque.

Afin de comprendre ce résultat, nous avons mesuré le rendement quantique externe (EQE) de ces cellules solaires organiques. La Figure 35 ci-dessous compare l'EQE de ces composants avec le spectre d'absorption de l'hétérojonction volumique correspondante pour chacune des quatre molécules. Les valeurs maximales d'EQE donnent une première indication du photocourant généré et sont cohérentes avec le J_{SC} mesuré *via* le simulateur solaire.

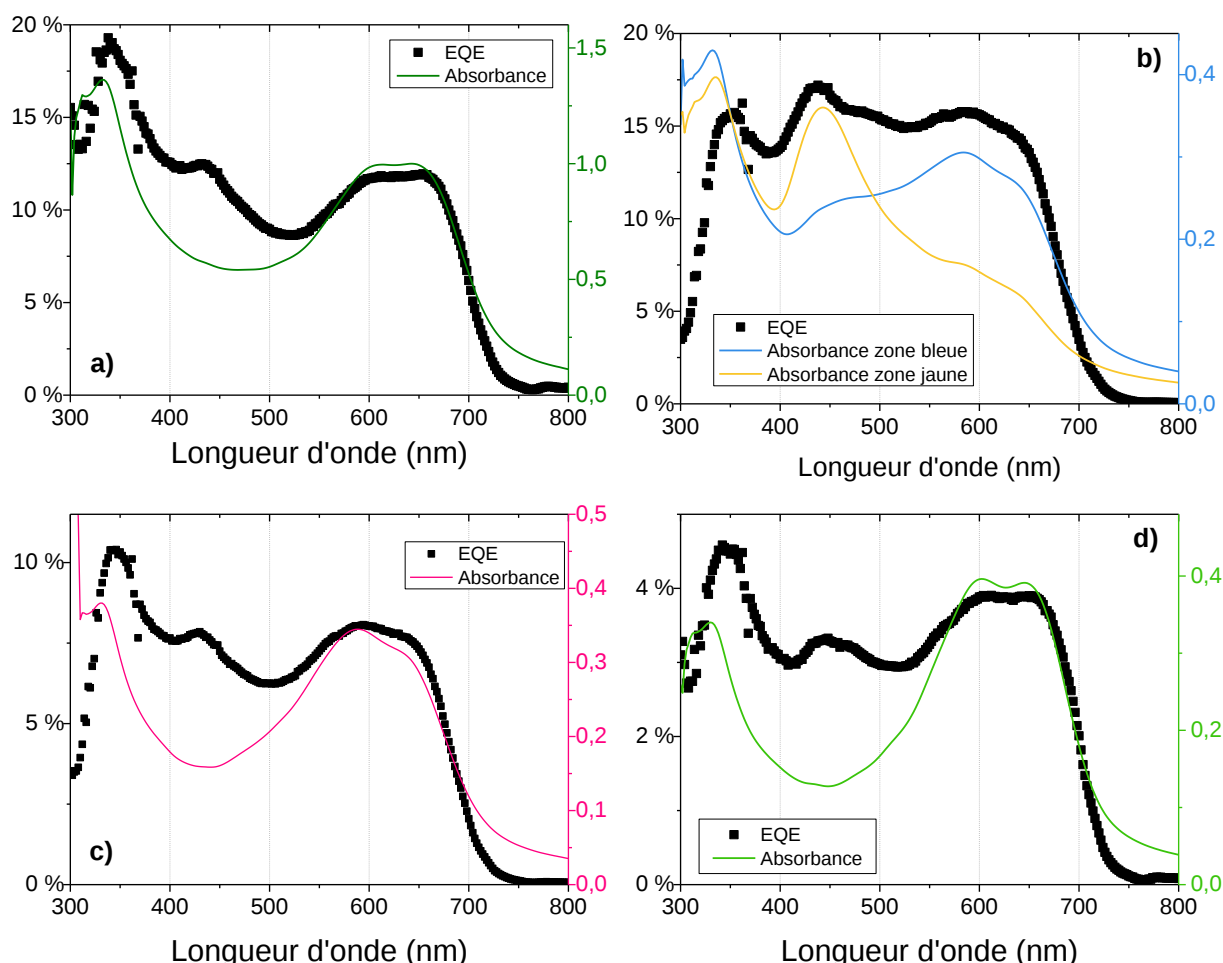


Figure 35. EQE (carrés noirs) et spectre d'absorption en film mince d'hétérojonction volumique (traits plein). a) **Thio-1C-Ph**, b) **Thio-8C-lin**, c) **Thio-8C-br**, d) **Thio-8C-lin-Ph**.

Deux points sont à relever. Tout d'abord, pour chacun des dérivés curcuminoïdes nous observons une contribution à l'EQE autour de 450 nm. Cette contribution peut être attribuée à l'agrégation du PC₆₁BM [143], [144]. Ceci signifie donc que des domaines purs d'accepteur sont présents dans l'hétérojonction volumique. Le second point concerne **Thio-8C-lin**. Parmi les quatre dérivés curcuminoïdes, cette molécule présente le meilleur J_{SC} ($> 2 \text{ mA/cm}^2$) ainsi que la valeur maximale d'EQE la plus élevée (c.a. 15 %). Lorsque nous comparons son spectre d'EQE à son spectre d'absorption, nous pouvons constater que les différentes couleurs, bleu ou jaune, visibles à l'œil nu sur les cellules solaires et correspondant à des états d'agrégaions différents, participent au photocourant. Il est ainsi intéressant de constater que cette molécule contribue au photocourant quel que soit son état d'agrégaion : sous forme amorphe (zone bleu) et sous forme H (zone jaune). En termes d'efficacité, cette molécule présente une EQE relativement stable entre 300 et 700 nm, bien que limitée à 15 %. D'un point de vu morphologique, ses domaines sont plus gros que ceux des autres molécules. A titre d'exemple

la figure suivante compare les images de microscopie à force atomique (AFM) de **Thio-1C-Ph** et **Thio-8C-lin**.

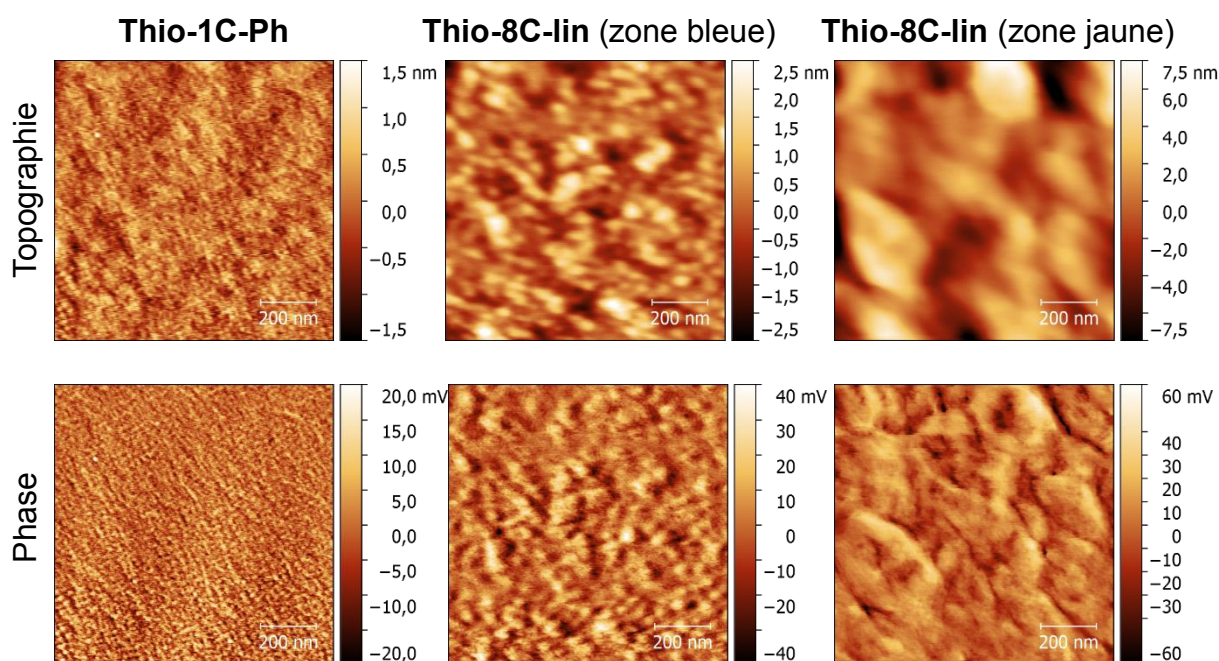


Figure 36. Images AFM d'hétérojonctions volumiques ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). De gauche à droite : **Thio-1C-Ph**, **Thio-8C-lin** zone bleue et jaune.

La taille des domaines des autres molécules se situe entre celle de **Thio-1C** et celle de **Thio-8C-lin**. Pour **Thio-8C-lin**, des domaines plus grands pourraient être favorables au transport de charges et expliqueraient ses performances plus élevées comparativement aux trois autres dérivés curcuminoïdes. Pour confirmer ces résultats, il pourrait être intéressant de mesurer en priorité les mobilités des trous dans les matériaux seuls mais surtout en hétérojonction volumique. Dans un second temps, une étude des mobilités des électrons pourrait être envisagée.

7. Les dérivés curcuminoïdes avec des groupements triphenylamines

Une dernière famille de dérivés curcuminoïdes a montré des résultats prometteurs en cellules solaires à hétérojonction planaire. Il s'agit de ceux avec des groupements triphenylamines (TPAs). Nous avons donc étudié plus en détail cette famille. Nous présentons ici une étude comparative des performances de cellules solaires fabriquées à partir de ces semi-conducteurs.

7.1. Cellules solaires à hétérojonction volumique

Nous avons fabriqué des cellules solaires à hétérojonction volumique à base de dérivés curcuminoïde avec des groupements TPAs afin de confirmer les résultats obtenus en hétérojonction planaire. La structure utilisée était la suivante : ITO/PEDOT:PSS/**TPA**:PC₆₁BM(50:50, chlorobenzène)/Ca/Al. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Performances photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction volumique fabriquées à partir de dérivés curcuminoïdes avec des groupements TPA. Moyenne respectivement sur 19, 4, 5, 19, 12 cellules solaires.

Molécule	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
TPA-H	8,06 ± 0,98	0,79 ± 0,07	0,33 ± 0,02	2,13 ± 0,32
TPA-Cl	4,41 ± 0,21	0,66 ± 0,04	0,28 ± 0,01	0,82 ± 0,05
TPA-Ph	4,61 ± 0,27	0,75 ± 0,05	0,28 ± 0,01	0,97 ± 0,12
TPA-Ester	6,58 ± 0,29	0,92 ± 0,05	0,33 ± 0,01	2,02 ± 0,21
TPA-But	8,58 ± 0,10	0,77 ± 0,98	0,31 ± 0,01	2,08 ± 0,24

Deux molécules, **TPA-H** et **TPA-But** se démarquent des autres avec un J_{SC} supérieur à 8,0 mA/cm². Les cellules solaires fabriquées à partir de ces deux dérivés curcuminoïdes présentent des performances similaires avec un V_{OC} d'environ 0,77-0,79 V et un rendement supérieur à 2,0 %, **TPA-H** présentant des performances très légèrement supérieures à celles de **TPA-But**. Que ce soit pour ces dernières ou pour les autres molécules, les performances photovoltaïques sont limitées par le faible facteur de forme qui est d'environ 0,3. Ceci pourrait signifier que la morphologie de la couche active n'est pas optimale. Cette hypothèse est renforcée par le faible J_{SC} observé avec **TPA-Cl** et **TPA-Ph**. Tout comme c'était le cas en hétérojonction planaire, les cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-Ester** présentent un bon V_{OC} qui est supérieur à 0,9 V. Ce résultat est cohérent avec la HOMO de cette molécule qui est profonde (-5,76 eV). La valeur de son J_{SC} quant à lui se situe entre celle de **TPA-H** ainsi que **TPA-But** et celle de **TPA-Cl** ainsi que **TPA-Ph**.

Afin d'améliorer le J_{SC} des cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-Cl**, **TPA-Ph** et **TPA-Ester**, une étude de l'impact du ratio donneur:accepteur sur les performances photovoltaïques a été menée. Ceci afin d'essayer d'optimiser la morphologie de la couche active.

7.2. Impact du ratio donneur:accepteur sur les performances photovoltaïques

Des cellules solaires avec une structure directe ont été fabriquées. La variation du ratio donneur:accepteur a été étudiée. Les résultats sur le J_{SC} et le rendement de conversion photovoltaïque sont présentés sur la Figure 37.

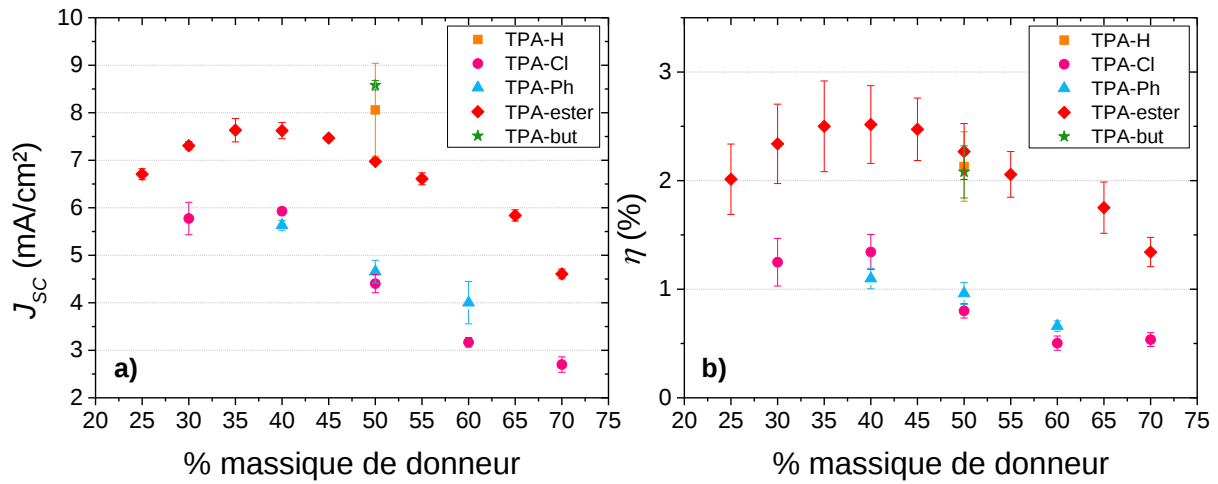


Figure 37. a) J_{SC} et b) rendement de conversion photovoltaïque de cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-Cl**, **TPA-Ph**, **TPA-Ester** en fonction du pourcentage massique de donneur dans la couche active. La valeur à 50 % pour **TPA-H** et **TPA-but** est donnée pour référence.

TPA-Cl et **TPA-Ester** présentent des rendements de conversion photovoltaïques et en particulier des J_{SC} maximaux pour 40 % de donneur dans la couche active. Sur la gamme de ratios étudiée c'est également pour 40 % de donneur que les meilleurs rendements sont atteints avec **TPA-Ph**. Cependant, pour **TPA-Ph** ainsi que pour **TPA-Cl**, ces performances restent bien en deçà de celles obtenues par **TPA-H** qui sert ici de référence. L'étude des mobilités en régime linéaire dans ces matériaux effectuée sur des transistors organiques à effet de champ (OFETs), révèle que ces deux matériaux présentent des mobilités de trous très faibles. Si la mobilité de **TPA-H** seul est d'environ $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, celle de **TPA-Cl** descend à $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle de **TPA-Ph** est en dessous de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ soit un ordre de grandeur en dessous de la valeur obtenue pour **TPA-H**. Ainsi, les dérivés curcuminoïdes **TPA-Cl** et **TPA-Ph** semblent moins indiqués que **TPA-H** pour la fabrication de cellules solaires performantes. Ceci est confirmé par les valeurs de mobilités de trous mesurées en hétérojonction volumique avec du PC₆₁BM avec un ratio 50:50. Celles-ci sont de d'environ $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **TPA-H**, $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **TPA-Cl** et de $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **TPA-Ph**. Les courbes de transfert et de mobilité significatives sont présentées en Appendice 3. Ces faibles valeurs de mobilité expliquent d'une part le faible facteur de forme obtenu avec ces trois composés. D'autre part, ce résultat expliquerait également les valeurs de J_{SC} plus faibles obtenues dans le

cas de de **TPA-Cl** et **TPA-Ph**. Ainsi, l'ajout d'un substituant très électronégatif comme l'atome de chlore ou encombrant comme le phényle serait délétère pour l'organisation du donneur dans l'hétérojonction volumique : il est possible qu'ils défavorisent un empilement compact des dérivés curcuminoïdes. L'étude plus en détail de **TPA-Cl** et **TPA-Ph** a donc été abandonnée.

Concernant les cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-Ester**, les rendements de conversion photovoltaïque sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec **TPA-H** pour 50 % de donneur. En diminuant la proportion de donneur à 40 %, nous obtenons un rendement moyen de $2,52 \pm 0,36$ %. Ces bonnes performances sont principalement dues à un V_{OC} qui s'élève à $0,91 \pm 0,07$ V. Cependant, même pour 40 % de donneur, le J_{SC} de ces cellules solaires reste inférieur à celui obtenu avec **TPA-H**. Etant donné le fort V_{OC} obtenu avec ce semi-conducteur, d'autres essais ont été effectués afin d'améliorer le J_{SC} de ces cellules solaires. Ceux-ci sont présentés dans la partie suivante.

7.3. Impact des conditions de séchage et du solvant sur les performances photovoltaïques de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-Ester.

7.3.1. TPA-Ester : une grande cristallinité

Bien qu'un cristal de **TPA-H** ait pu être obtenu par le CINaM afin d'en déterminer sa structure cristallographique, cette molécule cristallise très difficilement. Au contraire, **TPA-Ester** s'organise plus facilement. La Figure 38 illustre ceci. La partie a) montre la photo d'une lame de verre sur laquelle a été déposée **TPA-Ester** à partir d'une solution dans du chlorobenzène. Deux zones sont visibles à l'œil nu : quelques zones roses et des zones bleues majoritaires. La microscopie optique en lumière polarisée (Figure 38 b) nous renseigne sur le caractère cristallin des zones roses et amorphe des parties bleues. Ceci est confirmé par AFM. La zone rose est polycristalline, des cristaux d'une longueur de l'ordre du micromètre sont visibles sur ces images. A l'opposé, les zones bleues sont trouvées être beaucoup plus désorganisées.

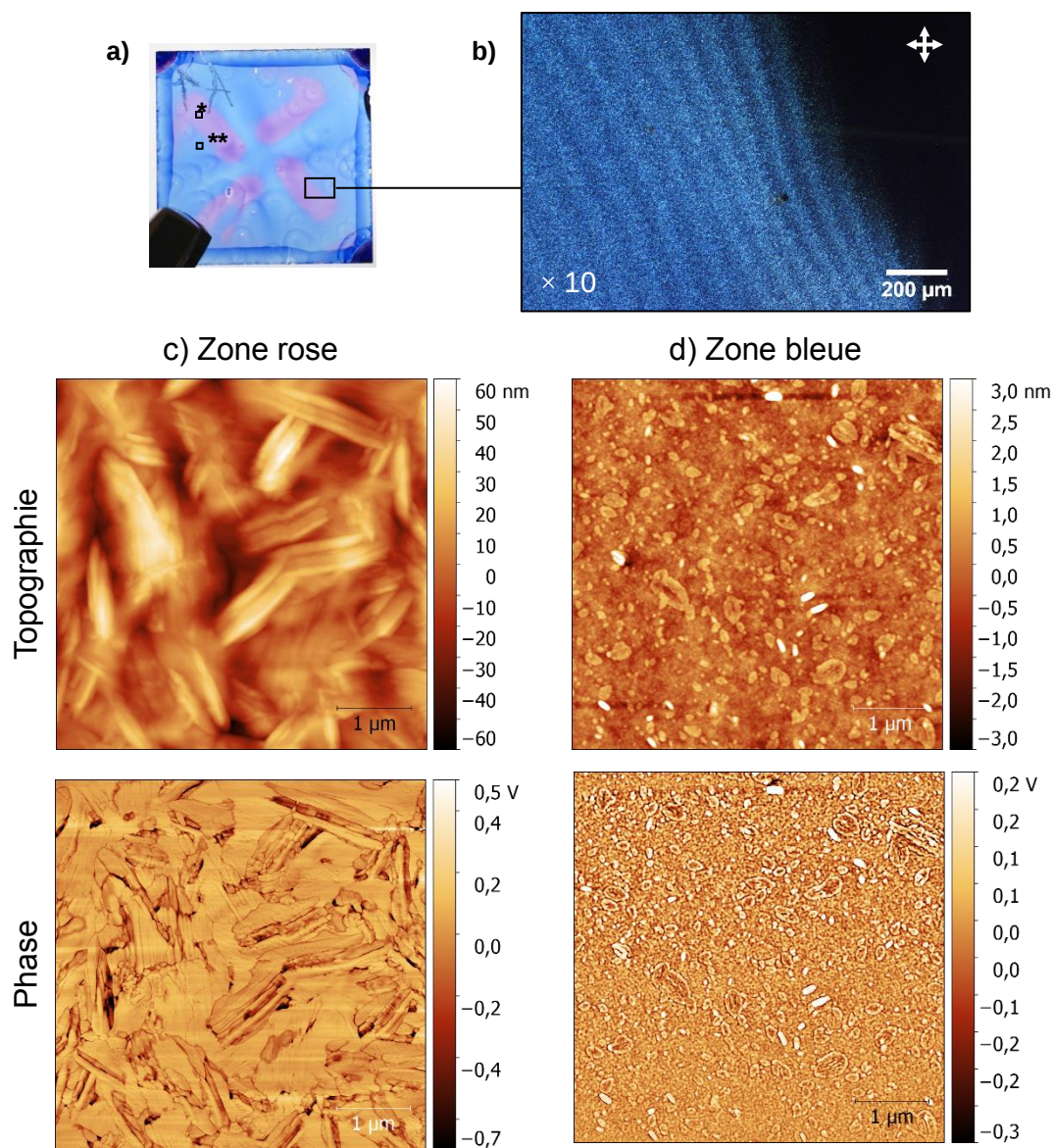


Figure 38. Illustration de la cristallinité de **TPA-Ester**. a) Photo d'un film mince déposé à la tournette à partir d'une solution dans du chlorobenzène ($15 \times 15 \text{ mm}^2$). Les "*" correspondent aux zones où ont été faites les images AFM. b) Image au microscope optique en lumière polarisée entre une zone cristalline et une moins organisée. c) et d) Images AFM respectivement d'une zone rose (a*), cristalline et bleue (a**), amorphe, $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Cette faculté de ce dérivé curcuminoïde à pouvoir s'organiser facilement a tenté d'être exploitée par différents moyens afin d'améliorer le J_{SC} et le FF des cellules solaires fabriquées à partir de ce dernier en hétérojonction volumique.

7.3.2. Exposition aux vapeurs de solvant et séchage lent

Dans le but de favoriser l'organisation de **TPA-Ester**, deux approches ont été essayées en premier lieu. La première est un séchage lent de la couche active. La formulation dans du chlorobenzène est déposée à la tournette qui tourne à 1000 tr/min pendant 20 s. A la suite de

ceci, le substrat est emprisonné dans une boîte de pétri et laissé sécher complètement. La seconde est une exposition du substrat après dépôt de **TPA-Ester**:PC₆₁BM aux vapeurs de chlorobenzène pendant dix à soixante secondes dans une boîte de pétri afin de permettre la réorganisation de la couche active. Que ce soit l'une ou l'autre technique, aucune n'a permis d'améliorer les performances de cellules solaires fabriquées à partir de ce dérivé curcuminoïde qui se sont révélées identiques aux rendements de référence. Une autre solution développée dans la partie suivante a donc été expérimentée.

7.3.3. Impact du solvant sur les performances de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-Ester

Nous avons étudié l'impact du solvant utilisé lors de la formulation de l'encre servant au dépôt de la couche active à la tournette sur les performances des cellules solaires organiques. Jusqu'à présent, toutes les solutions avaient été préparées dans du chlorobenzène. Ce dernier a un point d'ébullition de 131 °C. Nous avons choisi un premier nouveau solvant, le chloroforme, qui a un point d'ébullition de 61 °C. Le second est l'*o*-dichlorobenzène avec un point d'ébullition de 180 °C. Par ailleurs, ces trois solvants ont des pressions de vapeur saturantes différentes : 21,2 kPa, 1,17 kPa, 170 Pa à 20 °C respectivement pour le chloroforme, le chlorobenzène et l'*o*-dichlorobenzène. Ainsi, leur vitesse de séchage n'est pas la même. Nous avons effectué plusieurs mélanges chloroforme:*o*-dichlorobenzène en faisant varier le pourcentage volumique de chloroforme de 100 à 0 %. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante. La vitesse de rotation de la tournette a été ajustée entre 4000 et 800 tr/min suivant le mélange de solvant utilisé afin d'avoir une épaisseur de la couche active comprise entre 60 et 80 nm. Nous pouvons remarquer que le J_{SC} reste stable, entre 7 et 8 mA/cm². Le J_{SC} est toutefois un peu meilleur avec le chloroforme comparativement à l'*o*-dichlorobenzène. Avec ce dernier la couche active est moins homogène avec plus de points de démouillage ce qui explique également le V_{OC} plus faible observé. Le facteur de forme quant à lui n'est pas impacté par la composition en solvant de la formulation. Finalement, des performances sont meilleures avec le chloroforme ($\eta \approx 2\%$) comparativement à ce qui est obtenu avec l'*o*-dichlorobenzène ($\eta \approx 1\%$). Toutefois, pour tout mélange de solvants, les performances photovoltaïques sont invariantes. Ce paramètre n'a donc qu'un impact limité sur les performances photovoltaïques contrairement à ce qui peut être observé pour d'autres mélanges donneur:accepteur. Le fait d'utiliser un solvant à faible ou fort point d'ébullition ne permet pas d'améliorer significativement les performances des cellules solaires ni d'obtenir une morphologie optimale. En mélange avec le PC₆₁BM, nous n'avons pas réussi à reproduire l'agrégation de **TPA-Ester** lorsqu'il est déposé seul. Il est possible que le matériau accepteur empêche la cristallisation du dérivé curcuminoïde, limitant son J_{SC} mais surtout son facteur de forme.

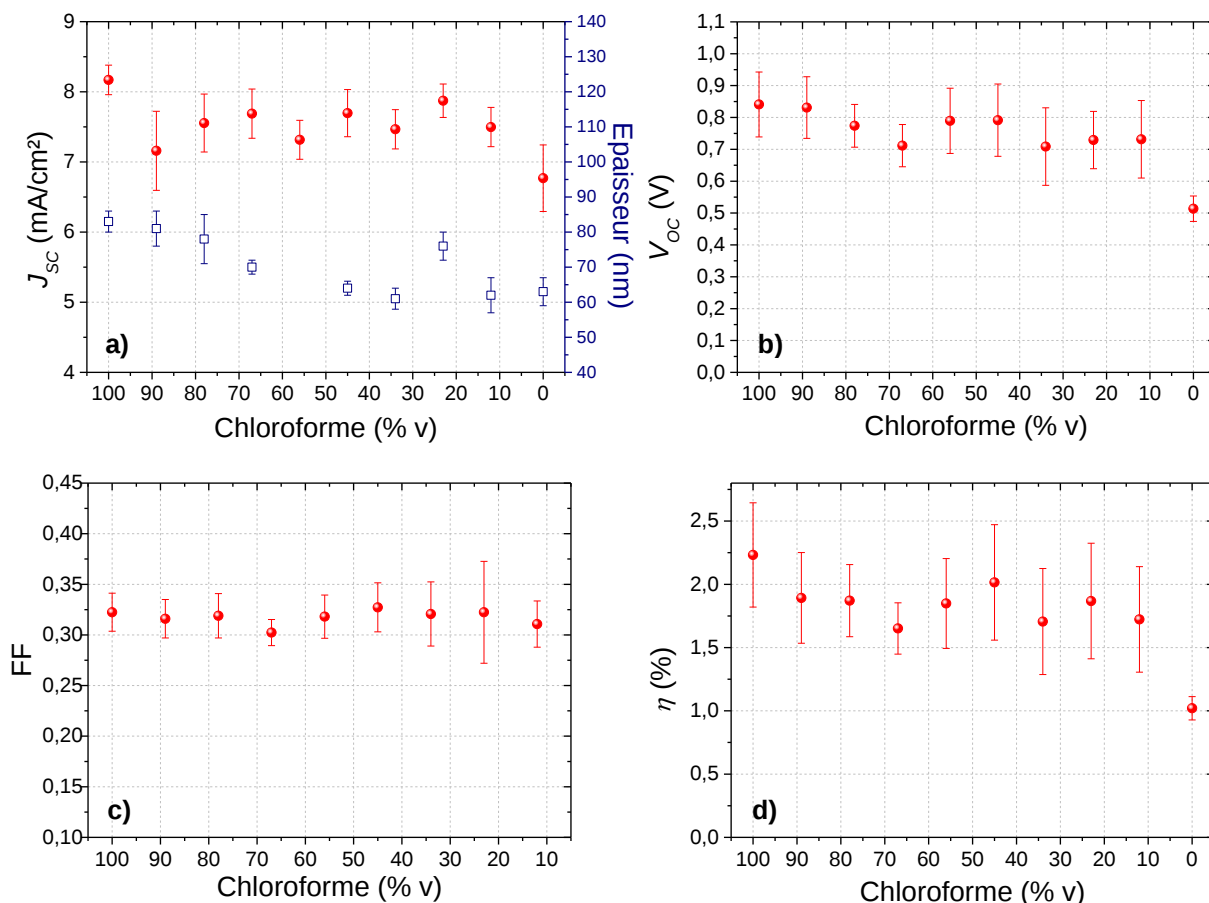


Figure 39. a) J_{SC} , b) V_{OC} , c) FF d) rendement de cellules solaires directes à base de **TPA-Ester**:PC₆₁BM (40:60) en fonction du pourcentage de chloroforme dans le mélange chloroforme:*o*-dichlorobenzène utilisé pour la formulation de l'encre utilisé pour le dépôt de la couche active.

Finalement, **TPA-Ester** présente des performances photovoltaïques certes faibles mais néanmoins existantes pour une large gamme de conditions de dépôt. Ceci en fait une molécule intéressante pour le photovoltaïque organique.

En parallèle de ce travail, **TPA-Ester** s'est révélé être un émetteur de fluorescence retardée activée par la chaleur (TADF pour *thermally activated delayed fluorescent* en anglais) [145]. Ceci signifie que son état triplet est situé suffisamment proche du S₁, autrement dit de la LUMO de la molécule, pour le repeupler sous l'effet de la température. De telles molécules sont étudiées pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques [146]. Cette caractéristique nous laisse envisager que des excitons de plus grandes durées de vie que dans une molécule plus conventionnelle puissent être obtenus. Dans notre cas, la diminution des recombinaisons géminées ainsi entraînée laisserait alors envisager qu'un meilleur J_{SC} que celui obtenu jusqu'à présent puisse être atteint. Une hypothèse serait que cette propriété TADF de **TPA-Ester** explique les rendements de conversion photovoltaïque acceptables obtenus quelles que soient les conditions de dépôt et donc indépendamment de la morphologie de la couche active.

8. Conclusion

Les propriétés photovoltaïques de quinze dérivés curcuminoïdes ont été étudiées.

Eher-1C, **Ether-8C**, **Carba** et **CN** ont été laissés de côté car leurs niveaux énergétiques n'étaient pas adaptés à la fabrication de cellules solaires dans un mélange binaire avec du C_{60} ou du $PC_{61}BM$. Leurs performances photovoltaïques en cellules solaires à hétérojonction planaire sont très faibles ou nulles.

Bien qu'**Anthra** ait montré des performances photovoltaïques encourageantes en cellules solaires à hétérojonction planaire, ces résultats ne sont pas confirmés en hétérojonction volumique malgré nos tentatives pour contrôler la morphologie de la couche active.

Concernant les dérivés curcuminoïdes avec des groupements thiophènes, un travail sur le design des molécules a été effectué avec succès afin d'améliorer la solubilité et les propriétés filmogènes de ces dernières. Les performances photovoltaïques ont pu être améliorées, notamment avec **Thio-8C-lin**. Cette étude a révélé un état d'agrégation de la molécule en conformation H, dans le cas de **Thio-8C-lin** et **Thio-8C-Br**. L'analyse du rendement quantique externe a montré que les deux états d'agrégaions contribuaient au photocourant. Néanmoins, les rendements obtenus sont restés faibles.

Enfin, une dernière famille de semi-conducteurs avec des groupements TPAs a montré des résultats encourageants. **TPA-Cl** et **TPA-Ph** présentent des rendements de conversion photovoltaïque inférieurs à 1 % du fait de leur faible J_{SC} et de la faible mobilité des trous dans ces matériaux. **TPA-Ester** montre des résultats très prometteurs avec un $V_{OC} > 0,9$ V. Cependant, nos tentatives pour améliorer les performances de cellules solaires fabriquées à partir de ce dérivé curcuminoïde se sont révélées infructueuse. **TPA-H** et **TPA-but** montrent quant à eux des performances photovoltaïques similaires avec des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 2 %.

CHAPITRE 4. Optimisation de cellules solaires fabriquées à partir de TPA-H

1. Impact du ratio donneur:accepteur	70
2. Impact du solvant sur les performances photovoltaïques	74
3. Amélioration du facteur de forme.....	78
4. Nouveaux matériaux accepteurs d'électrons	83
5. Conclusion	103

Des quinze dérivés curcuminoïdes étudiés, **TPA-H** figure parmi ceux dont les performances photovoltaïques sont les meilleures. C'est pourquoi nos efforts de recherche se sont concentrés sur cette molécule. Par ailleurs, il s'agit d'un des semi-conducteurs dont la synthèse est la plus simple. Monotope (ou *one pot*), sans catalyseur métallique, cette synthèse est l'une des plus faciles pour des semi-conducteurs organiques performants. R. Po et J. Roncali ont défini l'indice de complexité de synthèse (*synthetic complexity index*) qui rend compte de la difficulté de synthèse des semi-conducteurs organiques destinés au photovoltaïque. Plus cet indice est faible, plus la synthèse est simple. Il prend notamment en compte le nombre d'étapes de la synthèse, son rendement, la difficulté de purification et l'utilisation de produit dangereux pour l'Homme ou pour l'environnement [147]. Dans le cas de **TPA-H**, cet indice se situe aux alentours de 9, ce qui en fait un des plus bas reportés à notre connaissance dans la littérature pour des semi-conducteurs efficaces comme le montre la Figure 40.

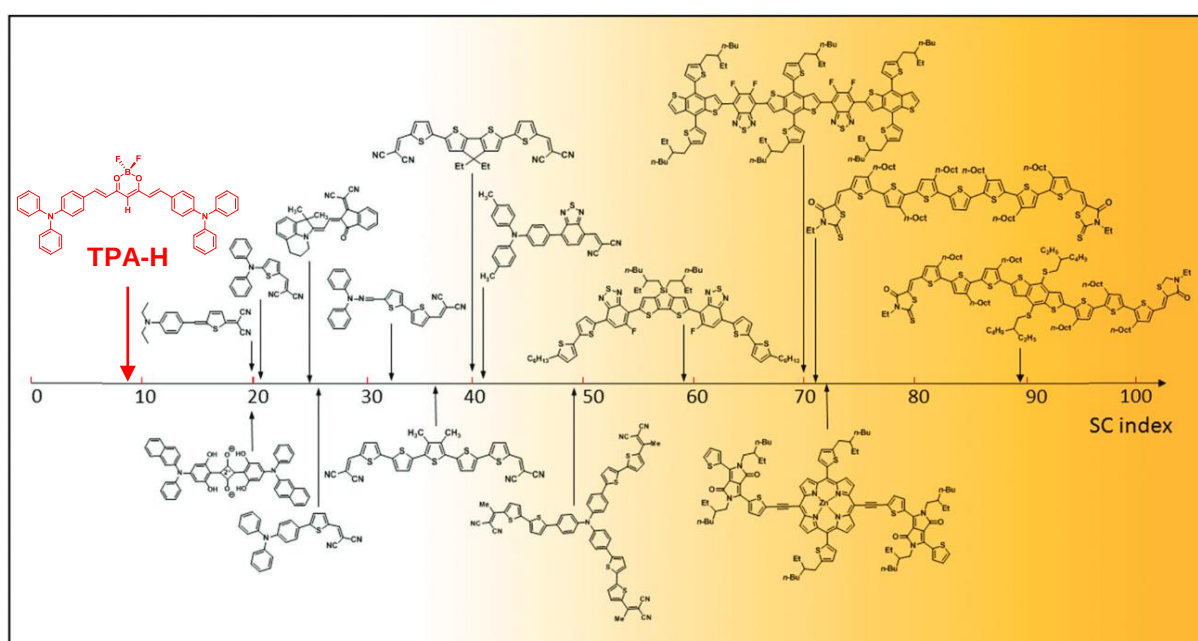


Figure 40. Indice de complexité de synthèse de donneurs moléculaires pour cellules solaires organiques. Reproduit à partir de [147].

Une limite de cet indice est qu'il ne prend pas en compte les performances des cellules solaires fabriquées à partir de ces semi-conducteurs ou leur stabilité.

Ce chapitre présente les voies d'optimisation de cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-H**. Plusieurs voies d'amélioration sont présentées. Dans une première partie, un travail de formulation de l'encre servant au dépôt de la couche active est décrit. Le design de nouvelles molécules afin d'améliorer l'empilement des dérivés curcuminoïdes est ensuite étudié. Dans un troisième temps, l'utilisation de différents matériaux accepteurs est présentée. Enfin, un travail sur des mélanges ternaires est exposé.

1. Impact du ratio donneur:accepteur

Afin d'améliorer les performances des cellules solaires fabriquées à partir du mélange **TPA-H:PC₆₁BM**, nous avons fait varier la concentration massique de donneur de 15 à 85 %. La concentration totale du mélange a été maintenue constante à 20 mg/mL. Ceci permet d'obtenir des couches dont l'épaisseur est comprise entre 70 et 90 nm. Cette épaisseur a été déterminée comme étant optimale après plusieurs essais de concentration et de vitesse de rotation de la tournette. Une épaisseur plus élevée, bien qu'elle augmente l'absorption et limite le risque de courant de fuite, entraîne également une diminution de la densité de courant de court-circuit du fait de la faible mobilité des trous dans ce matériau. La Figure 41 présente les caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires à base de **TPA-H:PC₆₁BM** en fonction du pourcentage massique de **TPA-H**.

Sur toute la plage de ratios étudiée, soit entre 15 et 85 % de **TPA-H**, le facteur de forme (Figure 41 c) reste aux alentours de 0,3. Ce paramètre est limité par la faible mobilité des trous dans **TPA-H** ($\approx 2,6.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$). Qui plus est, cette mobilité est encore diminuée lorsque le donneur est mélangé avec le PC₆₁BM. Pour 35 % de **TPA-H**, nous mesurons une mobilité des trous μ_h par transistor organique à effet de champ (OFET) d'environ $5,5.10^{-6} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ tandis que la mobilité des électrons μ_e s'élève à environ $1,5.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$. Cette faible valeur de μ_h ainsi que la différence entre μ_h et μ_e explique le faible facteur de forme observé quel que soit le ratio donneur:accepteur dans la couche active. Les courbes de transfert et de mobilité sont visibles en Appendice 3.

Entre 30 et 70 %, le V_{OC} reste constant avec une valeur moyenne de l'ordre de 0,8 V. Pour les ratios extrêmes soient 15 et 25 %, le V_{OC} est plus faible, autour de 0,6 V. A l'opposé, pour 75 et 85 %, il dépasse les 0,9 V. Un paramètre intéressant est le J_{SC} . De 15 à 40 % il augmente pour atteindre un maximum de $9,41 \pm 0,26 \text{ mA/cm}^2$. Ceci est dû à une augmentation de l'absorption de la couche active du fait d'une plus grande quantité de matériau donneur dans cette dernière. A noter que ce maximum atteint pour 40 % massique de **TPA-H** correspond à un ratio molaire donneur:accepteur de 50:50. Pour 40 % de **TPA-H**, l'extinction de fluorescence ou *quenching* en anglais est presque totale. Elle l'est à partir de 50 % de **TPA-H** (cf. Figure 42). A partir de 40 % de **TPA-H** le J_{SC} décroît.

Finalement, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque sont obtenus pour des concentrations massiques de **TPA-H** entre 35 et 45 %. Ceux-ci sont proches de 3 %.

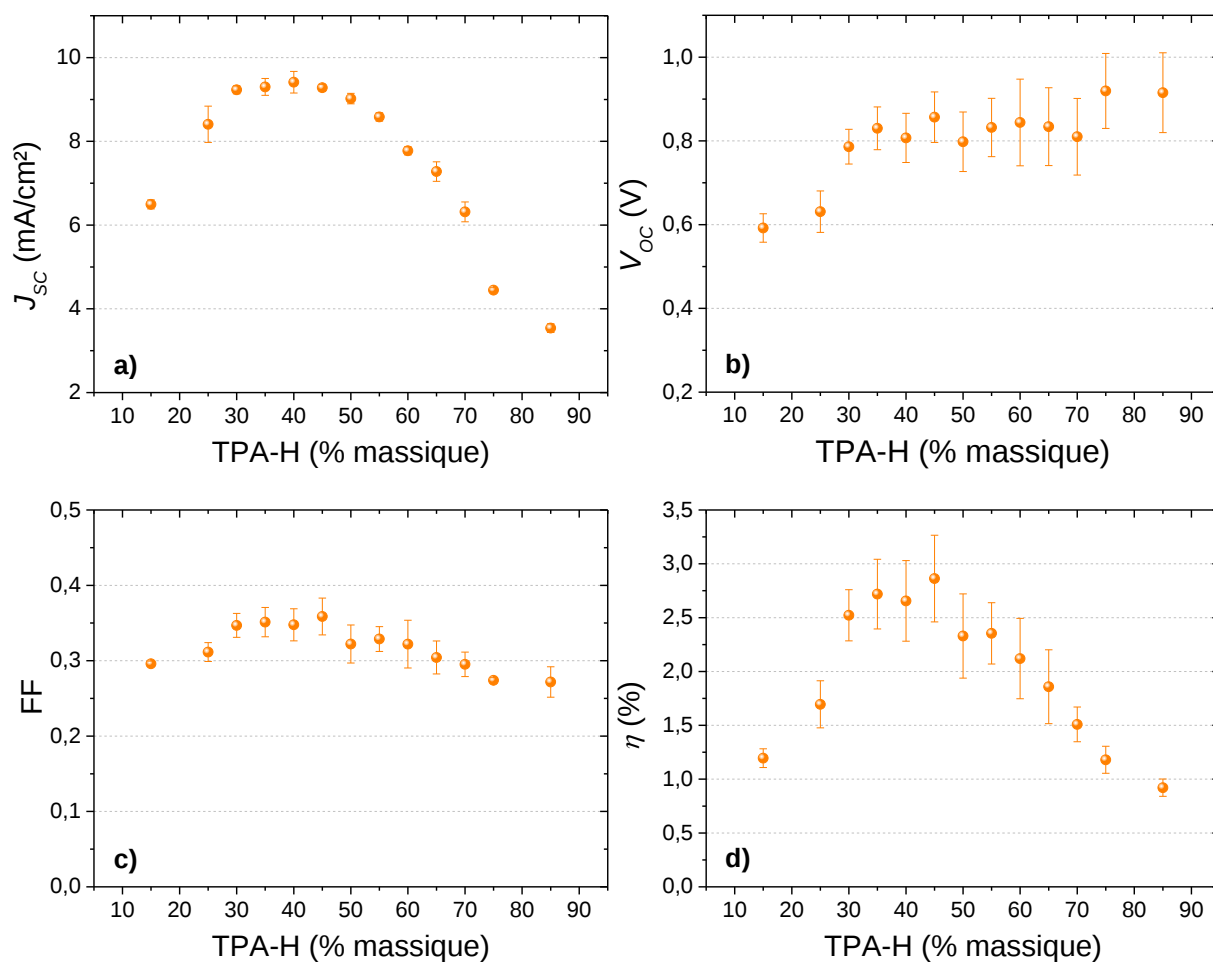


Figure 41. Caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction volumique à base de **TPA-H**:PC₆₁BM en fonction du pourcentage massique de **TPA-H**. a) J_{SC} , b) V_{OC} , c) FF, d) rendement de conversion photovoltaïque.

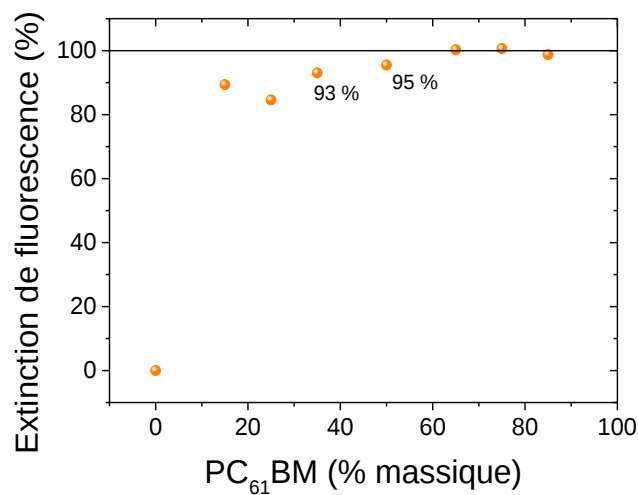


Figure 42. Extinction de fluorescence de **TPA-H** en fonction de la quantité de PC₆₁BM.

Pour expliquer la variation de J_{SC} avec la composition de la couche active, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie à force atomique. Nous observons de larges domaines pour de fortes concentrations en **TPA-H**. Ces larges domaines de dérivés curcuminoïdes sont favorables aux recombinaisons géminées et ainsi conduisent à l'obtention d'un faible J_{SC} . Lorsque l'on se rapproche d'un mélange équimassique, la taille des domaines diminue (Figure 43). Entre 65 et 35 % de **TPA-H**, les domaines observés sont petits et de taille similaire indépendamment du ratio. Les couches actives sont lisses. Cette morphologie est plus favorable à la dissociation des excitons, expliquant le meilleur J_{SC} observé. La Figure 43 illustre ceci à partir de l'exemple des images AFM de couches actives avec 35 %, 75 % et 85 % de **TPA-H**. **TPA-H** et PC₆₁BM [148] possèdent tous deux des moments dipolaires élevés ce qui participe au fait que les interactions entre les deux molécules conduisent à l'obtention d'un mélange très intime des deux matériaux. Ceci est visible sur les images AFM de couches actives dont la composition est entre 35 et 65 % de **TPA-H**.

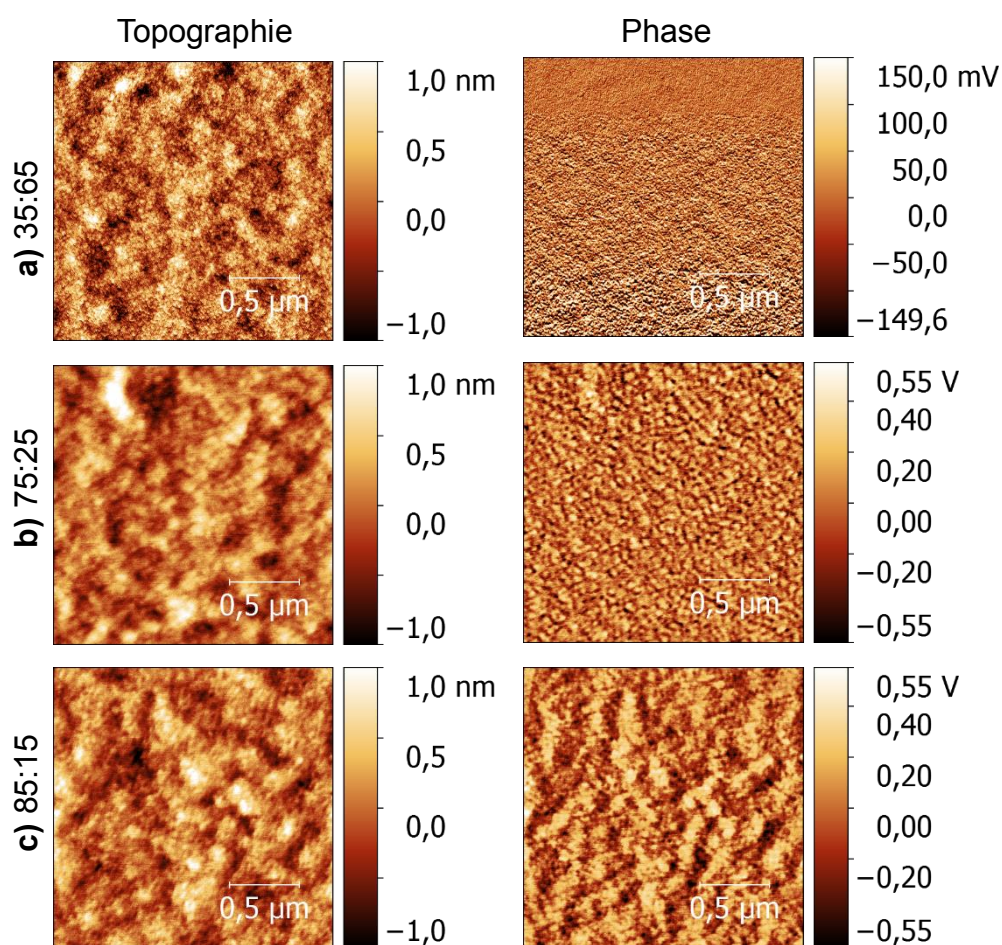


Figure 43. Images AFM (contact intermittent) de couches active avec différents ratio donneur:accepteur a) 35:65, b) 75:25, c) 85:15, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

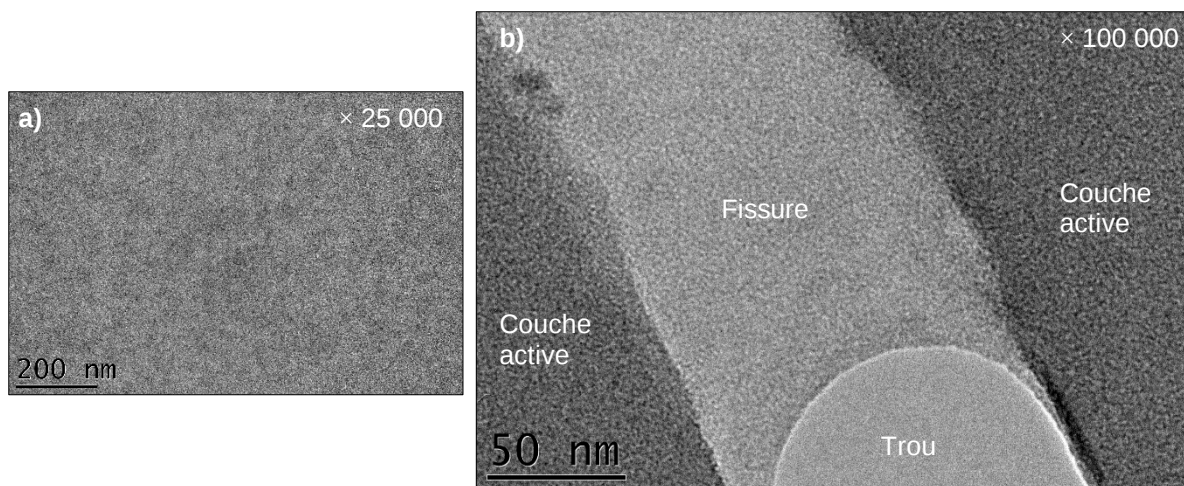


Figure 44. Images TEM d'une couche active **TPA-H:PC₆₁BM** (40:60), a) $\times 25\,000$, b) $\times 100\,000$.

Cela a également été confirmé par des images de microscopie à transmission (TEM). Sur la Figure 44, il est difficile de discerner une quelconque organisation des deux semi-conducteurs ou des domaines différenciables de **TPA-H** et de PC₆₁BM. Les images TEM de couches actives avec d'autres ratios n'ont pas révélé plus d'informations concernant la morphologie de la couche active et son organisation contrairement à ce qui peut être observé historiquement avec le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV) [149].

A l'opposé, l'efficacité quantique externe (EQE) permet d'obtenir certaines données intéressantes.

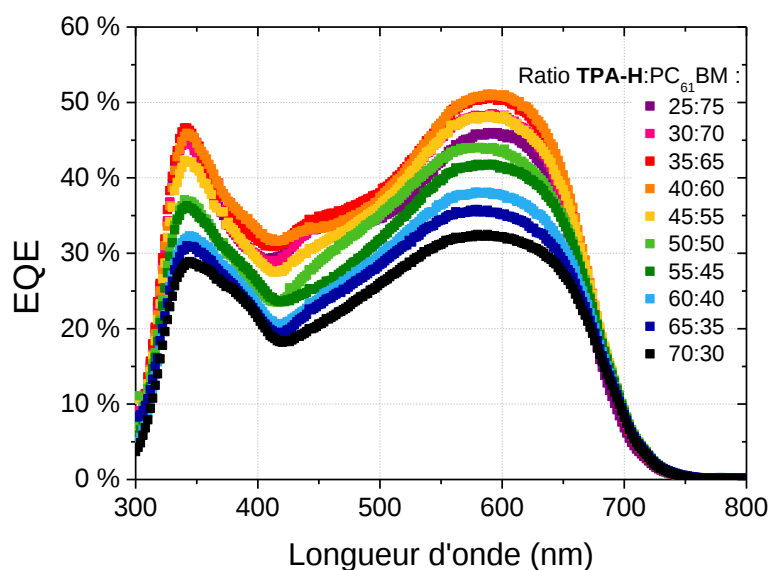


Figure 45. EQE de cellules solaires à base de **TPA-H:PC₆₁BM** pour différents ratios donneur:accepteur.

Pour de fortes proportions en **TPA-H**, nous observons une contribution légèrement plus importante qui prend la forme d'un épaulement entre 350 et 400 nm. Cette contribution est due à l'agrégation de **TPA-H**. Nous pouvons noter que pour 70 % de donneur, la contribution de ce dernier est très faible. Ceci est dû au fait que cette composition de la couche active ne permet pas d'avoir les chemins de percolations nécessaires au transport des charges. En diminuant progressivement le pourcentage de **TPA-H** et donc en augmentant la quantité de PC₆₁BM, l'EQE augmente jusqu'à dépasser 50 % à 600 nm pour un ratio donneur:accepteur de 40:60. Cette évolution est en accord avec les mesures de J_{SC} effectuées par le biais d'un simulateur solaire et présentée sur la Figure 41. Une information intéressante que la mesure des courbes JV ne nous donnait pas est l'apparition d'une contribution à l'EQE à 450 nm. Cette dernière apparaît dès 50 % de PC₆₁BM. Elle est attribuée à l'agrégation du PC₆₁BM [143], [144]. Ainsi, bien que le donneur et l'accepteur forment un mélange très intime, il existe des domaines de PC₆₁BM agrégés qui assurent le transport des charges mais participent également au photocourant. Il semblerait donc que la couche active soit constituée de domaines de PC₆₁BM et de domaines où le donneur et l'accepteur sont inter-mélangés. Cependant, les techniques à notre portée ne nous ont pas permis de déterminer la pureté de chaque domaine. Finalement, le meilleur J_{SC} résulte d'un bon équilibre de la composition de la couche active permettant d'obtenir les chemins de percolation nécessaires au transport des charges (**TPA-H** < 50 % et PC₆₁BM > 50 %), mais également d'un mélange intime donneur:accepteur pour permettre une bonne dissociation des excitons (**TPA-H** > 30 %).

2. Impact du solvant sur les performances photovoltaïques

Afin d'améliorer les performances de nos cellules solaires, nous avons testé l'impact du solvant utilisé lors de la formulation. Nous avons travaillé avec du chlorobenzène comme référence ainsi que du chloroforme et de l'*o*-dichlorobenzène. Ces trois solvants ont des vitesses de séchages différentes et donc la morphologie de la couche active devrait être modifiée suivant celui utilisé. Des cellules solaires avec la structure suivante ont été fabriquées : ITO/PEDOT:PSS/**TPA-H**:PC₆₁BM(35:65)/Ca/Al. Les performances obtenues sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau 5. Caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires fabriquées suivant la structure ITO/PEDOT:PSS/**TPA-H**:PC₆₁BM(35:65)/Ca/Al. Moyenne respectivement sur 70, 76, 4 cellules solaires. Entre parenthèses sont donnés les rendements maximaux atteints.

Solvant	Epaisseur (nm)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
Chloroforme	≈ 73	9,25 ± 0,39	0,93 ± 0,05	0,37 ± 0,03	3,16 ± 0,44 (4,14)
Chlorobenzène	≈ 70	8,58 ± 0,38	0,80 ± 0,05	0,35 ± 0,02	2,42 ± 0,27 (3,22)
o-Dichlorobenzène	≈ 62	9,03 ± 0,05	0,84 ± 0,03	0,35 ± 0,02	2,67 ± 0,18 (2,82)

Nous pouvons observer dans un premier temps que le J_{SC} est très similaire quel que soit le solvant utilisé. Si nous nous intéressons aux EQEs de ces cellules solaires, leur comportement est toutefois différent. Tout d'abord, les cellules solaires fabriquées à partir d'o-dichlorobenzène présentent un EQE à 600 nm un peu plus faible que celles formulée avec du chloroforme et du chlorobenzène. Ceci est dû au fait que l'épaisseur de la couche active est un peu plus faible avec ce solvant, bien que la vitesse de rotation de la tournette ait été diminuée à 800 tr/min. La mouillabilité est un peu moins bonne avec ce solvant. La contribution autour de 400 nm est un peu plus importante avec l'utilisation de l'o-dichlorobenzène. Ceci signifierait que ce solvant est légèrement plus favorable à l'agrégation de **TPA-H**.

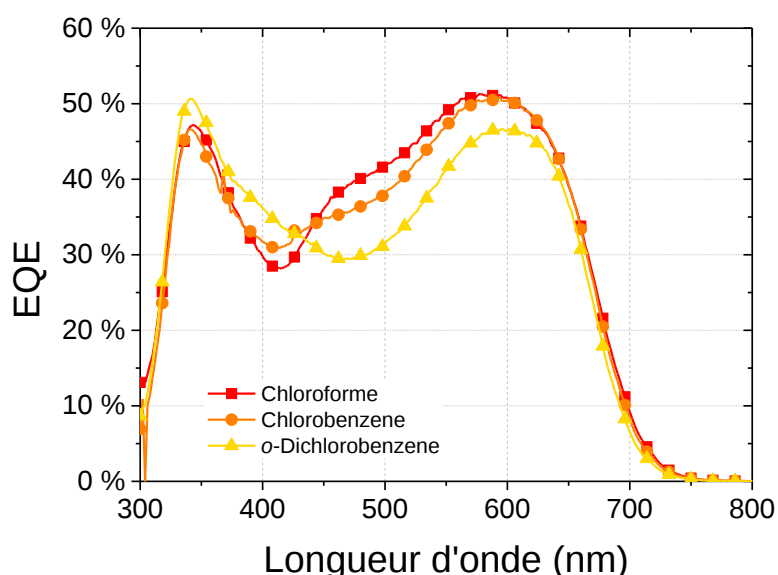


Figure 46. EQE de cellules solaires à base de **TPA-H**:PC₆₁BM (35:65) fabriquées à partir de différents solvants. Pour chaque solvant, le J_{SC} a été déterminé à partir du spectre EQE : 8,26 mA/cm², 8,02 mA/cm² et 7,30 mA/cm² respectivement pour les cellules solaires à base de chloroforme, de chlorobenzène et d'o-dichlorobenzène.

Cependant, aucune contribution n'est observée entre 450 et 500 nm, indiquant une absence d'agrégation du PC₆₁BM. Au contraire de l'o-dichlorobenzène, le chloroforme conduit à une forte agrégation de l'accepteur et finalement à un J_{SC} légèrement supérieur. Il semblerait donc

qu'un séchage rapide de la couche active soit favorable à l'obtention de domaines de PC₆₁BM agrégés.

L'analyse des images AFM de couches actives fabriquées à partir de ces trois solvants nous montre un mélange très intime du donneur et de l'accepteur avec l'*o*-dichlorobenzène, avec des domaines difficiles à distinguer. L'utilisation du chlorobenzène conduit à l'obtention de domaines très petits. Les différences avec la Figure 43 qui peuvent être observées proviennent, outre d'un changement d'échelle, d'un lot de **TPA-H** différent, mais également de températures différentes lors du dépôt (≈ 25 °C contre 38 °C pour la Figure 47). Enfin, le chloroforme mène à des domaines plus grands, en accord avec l'EQE. Ce solvant serait donc favorable à l'obtention de chemins de percolation. Ce type de morphologie diminue le risque de recombinaisons bimoléculaires, ce qui pourrait expliquer le meilleur V_{OC} obtenu avec le chloroforme [150]. Ce dernier est d'environ 0,93 V.

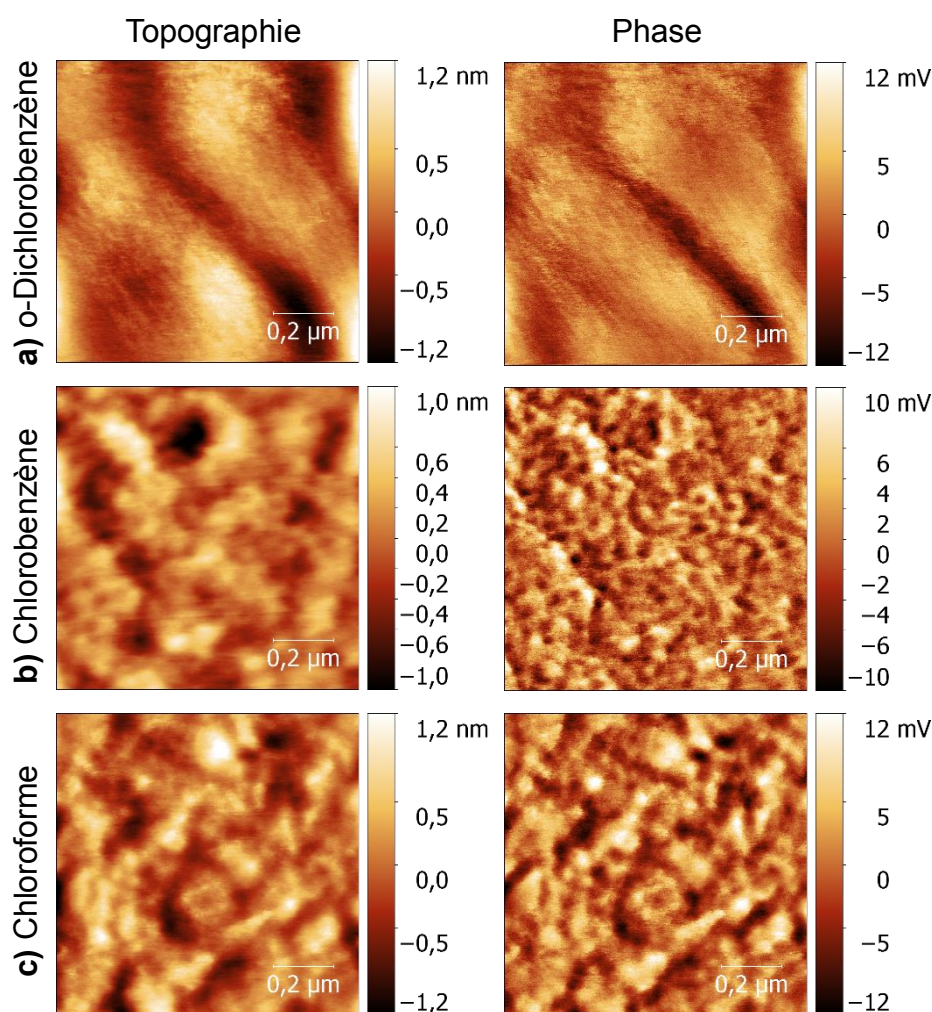


Figure 47. Images AFM (mode contact intermittent) de couches actives **TPA-H:PC₆₁BM** déposée par voie liquide à partir de différents solvants a) *o*-dichlorobenzène, b) chlorobenzène, c) chloroforme.

Finalement, les meilleures performances sont obtenues avec le chloroforme avec $J_{SC(max)} = 9,85 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC(max)} = 1,01 \text{ V}$, $FF_{(max)} = 0,42$, $\eta_{(max)} = 4,14 \%$. Les meilleures courbes JV pour chaque solvant sont présentées sur la Figure 48. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 48 a), l'injection des charges est meilleure dans des cellules solaires à base d'*o*-dichlorobenzène ou de chlorobenzène.

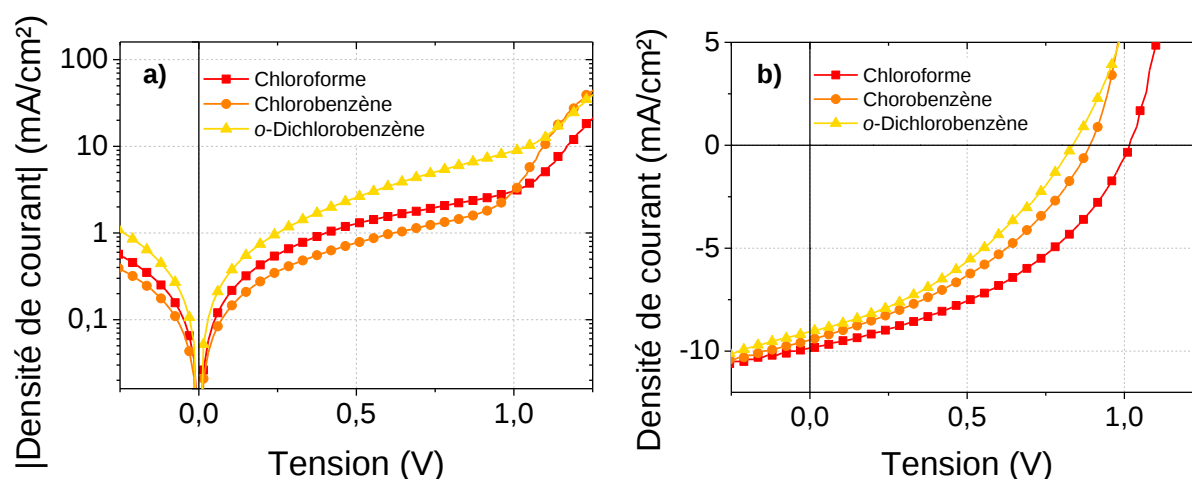


Figure 48. Courbes JV dans le noir (a) et sous illumination (b) de cellules solaires fabriquées par voie liquide à partir de différents solvants.

Ainsi, une morphologie optimale pourrait être obtenue par un mélange entre l'*o*-dichlorobenzène et le chloroforme. Nous avons donc testé différents mélanges de ces deux solvants. Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec **TPA-Ester** et sont présentés dans la figure suivante.

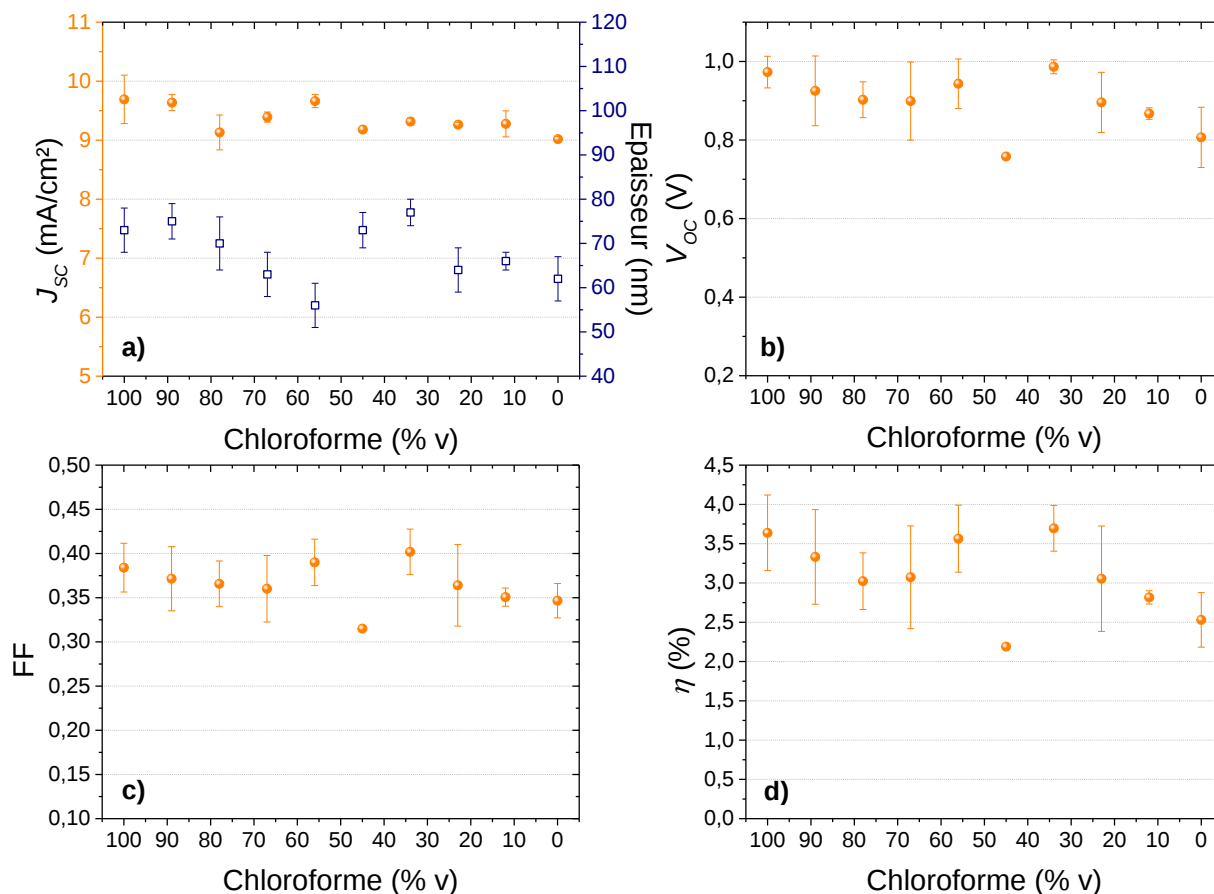


Figure 49. a) J_{SC} , b) V_{OC} , c) FF d) rendement de cellules solaires à base de **TPA-H**:PC₆₁BM (35:65) en fonction du mélange de solvants chloroforme:o-dichlorobenzène servant à la formulation de l'encre utilisé pour le dépôt de la couche active.

Ici encore, il est visible que le solvant n'a que peu d'influence sur les performances des cellules solaires. Le J_{SC} évolue légèrement de 9,0 à 9,7 mA/cm² avec l'augmentation de la quantité de chloroforme dans le mélange chloroforme/o-dichlorobenzène. De même que le V_{OC} qui passe de 0,8 à presque 1,0 V. Le mélange de ces deux solvants ne permet pas d'améliorer les performances des cellules solaires ni d'obtenir une morphologie permettant d'améliorer le J_{SC} mais surtout le facteur de forme qui reste faible, de l'ordre de 0,35-0,40.

3. Amélioration du facteur de forme

Bien que les rendements des cellules solaires fabriquées à partir de chloroforme dépassent les 4 %, ces derniers restent limités par le facteur de forme. Ce paramètre est contrôlé d'une part par la morphologie de la couche active, d'autre part par les mobilités de charges dans les semi-conducteurs organiques. Pour essayer d'améliorer ces deux paramètres, nous avons essayé de forcer l'agrégation de **TPA-H**. Pour cela différentes options ont été testées.

3.1. Utilisation d'un agent nucléant

Afin de forcer la cristallisation de **TPA-H**, nous avons utilisé un agent nucléant, le tris-*tert*-butyl-1,3,5-benzenetrisamide (TBA), connu sous le nom commercial d'IRGACLEAR XT 386. Sa structure chimique est présentée ci-dessous.

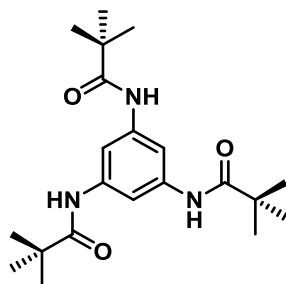


Figure 50. Structure chimique du TBA.

Outre son utilisation en tant qu'additif dans les plastiques pour les rendre transparents, cette molécule favorise également la cristallisation du PC₆₁BM après recuit comme l'ont montré N. D. Treat *et al* [151]. Nous l'avons donc testé dans nos cellules solaires avec la structure usuelle ITO/PEDOT:PSS/**TPA-H**:PC₆₁BM(40:60)/Ca/Al. Deux solvants ont été utilisés pour la formulation des encres servant au dépôt de la couche active. Le premier est le chloroforme. Ce solvant a été choisi car il mène aux meilleures performances photovoltaïques. Le second est l'*o*-xylène. Ce dernier a été choisi pour son séchage plus lent et car il s'agit d'un solvant non halogéné toléré en industrie. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 51. Première observation, avec le chloroforme l'agent nucléant n'entraîne pas d'amélioration significative du facteur de forme. Ce dernier reste toujours de l'ordre de 0,35-0,40. Ceci pourrait être dû au fait que le chloroforme sèche très rapidement et ne permet pas la nucléation de **TPA-H** et du PC₆₁BM. Concernant l'*o*-xylène, les paramètres photovoltaïques de cellules solaires n'évoluent pas jusqu'à 1 % d'agent nucléant. Pour 2 et 5 % nous observons une diminution du V_{OC} de 0,8 - 0,9 V à environ 0,6 V. Cette dernière est liée à l'augmentation du courant de fuite du fait de la présence d'agrégats comme illustré sur la Figure 52. Ceux-ci apparaissent dès 0,5 % de TBA. Leur nombre et leur taille augmente avec l'ajout d'agent nucléant. Le TBA favorise donc bien l'agrégation de PC₆₁BM et/ou de **TPA-H**, cependant ceci n'est pas bénéfique au J_{SC} ni au facteur de forme. Au contraire, cela déstructure la couche active (Figure 52 b), conduisant à une baisse des performances photovoltaïques. L'utilisation du TBA a donc été abandonnée.

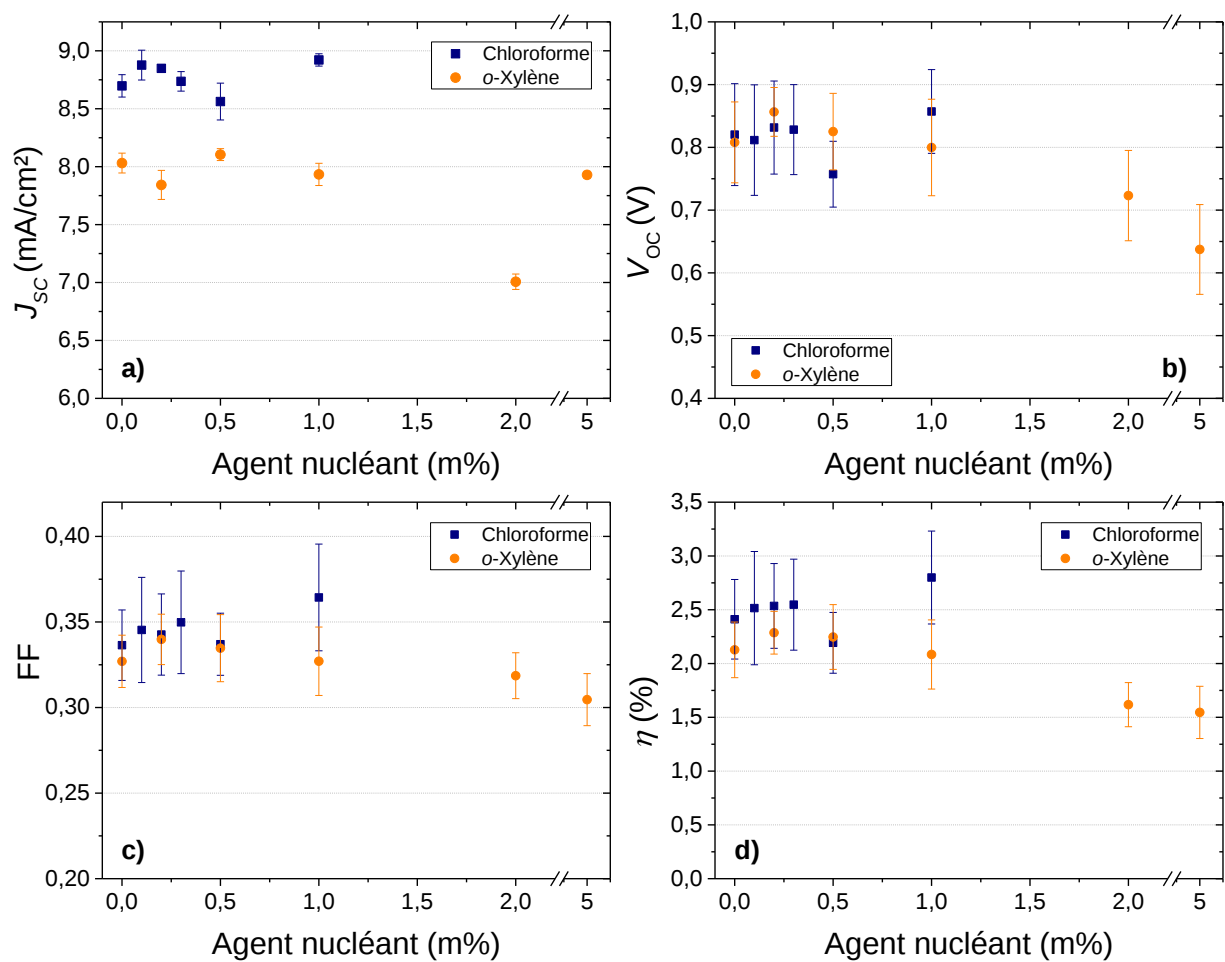


Figure 51. a) J_{SC} , b) V_{OC} , c) FF d) rendement de cellules solaires à base de **TPA-H:PC₆₁BM** (40:60) en fonction du pourcentage massique de TBA.

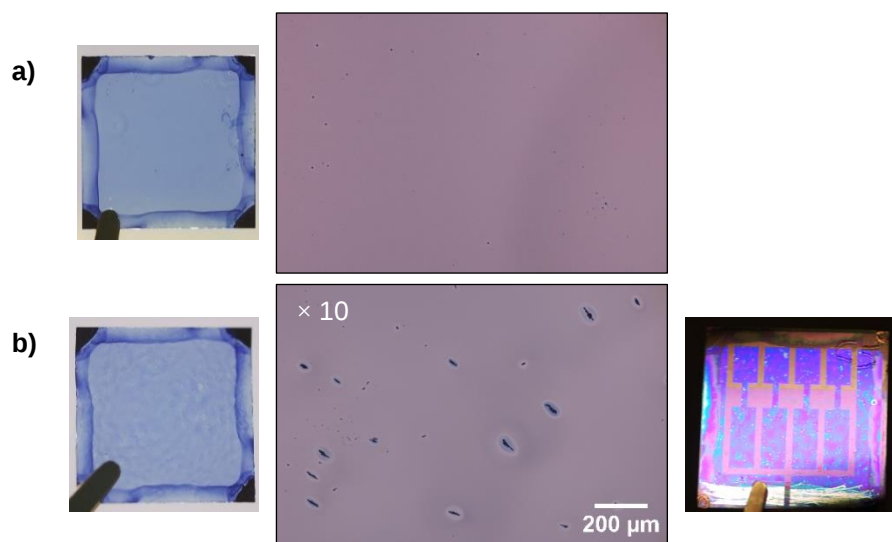


Figure 52. Photo d'une couche active (1,5 × 1,5 mm²) et de quatre cellules solaires et agrandissement × 10 par microscopie optique a) o-xylène, 0 % de TBA, b) o-xylène, 5 % TBA.

3.2. Design et synthèse de nouvelles molécules

L'agent nucléant testé n'ayant pas amélioré le facteur de forme de nos cellules solaires, nous avons essayé une autre voie. S. Mohamed *et al.* ont étudié une molécule à transfert de charge avec deux groupements cyano comme accepteur et un groupement triphénylamine (TPA) comme groupement donneur. Ils ont montré que lorsque le groupement TPA est modifié et qu'un naphthyle remplace un des phényles, les performances des cellules solaires fabriquées à partir de ce semi-conducteur peuvent être augmentées. En particulier, lorsque le groupement naphthyle est en position β , la mobilité des trous est multipliée par 5,5 et le J_{SC} augmente de 34 %. A l'inverse, si le groupement naphthyle est en position α , la mobilité des trous est divisée par 2,5 [152].

Afin d'améliorer l'empilement de nos molécules **TPA-H**, le CINaM a synthétisés deux nouvelles molécules avec des groupements naphthyle en position α et β dont la structure ainsi que les niveaux énergétiques sont présentés sur la Figure 53. Leurs spectres d'absorption en film mince sont présentés en appendice. Tous deux sont très proches de celui de **TPA-H** avec un maximum d'absorption à 598 nm pour **α -Naphthyle** et à 604 nm pour **β -Naphthyle** contre 592 nm pour **TPA-H**.

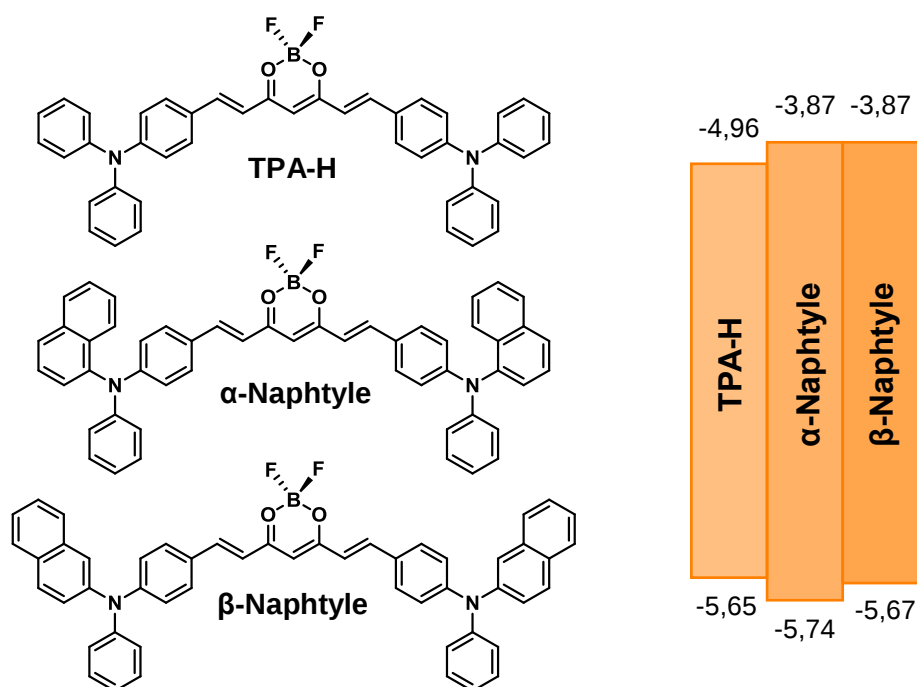


Figure 53. Structure chimique et niveaux d'énergie de **TPA-H**, d' **α -Naphthyle** et de **β -Naphthyle**.

Nous avons testé les propriétés photovoltaïques de ces nouvelles molécules, tout d'abord dans des architectures à hétérojonction planaire : ITO/PEDOT:PSS/Donneur/C₆₀/Ca/Al. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6. Il y est visible que les performances des

cellules solaires fabriquées à partir d' **α -Naphthyle** et de **β -Naphthyle** restent en deçà des celles obtenues avec **TPA-H**. Comme attendu, le J_{SC} obtenu avec d' **α -Naphthyle** est plus faible. Ceci est en adéquation avec la très faible mobilité de trous mesurée par OFETs dans ce semi-conducteur, *c.a.* $4,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Concernant **β -Naphthyle**, ses performances sont supérieures à celles obtenues avec **α -Naphthyle** mais inférieures à celles obtenues avec **TPA-H**.

Tableau 6. Performances photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction planaire fabriquées à partir de **TPA-H**, d' **α -Naphthyle** et de **β -Naphthyle** et mobilité des trous dans ces différents dérivés curcuminoïdes. Moyenne respectivement sur 4, 5 et 3 cellules solaires.

Molécule	Epaisseur (nm)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	μ_h (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
TPA-H	24 ± 4	2,59 ± 0,02	0,69 ± 0,03	0,43 ± 0,01	0,77 ± 0,04	$2,6 \times 10^{-5}$ ± 0,3 × 10⁻⁵
α-Naphthyle	30 ± 4	1,29 ± 0,15	0,46 ± 0,08	0,30 ± 0,01	0,18 ± 0,04	$4,0 \times 10^{-6}$ ± 0,1 × 10⁻⁶
β-Naphthyle	28 ± 4	1,92 ± 0,17	0,65 ± 0,12	0,37 ± 0,08	0,47 ± 0,17	$1,5 \times 10^{-5}$ ± 0,1 × 10⁻⁵

En particulier, les mobilités de trous mesurées dans ce matériau sont du même ordre de grandeur que celles de **TPA-H**. Ainsi, l'ajout d'un groupement naphthyle n'améliore pas la mobilité des trous dans le dérivé curcuminoïde seul. Nous avons alors effectué des mesures de mobilité dans des hétérojonctions volumiques (ratio donneur:PC₆₁BM = 50:50). Nous avons également fabriqué des cellules solaires à hétérojonction volumique avec la structure suivante : ITO/PEDOT:PSS/Donneur:PC₆₁BM (40:60)/Ca/Al. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Performances photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction volumique fabriquées à partir de **TPA-H**, d' **α -Naphthyle** et de **β -Naphthyle** (ratio donneur:accepteur = 40:60) et mobilité des trous (ratio donneur:accepteur = 50:50). Moyenne sur 11 cellules solaires.

Molécule	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	μ_h (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
TPA-H	7,44 ± 0,12	0,78 ± 0,05	0,36 ± 0,01	2,38 ± 0,31	$1,0 \times 10^{-5}$ ± 0,4 × 10⁻⁵
α-Naphthyle	4,21 ± 0,06	0,64 ± 0,07	0,30 ± 0,01	0,91 ± 0,15	$4,4 \times 10^{-6}$ ± 0,3 × 10⁻⁶
β-Naphthyle	6,55 ± 0,06	0,78 ± 0,05	0,35 ± 0,02	2,02 ± 0,23	$2,0 \times 10^{-5}$ ± 0,1 × 10⁻⁵

Comme c'était le cas pour les cellules solaires à hétérojonction planaire, les cellules solaires fabriquées à partir d' **α -Naphthyle** présentent des performances photovoltaïques plus faibles. En mélange avec le PC₆₁BM, la mobilité des trous est très basse, ce qui pourrait expliquer le faible J_{SC} observé. Comme cela a pu être observé dans la littérature, le positionnement en α du groupement naphthyle est défavorable au transport de charges et donc aux rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires.

Concernant le dérivé curcuminoïde **β -Naphthyle**, les performances des cellules solaires fabriquées à partir de cette molécule sont un peu en dessous de celles fabriquées à partir de **TPA-H**. Les mobilités sont du même ordre de grandeur, nous ne remarquons pas d'amélioration notable. Ainsi, l'ajout d'un groupement naphthyle, même en position β , ne semble pas améliorer l'empilement des molécules. Il se peut que ces dernières soient contraintes par les deux groupements triphénylamine, encombrants et non plans. Ces derniers prévaudraient alors sur les groupements naphtyles qui ne seraient pas suffisant pour forcer l'agrégation du dérivé curcuminoïde et diminuer de manière significative les distances intermoléculaires. Ces deux nouvelles molécules ont donc été mises de côté et d'autres voies d'amélioration des performances de cellules solaires à base de **TPA-H** ont été testées.

4. Nouveaux matériaux accepteurs d'électrons

Les résultats présentés précédemment montrent que des performances photovoltaïques encourageante peuvent être obtenues avec **TPA-H** lorsque ce dérivé curcuminoïde est combiné avec du PC₆₁BM. Fait remarquable, la formulation de l'encre servant au dépôt de la couche active ainsi que les conditions de dépôt de cette dernière n'ont qu'un impact limité sur les rendements de conversion photovoltaïque. **TPA-H** et le PC₆₁BM forment un mélange intime qui semble être à l'origine de tels résultats. Dans le but d'augmenter les performances photovoltaïques de nos cellules solaires, nous avons donc décidé de travailler avec de nouveaux accepteurs.

4.1. Cellules solaires à base de PC₇₁BM

Un dérivé du fullerène largement étudié dans le domaine du photovoltaïque est le PC₇₁BM. En comparaison avec le PC₆₁BM, ce matériau accepteur (par rapport à **TPA-H**), absorbe plus dans le visible et va donc plus participer au photocourant. Nous avons fabriqué des cellules solaires à base de **TPA-H** et de PC₇₁BM ou de PC₆₁BM. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Performances photovoltaïques de cellules solaires à hétérojonction volumique fabriquées à partir de **TPA-H** (ratio donneur:accepteur = 35:65, 20 mg/mL, chlorobenzène). Moyenne sur 5 et 4 cellules solaires.

Accepteur	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	H (%)
PC ₆₁ BM	8,31 ± 0,08	0,77 ± 0,06	0,33 ± 0,01	2,09 ± 0,27
PC ₇₁ BM	9,30 ± 0,22	0,71 ± 0,06	0,32 ± 0,01	2,15 ± 0,29

Grâce à une augmentation du J_{SC} de 10 %, le rendement de conversion photovoltaïque est amélioré avec l'utilisation du PC₇₁BM. Cette augmentation du J_{SC} est due à une meilleure absorption du PC₇₁BM entre 400 et 500 nm en comparaison avec son homologue PC₆₁BM. Ceci se traduit par une augmentation de la contribution de l'accepteur à 460 nm comme l'illustre la Figure 54.

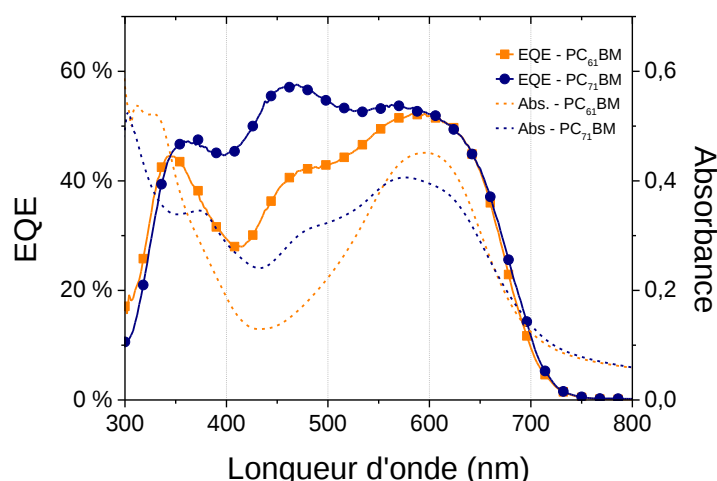


Figure 54. EQE et spectres d'absorption de cellules solaires à base de **TPA-H** et de PC₆₁BM ou de PC₇₁BM.

Néanmoins, le PC₇₁BM est plus onéreux que le PC₆₁BM. Etant donné son coût, la faible augmentation des rendements liée à son utilisation n'est pas suffisante pour justifier son emploi. Nous avons donc décidé d'étudier d'autres matériaux accepteurs. Notre choix s'est porté sur des accepteurs polymériques.

4.2. Cellules solaires à base d'accepteurs polymériques

Jusqu'à présent, les mélanges donneur:accepteur étudiés étaient constitués de deux petites molécules. Bien que **TPA-H** présente de bonnes propriétés filmogènes, la moindre impureté, le moindre agrégat devient un point de démouillage. Par ailleurs, le courant de fuite des cellules solaires fabriquées à partir de cette molécule est élevé, de l'ordre de 1-10 mA/cm² à -0,5 V.

Afin de pallier ces deux problèmes, nous avons choisi de travailler avec des accepteurs polymériques.

4.2.1. N2200 ou P(NDI2OD-T2)

Le premier polymère accepteur avec lequel nous avons travaillé est un polynaphtalène-bithiophène, le N2200¹, dont la structure est montrée sur la Figure 55. Ce polymère a été étudié par L. Gao *et al.* dans des cellules solaires fabriquées à partir d'un donneur et d'un accepteur tous deux polymériques. Ils atteignent des rendements de conversion photovoltaïque de 8,27 % [153]. L'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO) de N2200 se situe entre -4,0 et -3,84 eV et son orbitale haute occupée (HOMO) est entre -5,77 et -5,36 eV [153]–[155].

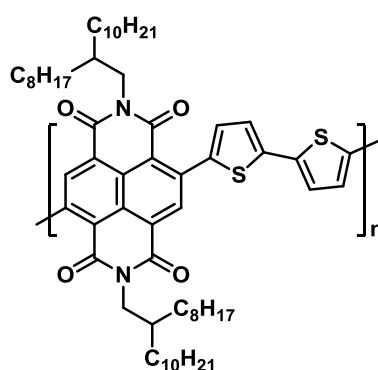


Figure 55. Structure chimique de N2200.

Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO trouvées dans la littérature sont très disperses. Par ailleurs, ces niveaux énergétiques sont proches de ceux de **TPA-H**. Nous avons donc étudié l'extinction de fluorescence du mélange **TPA-H** et N2200 afin de savoir si le transfert de charge avait bien lieu.

N2200 présente un maximum d'absorption à 690 nm et une faible fluorescence avec un maximum à 822 nm. Quant à **TPA-H**, son maximum d'absorption est aux alentours de 600 nm, tout comme celui du mélange des deux matériaux. Le dérivé curcuminoïde présente une forte fluorescence avec un maximum à 730 nm. En mélange avec du N2200, l'épaisseur de la couche active a été ajustée afin que la valeur d'absorption maximale soit la même que celle de **TPA-H**. Ainsi, il est donc possible de comparer leur spectre de fluorescence. Le mélange **TPA-H**:N2200 avec un ratio 50:50 présente une extinction de fluorescence de 70 % pour **TPA-H**. Cependant, la fluorescence du N2200 à 826 nm ne semble ici pas éteinte. Ainsi, le transfert de charge serait donc bien effectif de **TPA-H** vers N2200 mais il n'y aurait qu'un transfert de charge limité du polymère vers la petite molécule.

¹ Poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)}.

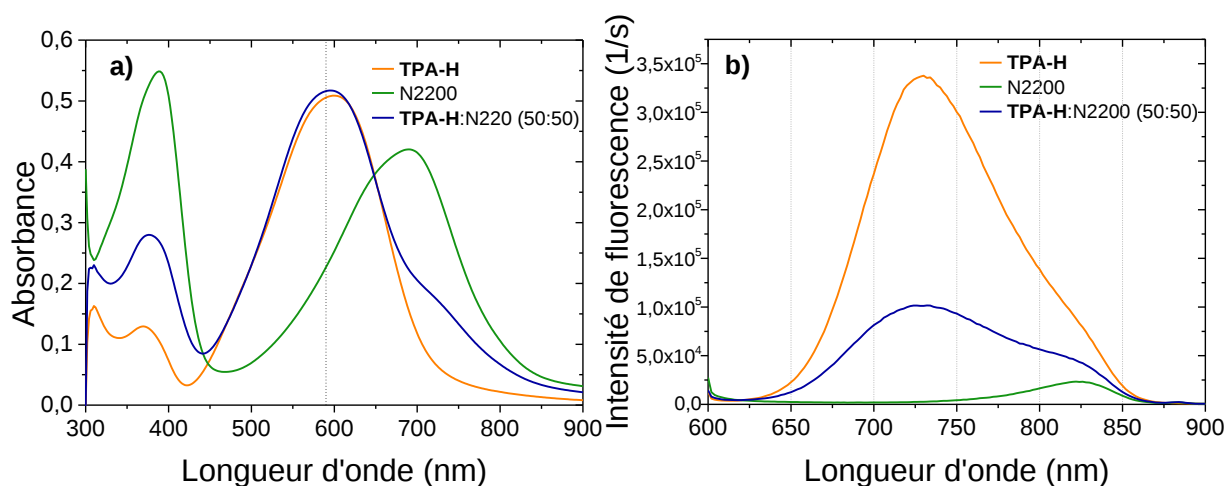


Figure 56. Spectres d'absorption a) et de fluorescence (longueur d'onde d'excitation = 590 nm) b) de films minces de **TPA-H**, N2200 et du mélange **TPA-H:N2200** avec un ratio 50:50.

Nous avons intégré ce polymère en combinaison avec **TPA-H** dans des cellules solaires organiques selon la structure ITO/PEDOT:PSS/**TPA-H:N2200**(50:50)/Ca/Al. Un exemple de courbe JV obtenue est présenté en bleu sur la Figure 57. A titre comparatif, la courbe JV dans le noir de la meilleure cellule solaire à base PC₆₁BM est tracée en rouge.

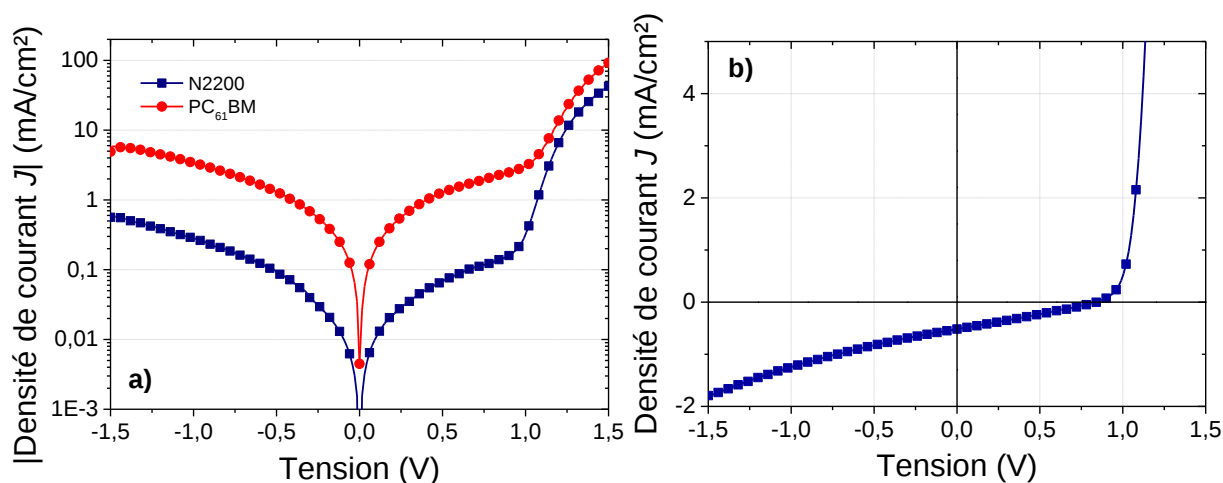


Figure 57. Courbes JV dans le noir a) et sous illumination (1000 W/m²) b) de cellules solaires à base de **TPA-H:N2200**.

Nous pouvons voir sur la Figure 57 a) que l'objectif de diminuer le courant de fuite est bien atteint. En particulier, le courant de fuite à -0,5 V est un ordre de grandeur inférieur à celui obtenu avec le PC₆₁BM dans un des meilleurs cas. Cependant, les performances des cellules

solaires sont très faibles, bien qu'un effet photovoltaïque soit observé : $J_{SC} = 0,51 \pm 0,02 \text{ mA/cm}^2$; $V_{OC} = 0,75 \pm 0,08 \text{ V}$; $FF = 0,27 \pm 0,01$; $\eta = 0,10 \pm 0,01 \text{ \%}$. Ces mauvaises performances sont dues à un faible J_{SC} et un faible facteur de forme. Pour comprendre ces résultats, nous avons mesuré les mobilités respectivement de trous et d'électrons dans **TPA-H** et N2200 seuls ainsi quand dans l'hétérojonction volumique **TPA-H:N2200**.

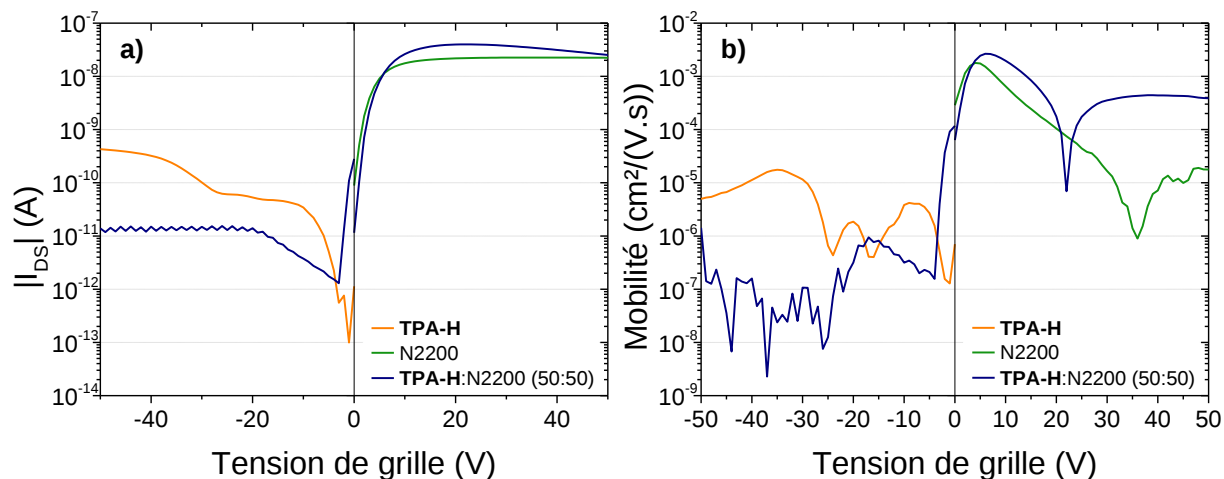


Figure 58. a) Courbes de transfert en régime linéaire ($V_{DS} = \pm 5 \text{ V}$) b) et courbes de mobilité correspondantes de **TPA-H**, N2200 et **TPA-H:N2200 (50:50)** mesurées à partir de transistors organiques à effet de champ avec contact bas et électrodes (or pour le trous et calcium/aluminium pour les électrons) hautes.

Nous retrouvons sur la Figure 58 la faible mobilité de trous, *c.a.* $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans **TPA-H**. N2200 présente quant à lui une mobilité des électrons d'environ $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En mélange avec le dérivé curcuminoïde, la mobilité des électrons reste du même ordre de grandeur, quoique légèrement plus élevée tandis que la mobilité des trous chute drastiquement, en dessous de $10^{-6} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Il se peut que l'ajout de N2200, hautement organisé comme en attestent les images de microscopie optique présentées sur la Figure 59, empêche la formation de chemins de percolation de **TPA-H**.

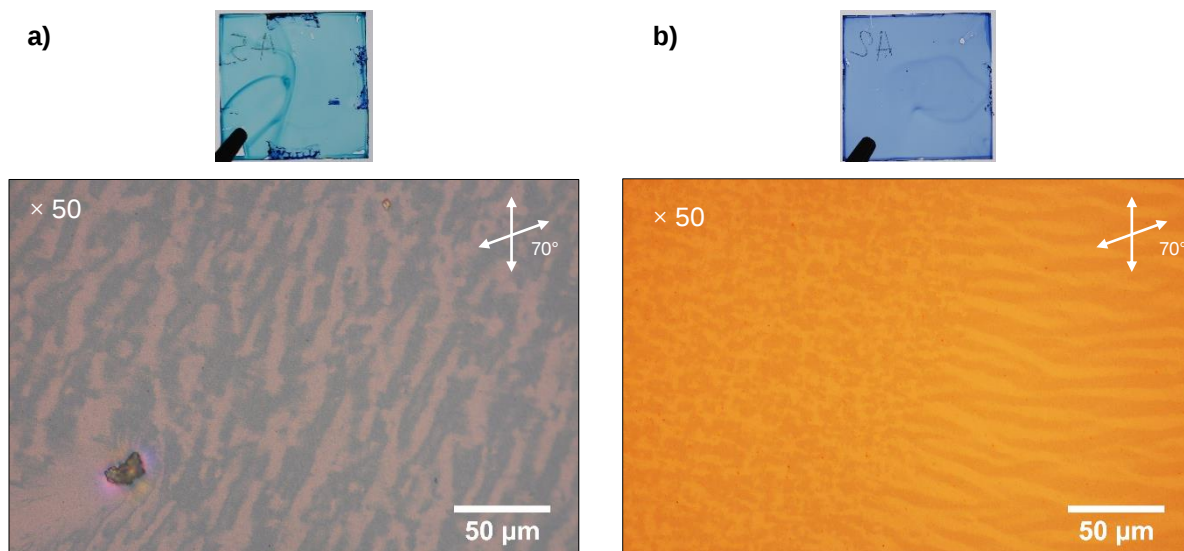


Figure 59. Photos de lames couvertes a) de N2200 et b) de **TPA-H**:N2200 (50:50) et microscopie optique ($\times 50$) de ces lames respectives.

La Figure 60 montre l'évolution du J_{SC} , du V_{OC} , du facteur de forme et du rendement de conversion photovoltaïque en fonction du ratio donneur:accepteur. Ce ratio n'a que peu d'impact sur le V_{OC} et le facteur de forme. Le J_{SC} quant à lui augmente de manière proportionnelle avec la quantité de **TPA-H** dans la couche active sur l'intervalle [50 ; 90]. Ainsi, les meilleures performances qui sont de l'ordre de $0,26 \pm 0,01$ % sont atteintes avec seulement 10 % de N2200 dans la couche active. Nous pouvons alors nous demander si le polymère participe bien au photocourant. Pour cela nous avons mesuré l'efficacité quantique externe de nos cellules solaires. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 61. Nous n'observons pas de contribution à 700 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de N2200, ni même d'épaule entre 700 et 800 nm comme nous pouvons le voir sur le spectre d'absorption du mélange **TPA-H**:N2200. Ce résultat confirme ce que nous avions suspecté précédemment sur l'étude de fluorescence, à savoir qu'il n'y a pas de transfert de charge entre l'accepteur et le donneur, et donc que le polymère accepteur ne contribue pas au photocourant.

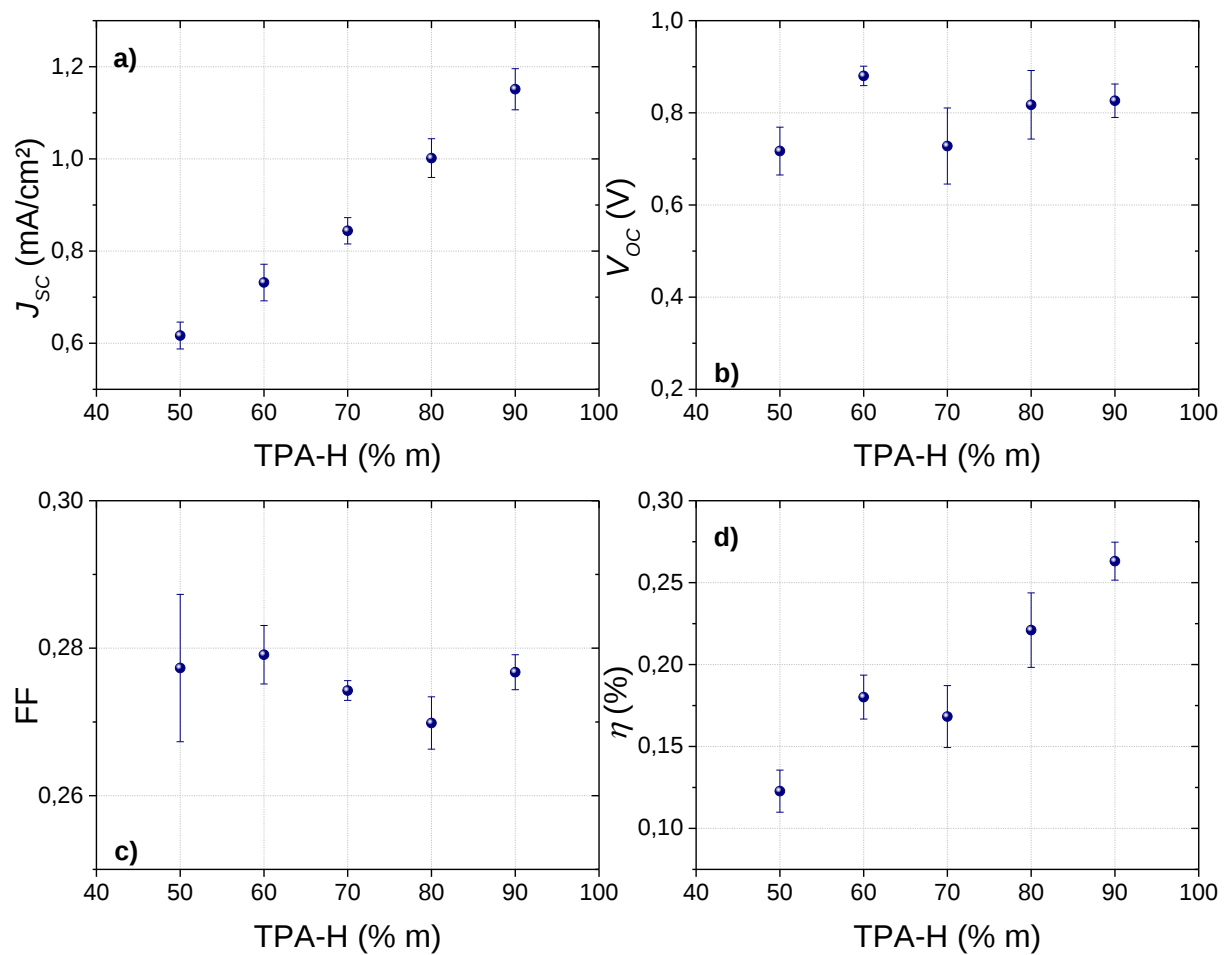


Figure 60. a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF et d) rendement de conversion photovoltaïque de cellules solaires à base de **TPA-H** et de N2200 en fonction du pourcentage massique de **TPA-H** dans la couche active.

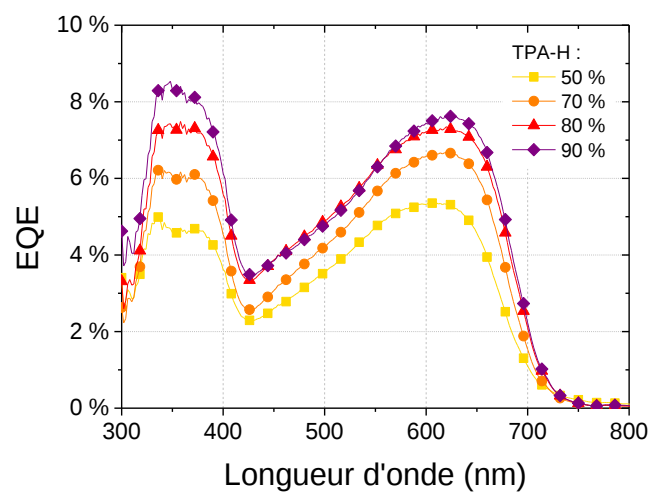


Figure 61. EQE de cellules solaires à base de **TPA-H** et N2200 en fonction du pourcentage massique de **TPA-H**.

Les HOMOs du dérivé curcuminoïde et de N2200, respectivement -5,65 eV et entre -5,77 et -5,36 eV [153]–[155], sont trop proches, et l'exciton formé dans l'accepteur ne peut pas se dissocier à l'interface donneur:accepteur. Entre 300 et 400 nm, la contribution augmente de 5 à 8 % avec l'augmentation de la quantité de **TPA-H**. Elle semble donc être attribuable au dérivé curcuminoïde et non pas au polymère. L'EQE maximal reste très faible, autour de 8 %, en accord avec les valeurs de J_{SC} mesurées.

Les faibles performances obtenues du fait de niveaux énergétiques trop proches nous ont amenés à travailler avec d'autres matériaux accepteurs.

4.2.2. Polymères à base de thienopyrroledione : PTPD et PiITPD

Nous avons sélectionné deux accepteurs polymères contenant un groupement thienopyrroledione (TPD) : le PTPD et le PiITPD. Leurs structures sont présentées sur la Figure 62.

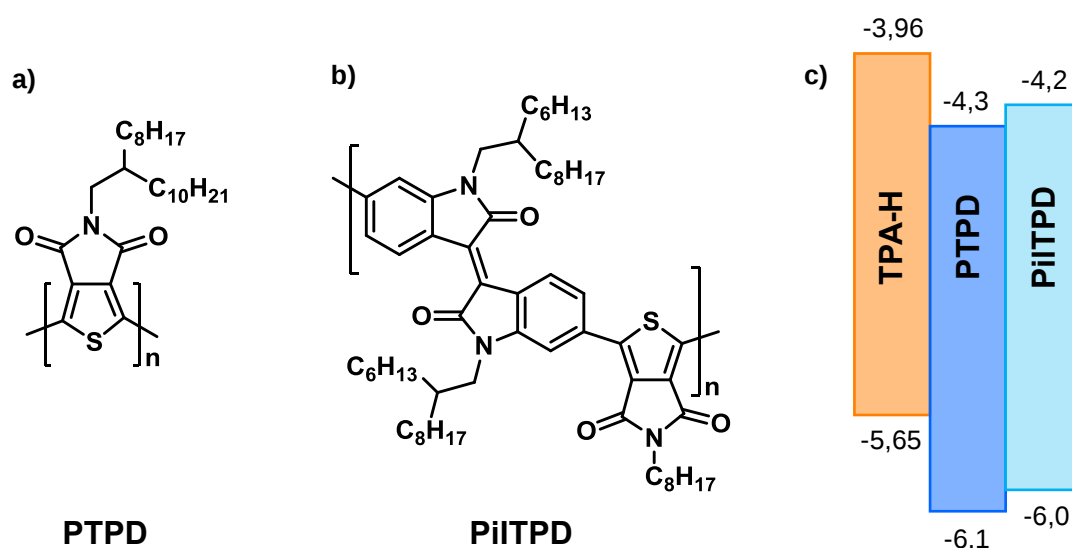


Figure 62. a) Structure de PTPD, b) Structure de PiITPD, c) Niveaux d'énergie de **TPA-H**, de PTPD et de PiITPD en eV.

La structure de PTPD est simple et sa synthèse facile [156] ce qui en fait un bon candidat pour l'associer avec **TPA-H** dans le but de fabriquer des cellules solaires dont la couche active est peu onéreuse. Par ailleurs, ses niveaux HOMO et LUMO respectivement de -6,1 et -4,3 eV, sont compatibles avec ceux de **TPA-H**. C'est le cas aussi de ceux de PiITPD qui sont respectivement de -6,0 et de -4,2 eV [157].

Etant donné le recouvrement des spectres d'absorption des différents semi-conducteurs (Figure 63), il est difficile d'étudier l'extinction de fluorescence de **TPA-H** ou de l'accepteur.

Les tentatives pour étudier le transfert de charge se sont révélées infructueuses, aucune diminution de fluorescence n'étant observée.

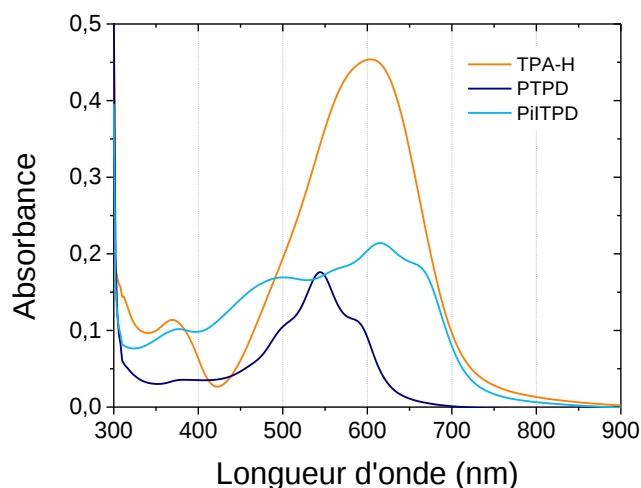


Figure 63. Absorbance de films minces de **TPA-H**, PTPD, PiITPD.

Nous avons fabriqué des cellules solaires avec une structure directe à partir de **TPA-H**:PTPD ou de **TPA-H**:PiITPD (50:50). La Figure 64 montre les courbes JV dans le noir et sous illumination de ces cellules solaires.

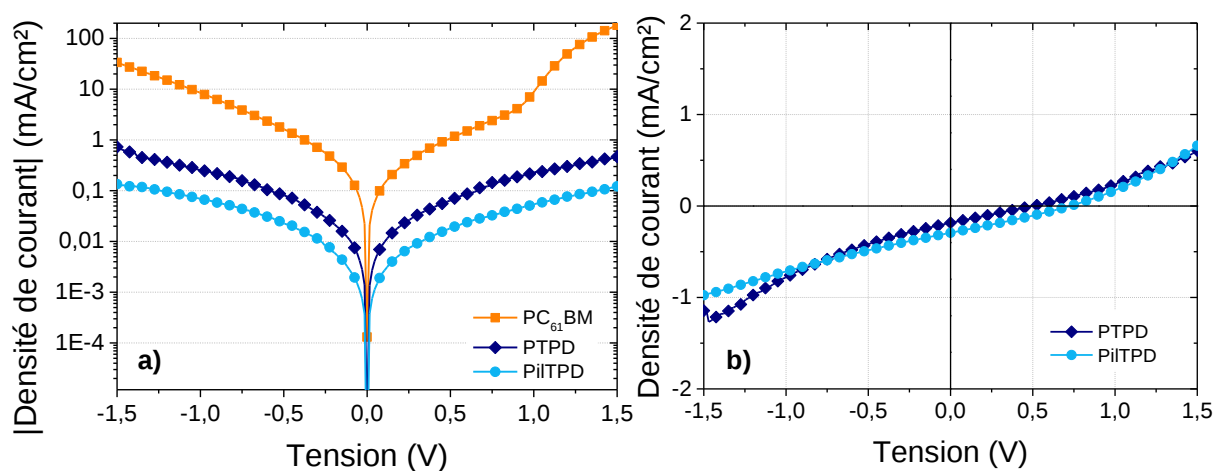


Figure 64. Courbes JV de cellules solaires fabriquées à partir de **TPA-H** et de PTPD ou de PiITPD (50:50), a) dans le noir, b) sous illumination. La courbe dans le noir avec PC₆₁BM est donnée à titre de comparaison.

Comme dans le cas de N2200, l'utilisation d'un polymère permet de diminuer le courant de fuite des cellules solaires. Par comparaison avec une cellule solaire à base de PC₆₁BM, ce dernier est diminué d'un à un ordre de grandeur et demi et ce pour une épaisseur de couche active sensiblement identique (96 ± 4 nm dans le cas du PC₆₁BM contre 114 ± 12 nm et

111 ± 12 nm avec PTPD et PiITPD respectivement). Cependant, les avantages des polymères s'arrêtent ici. L'effet photovoltaïque est quasi-inexistant. En particulier, le J_{SC} est très faible. Si nous nous intéressons à la morphologie de la couche active, il s'avère que les deux polymères sont cristallins (Figure 65). Le mélange **TPA-H**:PTPD l'est également, tout comme **TPA-H**:PiITPD bien que cela soit moins visible pour ce dernier. Cette morphologie ne semble donc pas favorable à l'obtention de rendements photovoltaïques élevés. Etant donné ces résultats ainsi que le faible effet photovoltaïque observé avec ces matériaux accepteurs, nous les avons laissés de côté. Nous avons choisi de travailler avec le PC₆₁BM et envisagé d'autres stratégies afin d'améliorer les performances de nos cellules solaires.

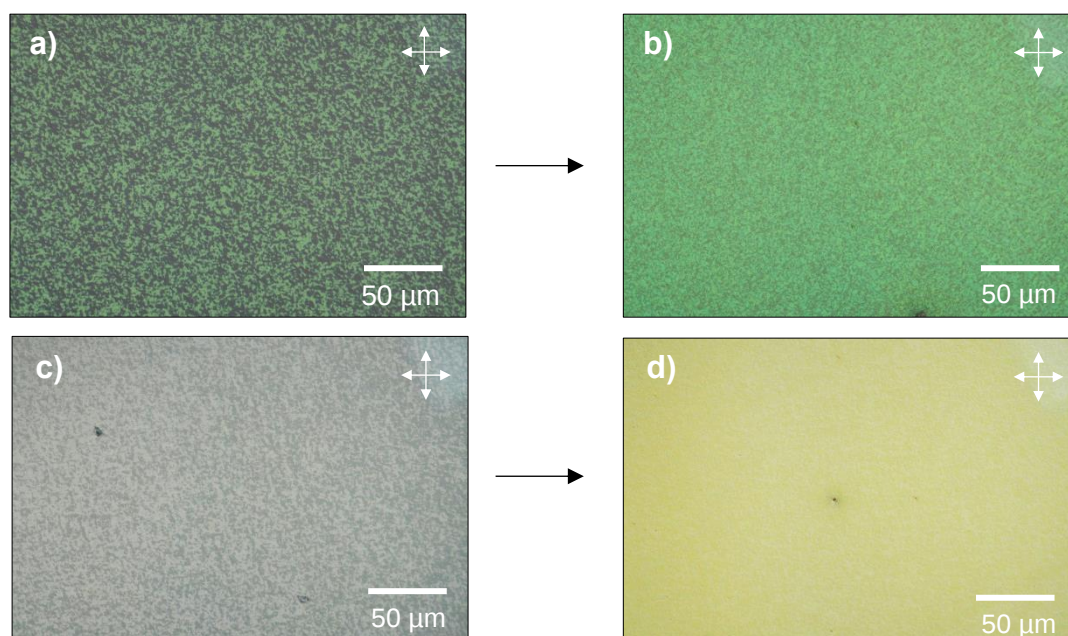


Figure 65. Images au microscope optique polarisé $\times 50$ de couches minces de a) PTPD, b) **TPA-H**:PTPD (50:50), c) PiITPD, d) **TPA-H**:PiITPD (50:50).

4.3. Mélanges ternaires

Dans le but d'améliorer les performances de nos cellules solaires, nous avons travaillé avec des mélanges ternaires. Cela consiste en un mélange de trois matériaux pour constituer la couche active. Généralement, il s'agit de deux matériaux donneurs et d'un matériau accepteur. Cependant, ceci a tendance à s'inverser avec l'augmentation du nombre de matériaux accepteurs dans la littérature et sur le marché. Un mélange ternaire permet d'augmenter les performances photovoltaïques grâce à l'utilisation de matériaux dont l'absorption est complémentaire. En reprenant l'idée d'utiliser trois matériaux dans la couche active, nous avons développé trois voies pour essayer d'améliorer les performances de nos cellules solaires. La première consiste en l'ajout d'un polymère isolant afin de diminuer les courants de fuite et les points de démouillage. La deuxième est l'utilisation d'un transporteur de trou dans le mélange

donneur:accepteur. La dernière, plus proche de ce qui peut être trouvé couramment dans la littérature est la combinaison d'un autre matériau donneur avec **TPA-H**.

4.3.1. Ajout d'un polymère isolant au mélange TPA-H:PC₆₁BM

Dans la littérature, le polystyrène est utilisé pour augmenter la cristallinité de *p*-DTS(FBTTh₂)₂ ainsi que pour augmenter l'épaisseur de la couche active. Ceci permet d'améliorer l'absorption de cette dernière et donc le J_{SC} [158]. Toujours dans le cas du *p*-DTS(FBTTh₂)₂, ce polymère est également utilisé pour diminuer les courants de fuite ainsi que le nombre de points de démouillage dans la couche active dans le cas d'une structure inverse de cellules solaires [142].

Nous avons donc utilisé du polystyrène ($M_w = 280\,000$ g/mol) dans nos couches actives **TPA-H:PC₆₁BM** fabriquées à partir de chlorobenzène avec une concentration totale donneur:accepteur de 20 mg/mL et un ratio de 35:65.

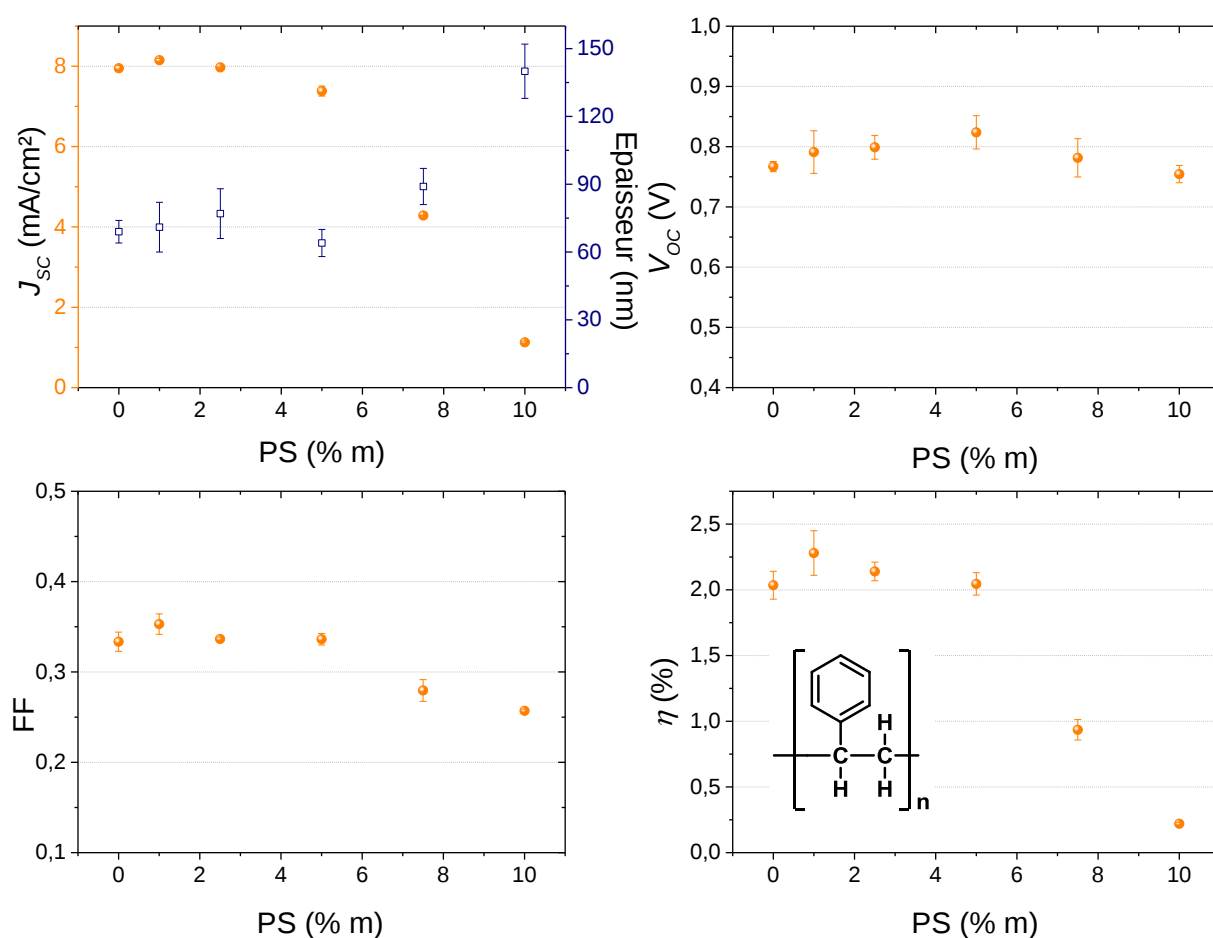


Figure 66. a) J_{SC} , b) V_{OC} , c) FF et d) rendement de conversion photovoltaïque en fonction du pourcentage de polystyrène (PS). La structure du polystyrène est présentée en insert.

La Figure 66 présente les paramètres caractéristiques pour différents pourcentages de polystyrène par rapport à la concentration totale de 20 mg/mL. Jusqu'à 2,5 %, l'ajout de polystyrène n'a pas d'impact sur le J_{SC} . A partir de 5 % nous observons une faible baisse de celui-ci de 8 mA/cm² à 7,4 mA/cm². Une augmentation de la quantité de polymère conduit à une augmentation de l'épaisseur du fait de l'augmentation de la viscosité de la solution. Ceci se traduit par une diminution drastique du J_{SC} pour 10 % de polystyrène. Cette décroissance a également été observée lors de l'utilisation d'autres méthodes pour augmenter l'épaisseur de la couche active telles que l'augmentation de la concentration de la couche active ou la diminution de la vitesse de dépôt. Ainsi, l'épaisseur de la couche active reste limitée autour de 70-90 nm afin d'obtenir des performances optimales. Une épaisseur plus faible conduit à moins d'absorption tandis qu'une épaisseur plus élevée entraîne une augmentation des recombinaisons du fait de la faible mobilité des trous dans **TPA-H**. Le facteur de forme est lui aussi légèrement impacté par cette augmentation d'épaisseur. Finalement, les performances des cellules solaires ne sont pas améliorées de manière significative par l'ajout de polystyrène. Le courant de fuite reste par ailleurs constant de 0 à 7,5 % de polystyrène, de l'ordre de 1 mA/cm² à -0,5 V. Il faut atteindre 10 % pour observer une réduction de trois ordres de grandeur du courant de fuite. L'objectif de diminuer ces fuites n'est donc pas atteint avec l'ajout de ce polymère. Il est cependant intéressant de noter que l'ajout de faibles quantités de polystyrène n'est pas délétère et n'altère pas les performances des cellules solaires avant 5 % dans le cas d'une utilisation dans le chlorobenzène.

4.3.2. Ajout d'un polymère transporteur de trous dans le mélange TPA-H:PC₆₁BM.

Les tentatives présentées jusqu'à présent pour augmenter les performances de nos cellules solaires se sont révélées infructueuses. Celles-ci se sont limitées par la faible mobilité des trous dans **TPA-H**. Ainsi, plutôt que d'ajouter un polymère isolant dans notre couche active comme cela peut être fait dans la littérature, nous avons utilisé un polymère semi-conducteur. Ce type d'approche pour augmenter les performances de cellules solaires a été présenté par S. Liu *et al.* [159]. Ces derniers ajoutent du DPP-DTT¹ au système PTB7²:PC₇₁BM ou du PDVT-10³ au mélange PTB7-Th⁴:PC₇₁BM. Ceci permet d'augmenter les rendements photovoltaïques respectivement de 7,58 % à 8,33 % et de 8,75 % à 10,08 %. Cette amélioration est attribuée à une plus forte mobilité de trous. Concernant notre matériau, **TPA-H**, notre idée était d'ajouter

¹ DPP-DTT : poly[2,5-(2-octyldodecyl)-3,6-diketopyrrolopyrrole-alt-5,5-(2,5-di(thien-2-yl)thieno[3,2-b]thiophène)].

² PTB7 : poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophène diyl]].

³ PDVT-10 : poly[2,5-bis(alkyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-alt-5,5,10-di(thiophène-2-yl)-2,20-(E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)thiophène].

⁴ PTB7-Th : poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophène-2-carboxylate-2,6-diyl)].

un transporteur de trous qui ne participerait pas à l'absorption mais qui aurait une mobilité de trous suffisante et permettrait d'obtenir des chemins de percolations efficaces pour ces derniers. D'un point de vu conceptuel, ceci pourrait se rapprocher du principe d'une cellule solaire à colorant mais tout solide. **TPA-H** servant à l'absorption des photons et transférant un électron au PC₆₁BM et un trou à ce polymère semi-conducteur. Notre choix s'est porté sur le poly(triarylamine) (PTAA). Ce matériau est utilisé au même titre que le spiro-OMeTAD comme transporteur de trous dans les cellules solaires pérovskites [160]. Ce matériau a été choisi pour ses niveaux énergétiques en accord avec ceux de **TPA-H** ainsi que pour sa mobilité de trous qui s'élève à $5.10^{-3} \text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [161]. La structure ainsi que les niveaux HOMO et LUMO du PTAA étudié ici sont présentés sur la Figure 67. Le niveau HOMO du PTAA est de -5,3 eV [162]. La bande interdite du polymère a été estimée à 2,97 eV à partir de son spectre d'absorption en film mince (Figure 67 a). Ceci conduit à une LUMO d'environ -2,3 eV.

Avant d'incorporer ce polymère dans des cellules solaires, nous avons vérifié que le transfert de charge était bien effectif entre **TPA-H** et le PTAA. Pour cela, plusieurs couches minces de **TPA-H** contenant différents pourcentages massiques de PTAA ont été fabriquées. Les courbes de fluorescences obtenues sont présentées sur la Figure 68.

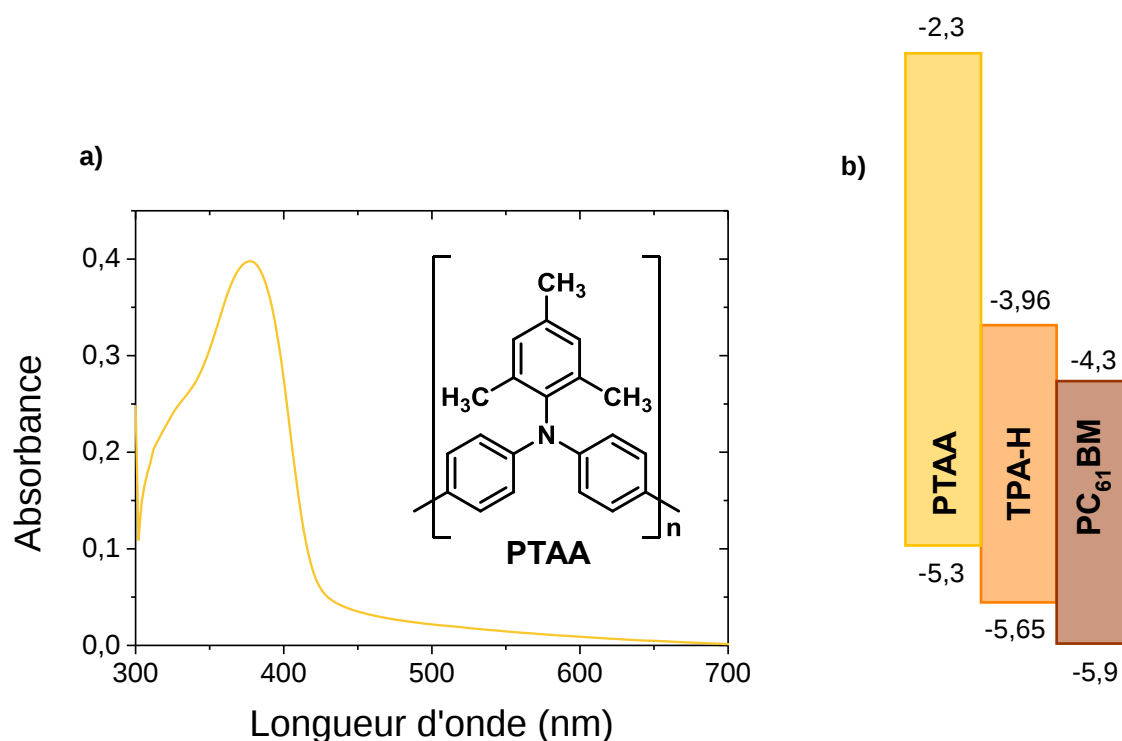


Figure 67. a) Absorption du PTAA (film mince) et structure chimique en insert, b) Niveaux d'énergie en eV du PTAA, de **TPA-H** et du PC₆₁BM [138] [139].

L'extinction de fluorescence de **TPA-H** est très rapide avec l'ajout de PTAA. Elle est de plus de 60 % dès 10 % de PTAA et monte à 85 et 92 % pour 30 et 50 % de PTAA respectivement.

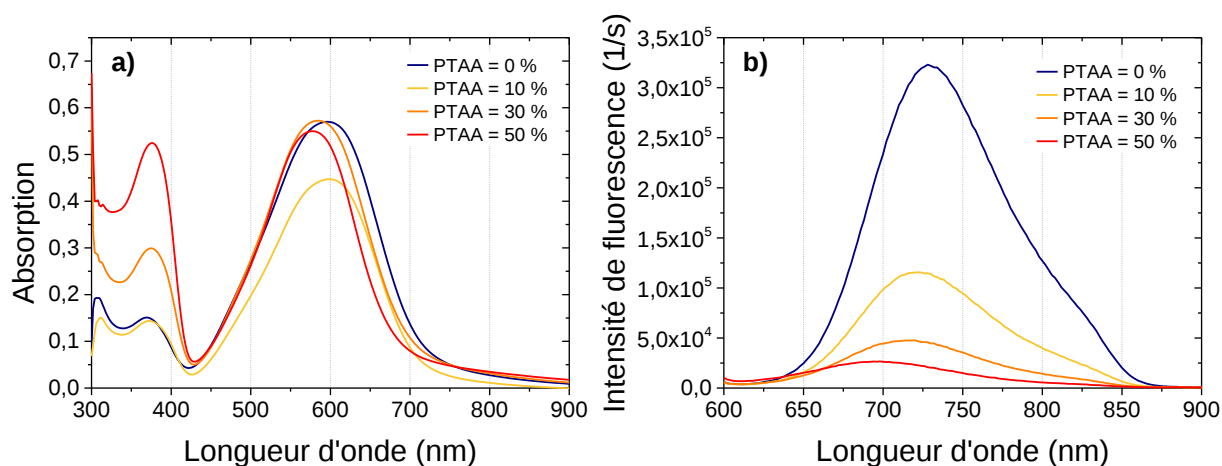


Figure 68. Spectres a) d'absorption et b) de fluorescence de films minces composés de **TPA-H** et de PTAA avec différents pourcentages massiques de PTAA par rapport à **TPA-H**. Pour la fluorescence, la longueur d'onde d'excitation est de 590 nm.

Ces résultats nous ont encouragés à ajouter ce polymère à notre mélange **TPA-H:PC₆₁BM** (40:60). Notre idée première a été d'utiliser le PTAA comme matrice pour le transport de charges. Pour cela, des cellules solaires avec une structure directe ont été fabriquées à partir de chloroforme avec des pourcentages massiques de PTAA allant de 5 à 50 % par rapport à **TPA-H** soit de 2 à 20 % par rapport au mélange **TPA-H:PC₆₁BM**. Par la suite nous emploierons cette dernière échelle de valeur. Une diminution du courant de fuite proportionnelle à la quantité de PTAA ajoutée dans la couche active a été observée. Ainsi, pour 20 % de PTAA, le courant de fuite est diminué d'un ordre de grandeur. L'augmentation de l'épaisseur n'est pas suffisante pour expliquer ce résultat. Les propriétés filmogènes de la couche active semblent donc bien être améliorées avec l'ajout de PTAA. Cependant, dès 2 % de PTAA, le J_{SC} décroît de 75 % : de $7,7 \pm 0,7$ mA/cm² il diminue à $2,3 \pm 0,5$ mA/cm² et reste stable autour de cette valeur avec l'ajout supplémentaire de PTAA. Le V_{OC} diminue également de $0,76 \pm 0,19$ V à 0,5-0,6 V. L'ajout de PTAA semble donc modifier fortement la morphologie de la couche active. A l'échelle nanoscopique, nous pouvons remarquer que l'utilisation de PTAA entraîne une diminution importante de la taille des domaines comme le montre les images AFM présentées sur la Figure 69.

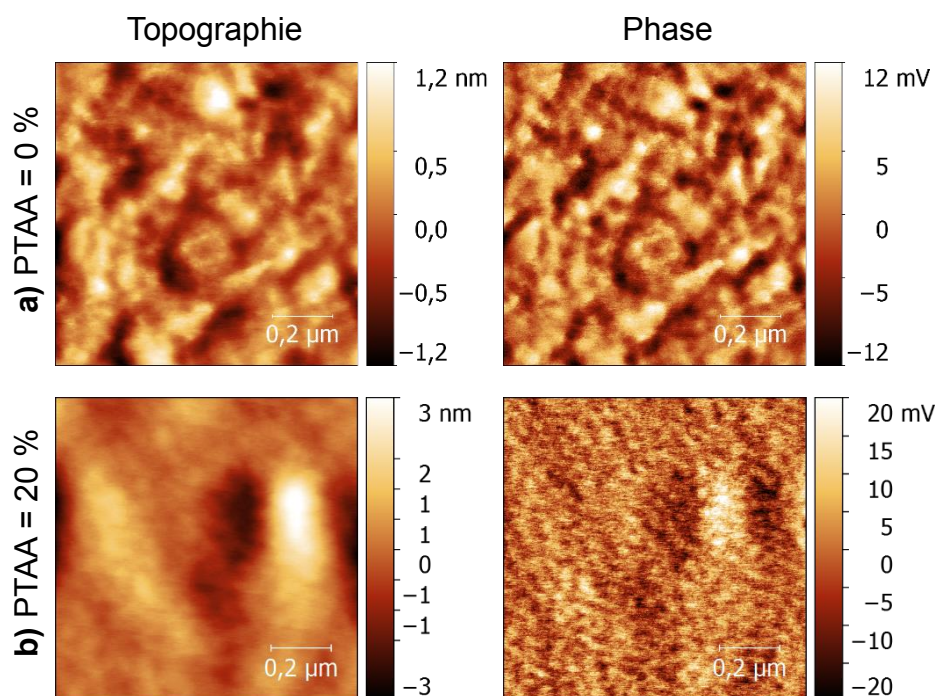


Figure 69. Images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de mélange **TPA-H:PC₆₁BM** (35-40:65-60) avec différents pourcentages de PTAA : a) 0 %, b) 20 % du total donneur:accepteur.

Bien que le PTAA soit un polymère amorphe, celui-ci s'organise à l'échelle microscopique comme en attestent les images au microscope optique et à force atomique présentées sur la Figure 70. Cette organisation est visible au microscope optique avec ou sans PC₆₁BM dès 8 % de PTAA dans la couche active. Ces différents changements de morphologie pourraient expliquer la chute de J_{SC} avec l'ajout de polymère. Nous avons donc choisi de travailler avec des pourcentages de PTAA dans l'intervalle [0 ; 5 %] afin de voir si comme pour le polystyrène cela n'avait pas d'impact sur les performances photovoltaïques ou si au contraire cela permettait de les augmenter ou conduisait à une diminution des rendements de conversion photovoltaïque.

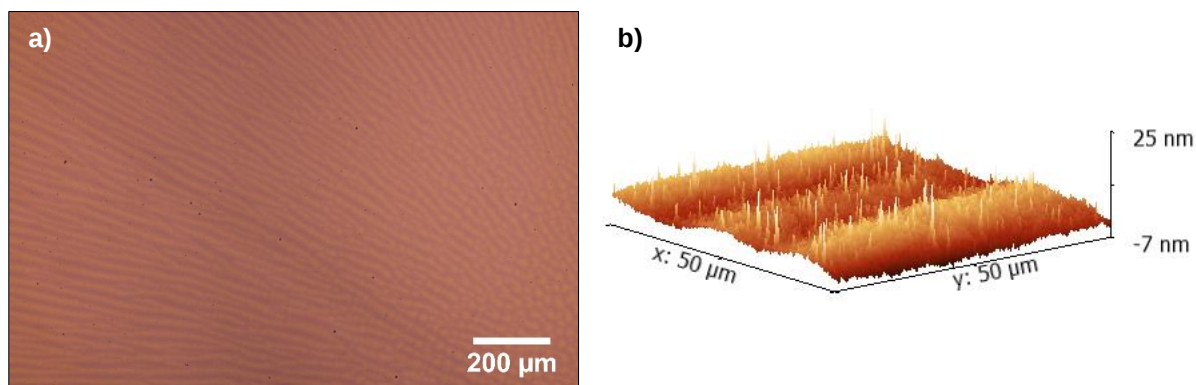


Figure 70. a) Image au microscope optique d'un film mince de **TPA-H:PTAA** ($\times 10$) b) Image AFM de **TPA-H:PC₆₁BM** avec 20 % de PTAA. Dans les deux cas la concentration en PTAA est la même.

Nous avons travaillé avec de l'o-xylène et avec une structure inverse ITO/ZnO¹/PEIE²/PTAA:**TPA-H**/PC₆₁BM/MoO₃/Ag. Cette architecture a été développée en parallèle d'autres travaux et est présentée plus en détails dans le Chapitre 6.

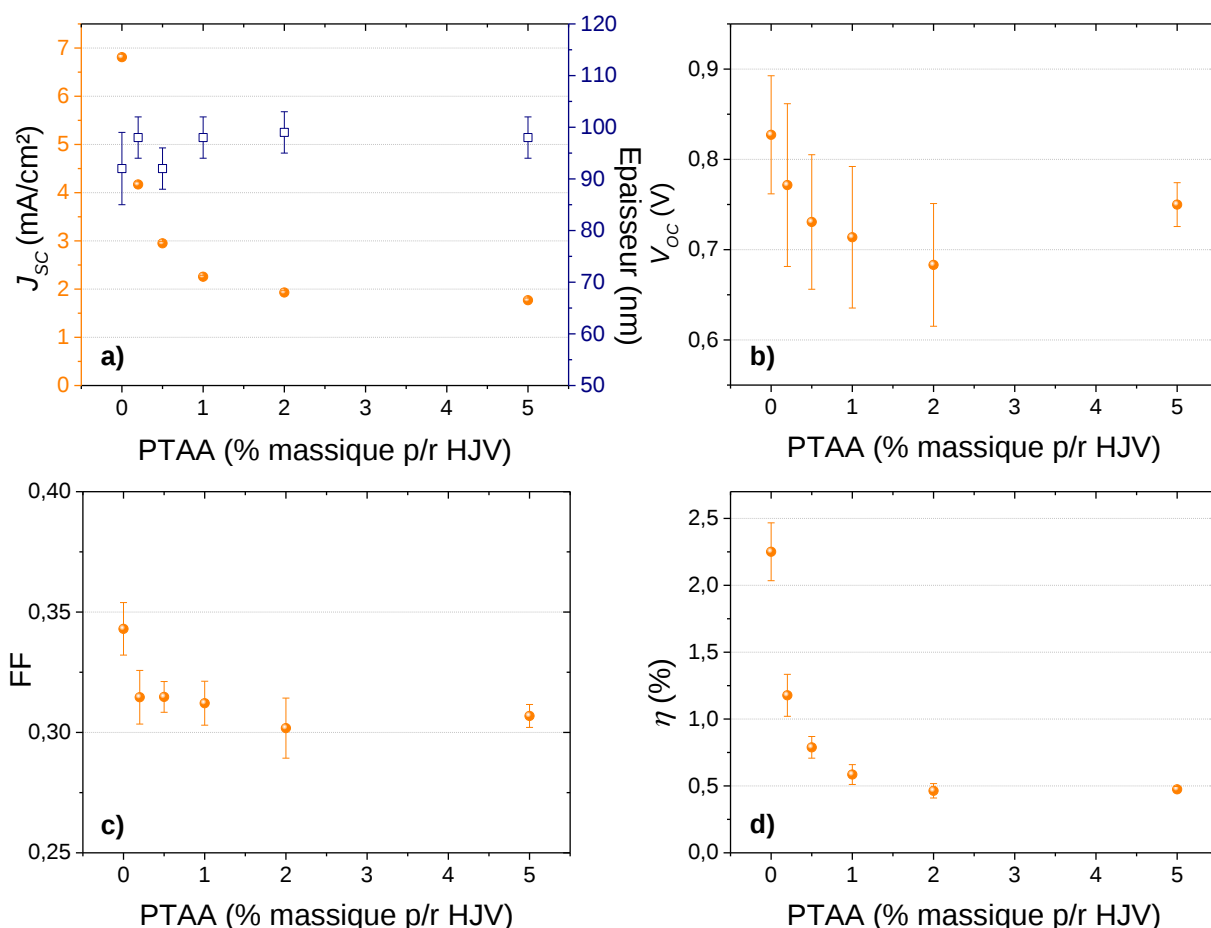


Figure 71. a) J_{sc} , b) V_{oc} c) FF et d) rendement de conversion photovoltaïques de cellules solaires à base de **TPA-H**:PC₆₁BM en fonction du pourcentage massique de PTAA par rapport à l'hétérojonction volumique (HJV) **TPA-H**:PC₆₁BM.

Les caractéristiques photovoltaïques obtenues sont présentées sur la Figure 71. La décroissance de J_{sc} avec l'ajout de PTAA est exponentielle. Dès 0,2 % de PTAA, le J_{sc} chute drastiquement de $6,8 \pm 0,1$ mA/cm² à $4,2 \pm 0,1$ mA/cm². Cette diminution n'est pas imputable à un changement d'épaisseur de la couche active, celle-ci reste entre 90 et 100 nm quel que soit le pourcentage de PTAA ajouté. Tout comme le J_{sc} , bien que dans une moindre mesure, le facteur de forme diminue avec l'ajout de PTAA. Le V_{oc} diminue également légèrement, en accord avec le niveau HOMO du PTAA supérieur à celui de **TPA-H**. Finalement, ceci conduit à une diminution du rendement de conversion photovoltaïque de $2,3 \pm 0,2$ % sans PTAA à $0,47 \pm 0,02$ % avec 5 % de PTAA.

¹ Oxyde de zinc.

² Polyéthylénimine éthoxylate.

Ainsi, l'ajout de PTAA est délétère pour les performances photovoltaïques à base de **TPA-H** et de PC₆₁BM. Contrairement au polystyrène, l'ajout d'une quantité même faible de PTAA entraîne une diminution importante du J_{SC} . Pour de faibles quantités de PTAA, cela pourrait venir des chemins de percolation du PTAA non efficaces qui conduiraient à la formation de pièges et à la recombinaison des charges. Un J_{SC} d'environ 2 mA/cm² a également été mesuré pour 20 % de PTAA (soit 50 % par rapport à **TPA-H**). L'ajout de polymère ne semble donc pas suffisant pour diminuer la quantité de pièges. Ainsi, ce dernier, que ce soit par sa qualité de semi-conducteur ou par sa structure chimique, semble détruire l'hétérojonction volumique formée par le **TPA-H** et le PC₆₁BM (Figure 69 et Figure 70). L'ajout du PTAA n'a pas été une solution efficace pour pallier la faible mobilité de **TPA-H**. D'autres mélanges ternaires plus conventionnels ont alors été testés.

4.3.3. Comparaison de deux mélanges ternaires donneur:donneur:accepteur

Du fait des résultats présentés précédemment, nous avons sélectionné deux matériaux donneurs afin de les intégrer à des mélanges ternaires avec **TPA-H:PC₆₁BM**. Notre premier objectif était l'étude du comportement du V_{OC} en fonction du polymère utilisé. Le second était l'augmentation du facteur de forme de nos cellules solaires ainsi que la diminution du courant de fuite.

Le premier polymère que nous avons choisi est le poly(3-hexylthiophène) (P3HT). Ce dernier présente des niveaux énergétiques compatibles avec ceux de **TPA-H** : sa HOMO est estimée à $-(5,1 - 4,7)$ eV et sa LUMO à $-(2,96 - 2,56)$ eV [163]. Sa structure ainsi que ses niveaux énergétiques sont présentés sur la Figure 72 a). Il s'agit d'un polymère bien connu et étudié dans la littérature, c'est pourquoi nous avons choisi de nous en servir de référence. Ses performances photovoltaïques en combinaison avec du PC₆₁BM sont de l'ordre de 3-5 % [21]. Nous avons choisi de l'ajouter à notre hétérojonction volumique **TPA-H:PC₆₁BM** (20 mg/mL, 40:60, chloroforme) à hauteur de 0 à 20 % en masse par rapport au total de donneur par palier de 5 %.

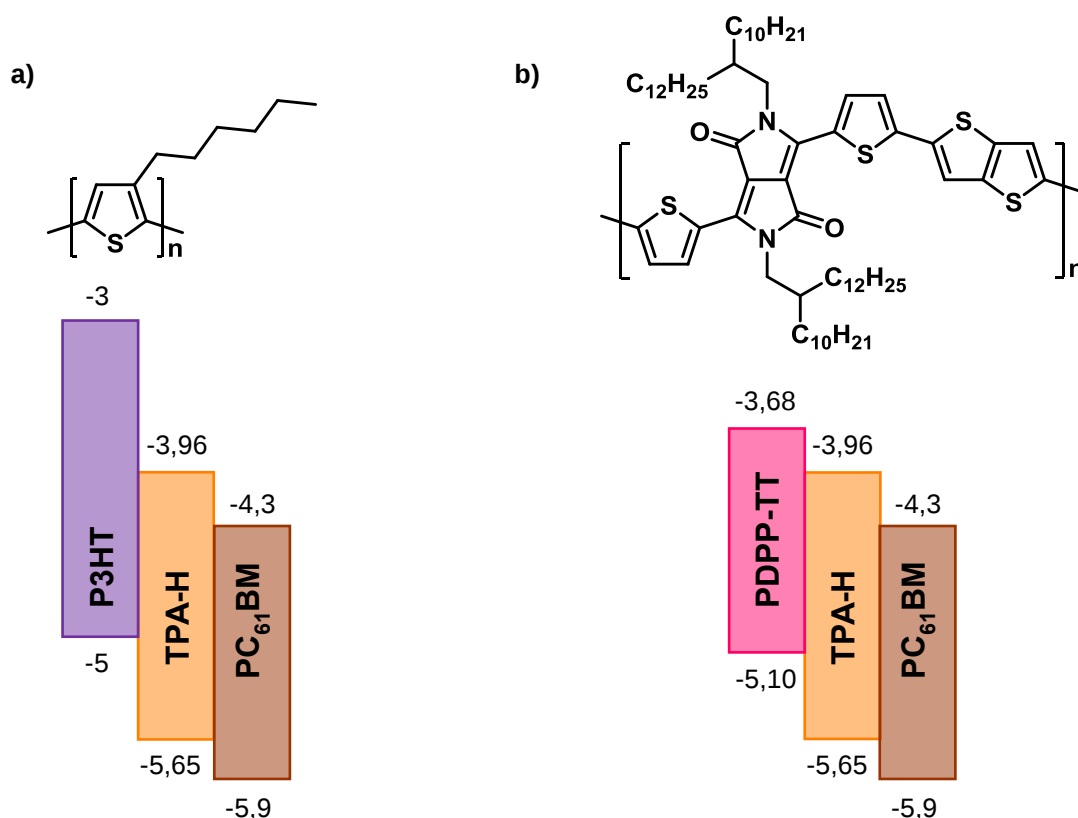


Figure 72. Structure et niveaux d'énergie en eV a) du P3HT b) du PDPP-TT.

Le second polymère que nous avons sélectionné est le PDPP-TT ou DT-PDPP2T-TT. Il s'agit d'un polymère avec des groupements dicétopyrrolopyrrole (DPP). Sa structure est présentée sur la Figure 72 b). Tout comme le P3HT, ce polymère présente des niveaux énergétiques qui sont adaptés à ceux de **TPA-H** : sa HOMO est de -5,10 eV et sa LUMO de -3,68 eV [164]. Son spectre d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'ondes, il présente un maximum pour 810-820 nm [164]. Par ailleurs, sa mobilité de trous est particulièrement élevée : $0,37 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [165]. W. Li *et al.* reportent des rendements de conversion photovoltaïque de l'ordre de 6 % [164]. Avec l'ajout de diphényléther (DPE) utilisé comme co-solvant, H. Choi *et al.* parviennent à augmenter les performances jusqu'à 9 % [165]. Nous avons repris les conditions optimales obtenues par H. Choi *et al.*, et avons préparé une solution de PDPP-TT:PC₆₁BM avec un ratio 25:75 dans de l'*o*-xylène avec 4 % de DPE. Des quantités fixées de **TPA-H** et de PC₆₁BM ont été pesées correspondant à nos conditions optimales, à savoir un ratio 40:60. Les mélanges ternaires ont été préparés à partir de ces poudres et des solutions de polymère et de PC₆₁BM, complétées si nécessaire avec de l'*o*-xylène. Ceci a permis d'obtenir le mélange suivant : **TPA-H**_(1-x):PDPP-TT_(x):PC₆₁BM_(1,5 + 3x), avec $x = [0 ; 0,2]$. La quantité de PDPP-TT varie donc de 0 à 20 % de la quantité totale de donneur, la quantité de **TPA-H** étant fixée afin de ne pas diminuer l'absorption et la contribution au photocourant à 600 nm. Les caractéristiques photovoltaïques en fonction de la quantité de polymère sont présentées sur la Figure 73.

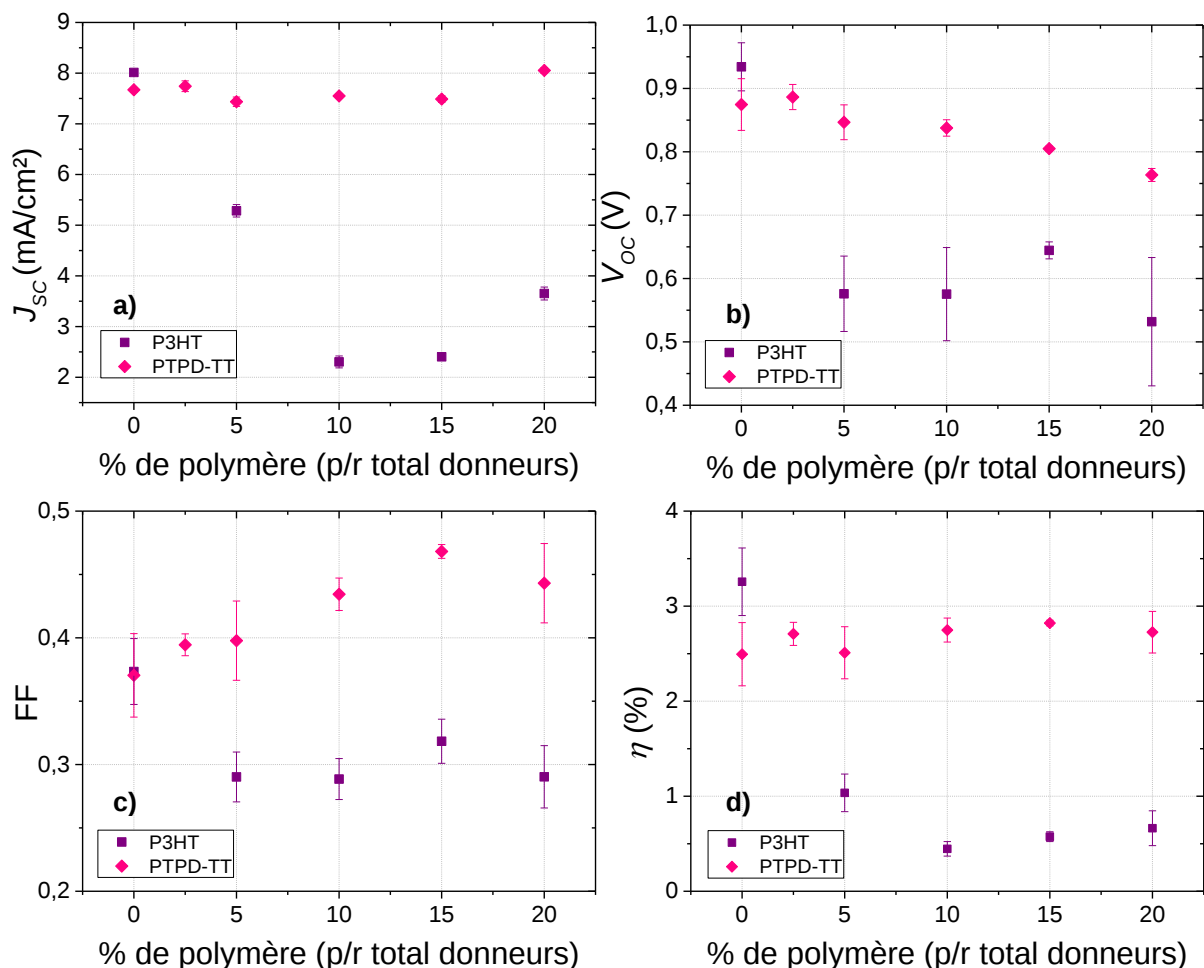


Figure 73. a) J_{sc} , b) V_{oc} , c) FF et d) rendement de conversion photovoltaïques de cellules solaires fabriquées à partir de mélange ternaire P3HT:**TPA-H**:PC₆₁BM ou PDPP-TT:**TPA-H**:PC₆₁BM en fonction du pourcentage massique de polymère par rapport à la masse totale de donneurs.

Nous pouvons remarquer que les deux mélanges ternaires ont un comportement très différent. Si nous nous intéressons au V_{oc} , nous observons pour le P3HT que dès l'ajout de 5 % de polymère, soit une concentration de 0,4 mg/mL, le V_{oc} chute de $0,93 \pm 0,04$ V à $0,58 \pm 0,06$ V. Il reste ensuite stable, autour de 0,6 V avec l'ajout supplémentaire de P3HT. Au contraire, le V_{oc} du mélange ternaire PDPP-TT:**TPA-H**:PC₆₁BM diminue proportionnellement à la quantité de polymère. Ainsi, dans le cas de mélange ternaire avec le P3HT, le V_{oc} des cellules solaires est limité par le V_{oc} du polymère qui est de l'ordre de 0,6 V [114]. Il y a transfert des trous en cascade juste qu'au niveau HOMO le moins profond. A l'inverse, dans le cas du PDPP-TT, celui-ci forme un alliage avec **TPA-H** [166] : le V_{oc} obtenu dépend de la quantité de polymère dans la couche active et se situe entre le V_{oc} de **TPA-H**:PC₆₁BM qui s'élève à environ 0,87 V et celui de PDPP-TT:PC₆₁BM qui est d'environ 0,67 V [164].

Concernant les autres paramètres photovoltaïques, avec l'utilisation du P3HT, leur évolution est similaire à celle du V_{oc} . Le facteur de forme diminue de $0,37 \pm 0,03$ à $0,29 \pm 0,02$ avec

l'ajout de 5 % de P3HT et reste autour de 0,3 avec l'ajout supplémentaire de polymère. Le J_{SC} quant à lui diminue de $8,01 \pm 0,05 \text{ mA/cm}^2$ à $5,28 \pm 0,12 \text{ mA/cm}^2$ pour 5 % de polymère et à $3,65 \pm 0,13 \text{ mA/cm}^2$ pour 20 % de P3HT bien que l'épaisseur de la couche active soit maintenue constante (80-90 nm). Les valeurs inférieures à $2,5 \text{ mA/cm}^2$ obtenues pour 10 et 15 % de polymère pourraient en parti être expliquées par une épaisseur de la couche active un peu plus élevée, augmentant les recombinaisons. Le recuit à 140°C pendant dix minutes de la couche active avant le dépôt des électrodes n'a pas permis d'améliorer ce J_{SC} ni les autres paramètres photovoltaïques.

Dans le cas du PDPP-TT, le J_{SC} reste constant entre 7,5 et 8 mA/cm^2 . Afin d'obtenir ce résultat, l'épaisseur de la couche active a été maintenue constante à environ 70 nm en faisant varier la vitesse de rotation de la tournette de 800 à 6000 tr/min. Une légère augmentation de l'épaisseur peut cependant être notée pour 20 % de polymère du fait de la très forte viscosité de ce dernier. La contribution de **TPA-H** au photocourant reste constante avec une valeur d'EQE de 50 %. La contribution du polymère est quant à elle très faible, il faut attendre 20 % de ce dernier pour observer une EQE inférieure à 5 % entre 800 et 900 nm. Il est intéressant de noter que l'ajout de PDPP-TT entraîne une amélioration significative du facteur de forme. Le maximum est obtenu pour 15 % de PDPP-TT et atteint $0,47 \pm 0,01$, soit une augmentation de plus de 25 % comparativement aux cellules solaires fabriquées à partir du mélange binaire **TPA-H:PC₆₁BM**. Autre résultat intéressant que nous pouvons voir sur les Figure 74 a) et b), l'ajout de PDPP-TT permet de diminuer les courants de fuite dans nos cellules solaires.

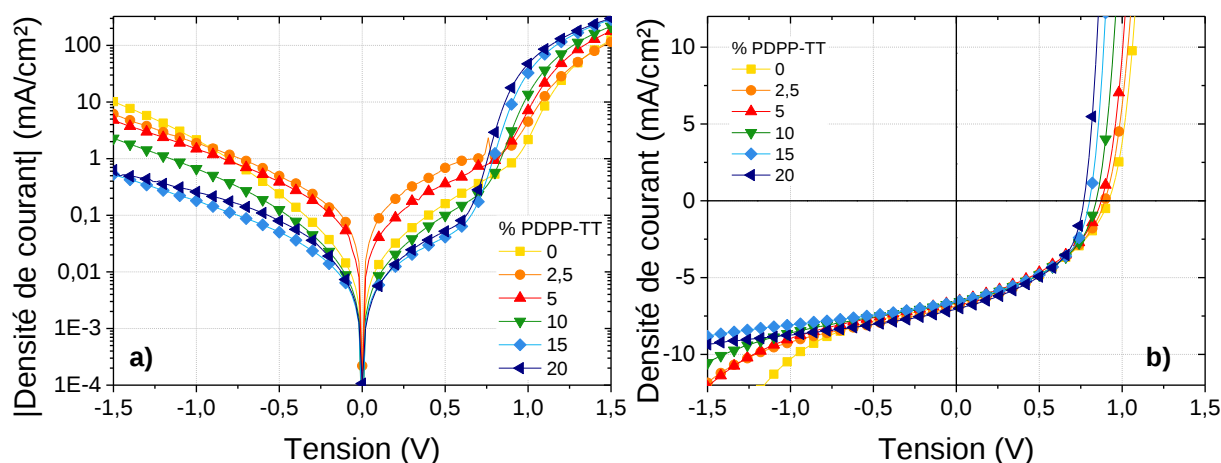


Figure 74. Courbes JV dans le noir a) et sous illumination b) de cellules solaires fabriquées à partir du mélange ternaire PDPP-TT:**TPA-H**:PC₆₁BM.

Finalement, le gain de facteur de forme avec l'ajout de PDPP-TT compense la diminution du V_{OC} . Les rendements de conversion photovoltaïque sont de l'ordre de 2,5-2,8 % quel que soit la quantité de PDPP-TT dans la couche active. Ce travail reste prometteur et montre qu'une amélioration du facteur de forme est possible. Différentes optimisations seraient envisageables

pour augmenter le courant. Une augmentation de l'épaisseur serait ainsi envisageable maintenant que le facteur de forme est augmenté. D'autres études morphologiques pourraient être faites afin de trouver les conditions de séchage optimales de la couche active. Enfin, ce résultat est encourageant pour la poursuite des études sur les mélanges ternaires. Notamment sur le travail avec un polymère présentant une mobilité des trous similaire au PDPP-TT mais ayant un niveau HOMO plus profond. Ceci dans le but de limiter la perte de V_{OC} par comparaison au mélange binaire.

5. Conclusion

La synthèse très simple de **TPA-H** en fait un semi-conducteur très prometteur. Ses propriétés optoélectroniques avec un niveau HOMO de -5,65 eV et un niveau LUMO de -3,96 eV ainsi qu'un maximum d'absorption à 600 nm en font un dérivé curcuminoïde très intéressant pour le photovoltaïque organique. En combinaison avec le PC₆₁BM, il est remarquable que les performances photovoltaïques prometteuses soient obtenues d'une part pour une large gamme de solvants, d'autre part sur une large gamme de ratios donneur:accepteur. Finalement les performances maximales s'élèvent à 4,14 % avec les paramètres photovoltaïques suivants : $J_{SC} = 9,85 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 1,01 \text{ V}$, $FF = 0,42$. Néanmoins, un paramètre clef limite ces résultats. Il s'agit de la faible mobilité des trous dans **TPA-H**. Cette dernière est de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle limite ainsi l'épaisseur de la couche active à 70-90 nm. Ceci, combiné à la présence parfois observée de points de démouillage et d'agrégats induit un courant de fuite élevé qui a des répercussions sur la résistance parallèle et donc sur le facteur de forme ainsi que sur le V_{OC} des cellules solaires.

Pour améliorer les propriétés filmogènes de nos couches actives, nous avons travaillé avec des accepteurs polymériques ou introduit des polymères dans la couche active. Si les courants de fuite ont parfois pu être réduits par ces méthodes, aucune des solutions testées n'a permis d'atteindre les performances observées avec notre référence qui est le PC₆₁BM.

Du fait de la faible mobilité des trous, le facteur de forme est directement impacté. Dans le but de répondre à cette problématique, nous avons essayé d'améliorer l'empilement de **TPA-H** en ajoutant un agent nucléant ou en modifiant la structure du dérivé curcuminoïde. Nous avons également tenté d'ajouter un matériau transporteur de trous à la couche active. Ces solutions se sont révélées infructueuses. Finalement, c'est l'ajout d'un autre donneur, le PDPP-TT présentant une forte mobilité des trous, au mélange binaire **TPA-H:PC₆₁BM** qui a permis l'amélioration du facteur de forme, au détriment du V_{OC} . Ces résultats montrent l'importance de la mobilité des charges, des niveaux énergétiques des matériaux constituant la couche active mais également celle de leur compatibilité chimique et structurale afin d'atteindre une morphologie de l'hétérojonction volumique optimale. A ce niveau-là, **TPA-H** et PC₆₁BM semblent former un mélange très intime. L'affinité des groupements TPAs avec le PC₆₁BM

pourrait expliquer les résultats prometteurs obtenus avec une large gamme de conditions de dépôt.

CHAPITRE 5. Etude des phénomènes physiques dans les cellules solaires fabriquées à partir de TPA-H

1. Etude des recombinaisons.....	107
2. Etude des espèces transitoires.....	110
3. Longueur de diffusion des excitons	116
4. Conclusion et perspectives.....	118

TPA-H est un des dérivés curcuminoïdes étudiés dans cette thèse dont les performances photovoltaïques sont les meilleures. En parallèle de notre travail pour améliorer les performances des cellules solaires fabriquées à partir de ce semi-conducteur, nous avons étudié les phénomènes physiques dans ces composants afin de comprendre les caractéristiques photovoltaïques obtenues. Nous avons, d'une part, effectué des mesures de densité de courant de court-circuit (J_{SC}) en fonction de l'intensité lumineuse incidente afin d'étudier les recombinaisons dans nos couches actives. Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie d'absorption des espèces transitoires pour d'obtenir plus d'informations sur ces dernières et de déterminer la longueur de diffusion des excitons dans nos cellules solaires à base de **TPA-H:PC₆₁BM**.

6. Etude des recombinaisons

6.1. Rappel des différents types de recombinaison dans une cellule solaire

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que deux principaux types de recombinaisons peuvent avoir lieu dans les cellules solaires organiques : les recombinaisons d'ordre 1 et celles d'ordre 2 ou bimoléculaires. Un troisième type de recombinaison existe mais son importance est moindre dans le domaine du photovoltaïque organique. Il s'agit des recombinaisons Auger. Ces différents types de recombinaisons sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau 9. Les différents types de recombinaisons dans les cellules solaires organiques.

Recombinaisons d'ordre 1	Recombinaisons d'ordre 2 (bimoléculaires)	Recombinaisons d'ordre 3
<u>Géminées</u> [100]: <i>Recombinaison d'un électron et d'un trou liés</i>	<u>Langevin</u> [103], [104]: <i>Recombinaison d'un trou et d'un électron libres à une interface donneur:accepteur</i>	<u>Auger</u>
<u>Shockley-Read-Hall</u> [101], [102]: <i>Recombinaison assistée par piège</i>		

Plusieurs techniques permettent l'étude de ces recombinaisons dans les cellules solaires organiques. Nous avons utilisé l'une d'entre elles que nous présentons dans le paragraphe suivant. Comprendre l'origine de ces recombinaisons est important car elles limitent le J_{SC} , le facteur de forme ainsi que le V_{OC} [167]. En savoir plus sur ces dernières pourrait ainsi apporter une réponse même partielle aux différences de V_{OC} observées avec **TPA-H** en fonction du solvant utilisé.

6.2. Etude du J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse

Le J_{SC} d'une cellule solaire varie en fonction de l'intensité lumineuse incidente I_{inc} , exprimée en W/m^2 suivant une fonction puissance [168] :

$$J_{SC} \propto I_{inc}^{\alpha} \quad (8)$$

Avec $\alpha \in [0,5 ; 1]$. Une valeur de un pour α représente un cas idéal. Plus α diminue pour se rapprocher de 0,5, plus cela signifie que les recombinaisons bimoléculaires sont prédominantes dans la couche active [169]–[172]. Ainsi, α peut être obtenu simplement par régression linéaire en traçant $\log(J_{SC})=f(\log(I_{inc}))$.

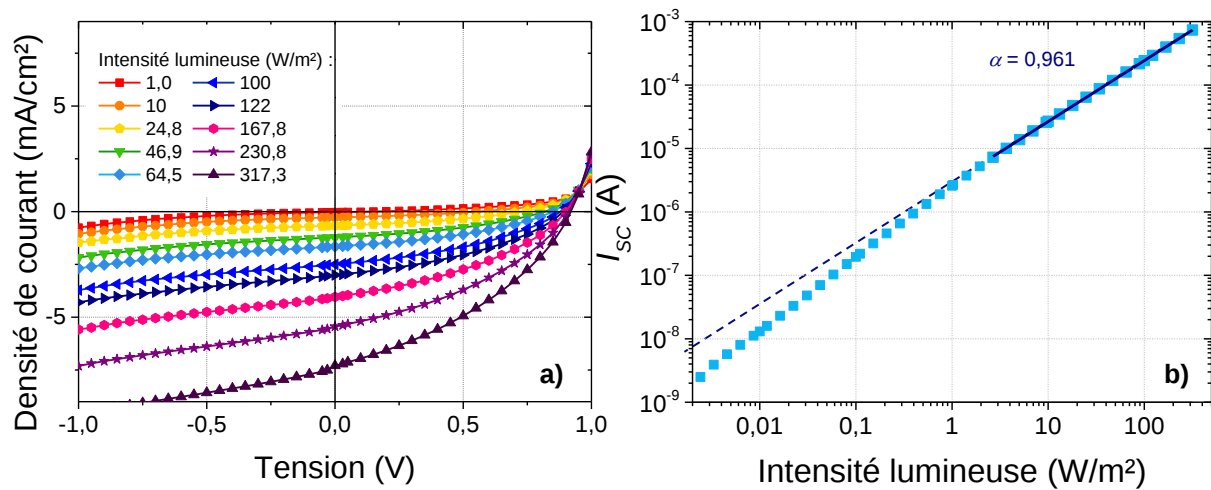


Figure 75. a) Courbes JV et b) I_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse incidente en échelle logarithmique ($\lambda = 528$ nm) d'une cellule solaire à base de **TPA-H**:PC₆₁BM dont la couche active a été formulée avec du chloroforme.

Nous avons étudié le J_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse de cellules solaires fabriquées suivant différentes conditions. Le ratio **TPA-H**:PC₆₁BM a été gardé constant à 35:65. Le solvant utilisé pour la formulation a varié : chloroforme, chlorobenzène et *o*-dichlorobenzène. Enfin, des cellules solaires à base de *p*-DTS(FBTTh₂)₂:PC₆₁BM ont été fabriquées afin de servir de référence. Un exemple de courbe du courant de court-circuit (I_{SC}) en fonction de l'intensité lumineuse avec les courbes JV correspondantes sont montrés sur la Figure 75. Bien que les mesures soient faites sur une large plage d'intensités lumineuses, la régression linéaire n'est faite en moyenne sur l'intervalle [1, 300] W/m^2 . En dessous de cette intensité lumineuse, I_{SC} s'éloigne de la linéarité avec une pente de l'ordre de 1,1.

Les valeurs d' α de cellules solaires fabriquées selon différentes conditions ont été mesurées et sont présentées dans le Tableau 10. A titre de comparaison, les V_{OC} des cellules solaires correspondantes sont indiquées dans ce tableau. A noter que pour certains composants, une

tension élevée, jusqu'à -6 V, a été appliquée afin de griller tous les points de court-circuit. Si cette opération n'a pas permis d'augmenter le facteur de forme, le V_{OC} a été amélioré, notamment pour les cellules solaires fabriquées à partir d'*o*-dichlorobenzène.

Tableau 10. V_{OC} et coefficient α de cellules solaires fabriquées selon différentes conditions. Moyennes respectivement sur 3, 6, 5 et 5 cellules solaires.

Molécule	Solvant	V_{OC}	α
p-DTS(FBTTh₂)₂	Chlorobenzène (0,4 % DIO)	0,73 ± 0,01	0,93 ± 0,01
TPA-H	Chloroforme	0,88 ± 0,06	0,956 ± 0,004
TPA-H	Chlorobenzène	0,66 ± 0,12	0,957 ± 0,004
TPA-H	<i>o</i> -Dichlorobenzène	0,79 ± 0,21	0,953 ± 0,002

Concernant le *p*-DTS(FBTTh₂)₂, Kyaw *et al.* trouvent une valeur d' α comprise entre 0,906 et 0,984 avec une moyenne de 0,945. Ces valeurs sont en accord avec celles présentées ici. Kyaw *et al.* attribuent ce résultat à une faible recombinaison bimoléculaire [173]. Dans le cas de **TPA-H**, cette valeur d' α est supérieure, de l'ordre de 0,95-0,96. Ainsi, les recombinaisons bimoléculaires semblent être réduites avec le dérivé curcuminoïde comparativement à ce qui est obtenu avec le *p*-DTS(FBTTh₂)₂. Néanmoins, aucune différence notable n'est observée suivant le solvant utilisé pour le dépôt de la couche active. Les résultats obtenus semblent donc indiquer de faibles recombinaisons bimoléculaires indépendamment du solvant. Cette conclusion serait cependant en contradiction avec les morphologies et les tailles de domaines différents observés en fonction du solvant utilisé lors du dépôt (Chapitre 4.2). Le résultat selon lequel la forte valeur d' α mesurée avec **TPA-H** ne serait qu'imputable aux faibles recombinaisons bimoléculaires est à nuancer. En effet, dans la littérature, un éloignement de la valeur unitaire d' α peut être dû à la charge d'espace créée dans la couche active [174].

La mesure d' I_{SC} en fonction de l'intensité lumineuse ne permet pas d'apporter d'élément de réponse concernant la différence de V_{OC} observée en fonction du solvant utilisé. D'autres mesures seraient envisageables telles que l'étude du V_{OC} en fonction de l'intensité lumineuse. Dans des conditions de circuit ouvert, le courant est nul. Toutes les charges générées par la lumière incidente se recombinent dans la cellule solaire. De ce fait, l'étude du V_{OC} en fonction de l'intensité lumineuse est particulièrement sensible aux mécanismes de recombinaisons. Nos premières mesures avec le *p*-DTS(FBTTh₂)₂ se sont révélées très dépendantes des courants de fuite et donc peu répétables. L'impact du courant de fuite des cellules solaires sur ces mesures a également été observé par C. Proctor et T-Q Nguyen [175]. Cette méthode d'analyse a donc été laissée de côté.

7. Etude des espèces transitoires

7.1. Définitions

Les espèces transitoires sont les espèces de faible durée de vie. Dans notre étude, il s'agit des excitons **TPA-H*** et **PC₆₁BM***, de la paire liée **TPA-H⁺/PC₆₁BM⁻** et des polarons **TPA-H⁺** et **PC₆₁BM⁻** seuls.

Ces espèces transitoires ont été étudiées par spectroscopie d'absorption des espèces transitoires (SAT). Ces mesures ont été effectuées lors d'un séjour au Research Center for Advanced Science and Technology (RCAST) à l'Université de Tokyo. Comme expliqué dans le Chapitre 2, le signal mesuré est une différence d'absorption entre le signal de l'échantillon excité et celui de l'échantillon non excité :

$$\Delta A = A_{Exc} - A_{NonExc} \quad (9)$$

Plusieurs signatures sont alors observables. Tout d'abord, le signal mesuré peut être négatif : $\Delta A < 0$. Plusieurs cas sont possibles. Dans le premier, il peut s'agir de la bande de décoloration. En effet, étant donné que la molécule est excitée, ses électrons peuplent majoritairement l'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO), rendant impossible l'absorption. On a donc $A_{Exc} < A_{NonExc}$. Dans un second cas, il peut s'agir d'une émission stimulée de fluorescence. Après excitation de l'échantillon par le faisceau pompe, la lumière blanche envoyée sur ce dernier pour l'analyse va entraîner l'émission d'un photon lorsque la molécule va retourner à l'état fondamental sous l'effet de celle-ci. Le photon émis par la molécule a la même direction que le photon incident. Ainsi, l'émission stimulée résulte en une augmentation de l'intensité lumineuse atteignant le détecteur et donc à $\Delta A < 0$. Ensuite, le signal observé peut être positif : le spectre d'absorption photo-induit présente une signature caractéristique des espèces transitoires [176].

7.2. Etude de TPA-H seul

Nous avons étudié les espèces transitoires dans des films de **TPA-H** seul. Ces résultats nous ont ensuite servis de référence pour travailler sur des hétérojonctions volumiques.

7.2.1. Analyse qualitative

Les spectres d'absorption obtenus sont présentés sur la Figure 76. Plusieurs pics caractéristiques de plusieurs espèces transitoires y sont visibles.

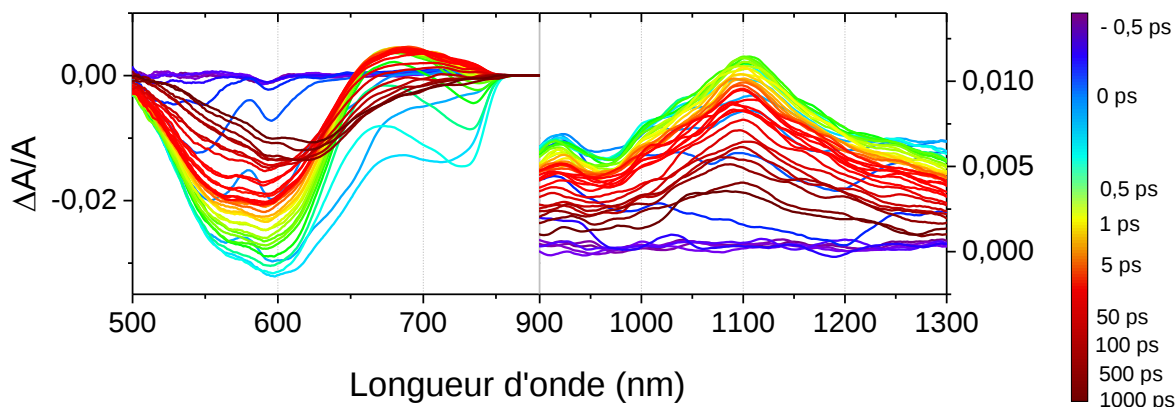


Figure 76. Spectres d'absorption de **TPA-H** en fonction du temps et après excitation à 600 nm.

Le premier est un pic à 600 nm avec un épaulement à 560-570 nm. Ce pic correspond à la décoloration de la bande d'absorption ou *ground state bleaching* en anglais. En effet, à $t = 0$, il est similaire au spectre d'absorption mesuré en stationnaire et rappelé sur la Figure 77.

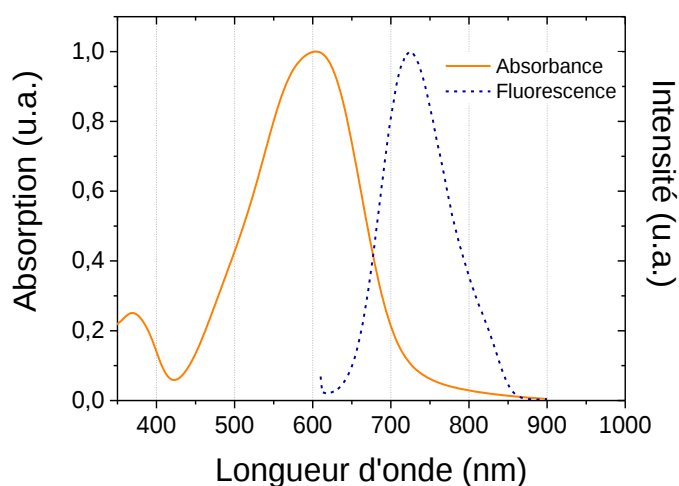


Figure 77. Spectres d'absorption et de fluorescence ($\lambda_{exc.} = 590$ nm) normalisés par leur valeur maximale respective.

Le second pic, de signature également négative, se situe entre 700 et 800 nm. Il s'agit d'un spectre d'émission induit, en atteste le spectre de fluorescence mesuré en stationnaire (Figure 77). En moins de 0,5 ps, ce signal disparaît au profit de l'apparition d'un signal positif. Le signal étant très faible, il pourrait s'agir du polaron **TPA-H⁺** créé du fait de la présence d'impuretés dans la couche active.

Nous remarquons également l'apparition de deux nouvelles contributions suite à l'excitation laser, l'une à 950 nm, la seconde à 1100 nm avec deux épaulements à 1000 et 1035 nm. L'intensité de la contribution à 1100 nm est maximale après 0,4 ps. Ces signaux photo-induits

pourraient correspondre à une transition excitonique $S_1 \rightarrow S_n$ et donc à la signature de l'exciton singulet **TPA-H*** dans le dérivé curcuminoïde seul.

7.2.2. Analyse quantitative

L'intensité des pics à 600, 700 et 1100 nm diminue selon deux exponentielles décroissantes suivant la formule ci-dessous :

$$\Delta A = A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) + y_0 \quad (10)$$

La Figure 78 expose la décroissance à environ 600, 700 et 1100 nm de la différence d'absorption ΔA en fonction du temps.

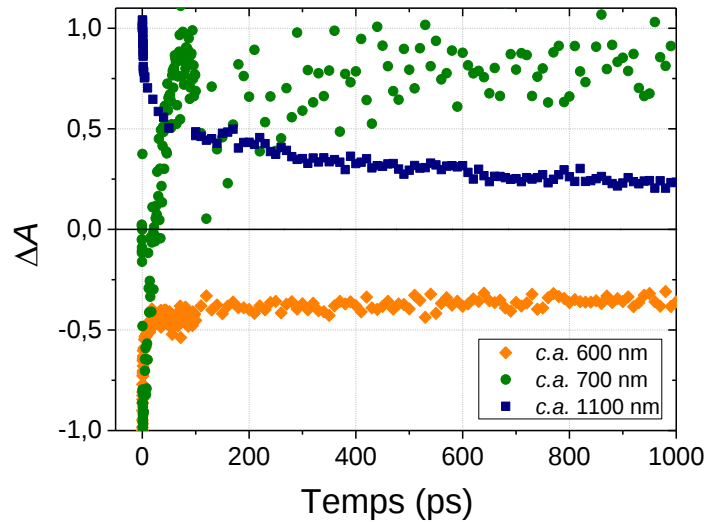


Figure 78. Décroissance de l'intensité du signal de ΔA en fonction du temps et pour différentes longueurs d'onde.

Si nous excluons le pic à 700 nm qui a une faible durée de vie, 20-30 ps, il est notable que les pics relatifs à la décoloration d'absorption ou à l'exciton **TPA-H*** présentent à 1 ns un signal résiduel de respectivement 20-34 % et d'environ 36 %. Ainsi, la gamme temporelle d'étude permise par l'appareil que nous avons utilisé n'est pas suffisante et ne permet pas de statuer sur la présence d'états triplets dont la durée de vie est de l'ordre de la microseconde. Par ailleurs, il n'est pas possible de remonter à la durée de vie des excitons et de manière plus large des espèces transitoires dans **TPA-H** seul. Pour cela, une mesure au moins à l'échelle de la nanoseconde serait nécessaire. Toutefois, certaines informations intéressantes peuvent déjà être obtenues lorsque ces résultats sont comparés à ceux de films constitués d'une hétérojonction volumique constituée de **TPA-H** et de PC₆₁BM.

7.3. Impact du ratio TPA-H:PC₆₁BM

Nous avons étudié l'impact du ratio **TPA-H**:PC₆₁BM sur les spectres d'absorptions des espèces transitoires ainsi que sur les cinétiques de décroissance des durées de vie des espèces transitoires. Pour cela, nous avons travaillé avec le ratio optimal pour les cellules solaires : 40:60. Nous avons aussi étudié deux ratios extrêmes : 15:85 et 85:15. La concentration totale donneur:accepteur a été maintenue constante à 20 mg/mL.

7.3.1. Analyse qualitative

Les spectres d'absorption de **TPA-H**:PC₆₁BM en fonction du temps pour différents ratios donneur:accepteur sont présentés sur la Figure 79. Nous retrouvons pour chaque ratio un pic d'intensité négative autour de 600 nm correspondant à la décoloration de l'absorption. Ce dernier présente une intensité proportionnelle à la quantité de **TPA-H** dans la couche active. Cette quantité est variable suivant le ratio donneur:accepteur. De ce fait, et pour faciliter leur comparaison, tous les spectres ont été normalisés par leur maximum d'absorption. Autre point remarquable, aucune émission de fluorescence stimulée n'est observée à partir de 40 % de **TPA-H**. Or, cette contribution se situe au même niveau que celle d'une espèce transitoire. Ainsi, cette disparition pourrait être due à un phénomène de convolution.

Concernant cette espèce transitoire à 700 nm, nous observons que son intensité relative par comparaison avec celle de la décoloration de l'absorption à 600 nm, qui sert de référence, augmente avec l'ajout de PC₆₁BM. Ceci confirme l'attribution de ce pic au polaron **TPA-H**⁺.

Pour le signal photo-induit nous observons l'apparition d'un épaulement à 1000 nm dès 15 % de PC₆₁BM. Pour 60 % de PC₆₁BM, le pic initialement à 1100 nm pour la référence sans accepteur se décale à 1035 nm. Ceci pourrait être dû à un changement de morphologie et d'organisation de la couche active. Par ailleurs, l'intensité relative de ce dernier augmente avec l'ajout de PC₆₁BM laissant suggérer que l'accepteur participe également à l'absorption aux environs de 1000-1050 nm. Ceci est en accord avec les résultats de S. Ito et H. Okhita qui ont mis en évidence une absorption du polaron PC₆₁BM⁻ aux environs de 1000-1050 nm [177]. Cette signature de l'anion du PC₆₁BM a été également observée par P. Roy *et al.* aux mêmes longueurs d'ondes [178].

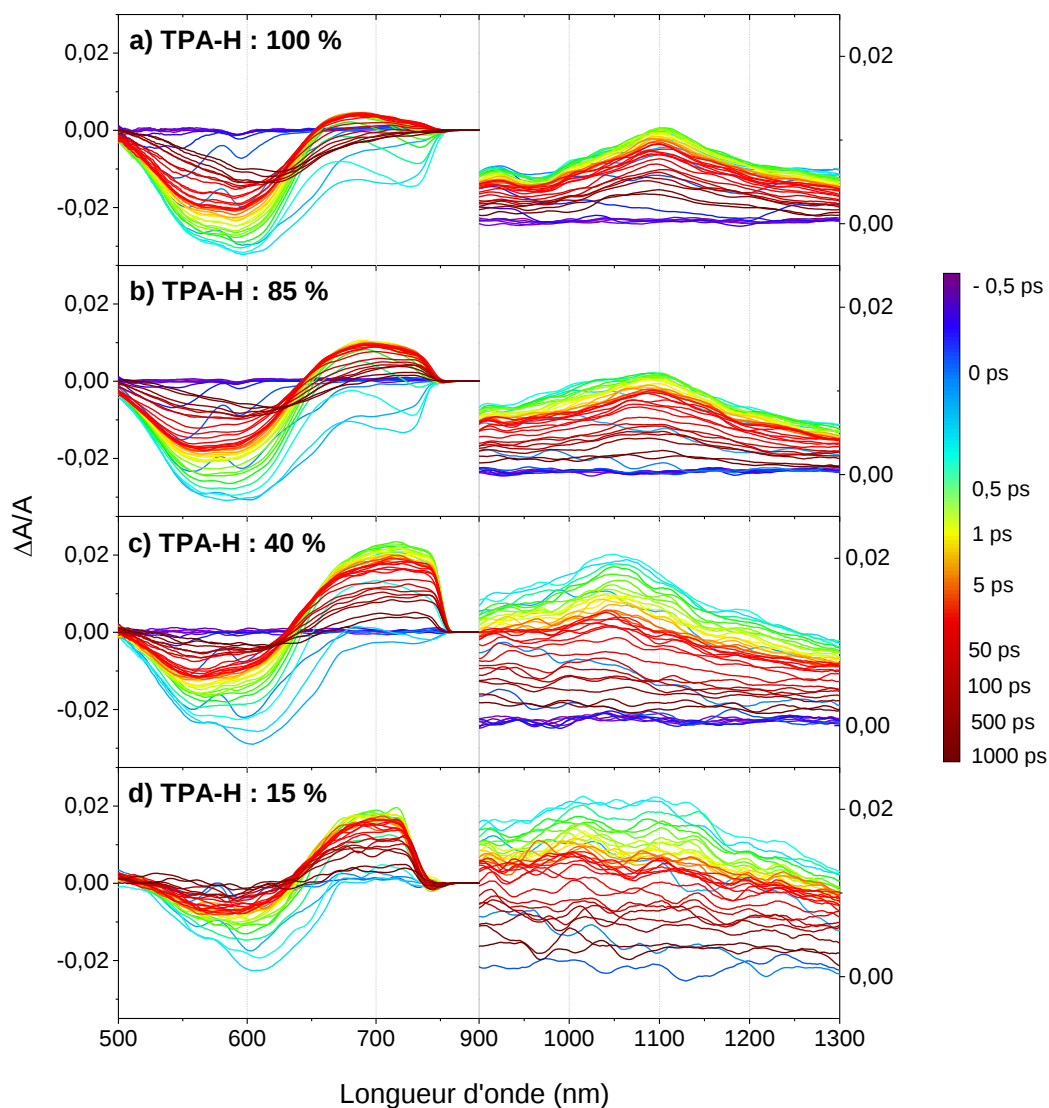


Figure 79. Spectres d'absorption de **TPA-H**:PC₆₁BM en fonction du temps et après excitation à 600 nm pour différents ratios donneur:accepteur : a) 100:0, b) 85:15, c) 40:60, d) 15:85.

7.3.2. Analyse quantitative

Tout comme dans le cas de **TPA-H** seul, il est possible de modéliser la décroissance du signal des différents pics significatifs à l'aide de deux exponentielles décroissantes. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau 11. Constantes de temps de la décroissance bi-exponentielle du signal $|\Delta A/A|$ à environ 600 nm correspondant à la décoloration de l'absorption.

% TPA-H	Constantes de temps (ps)		A ₁	A ₂	Signal résiduel (y ₀)
100	t ₁ = 1-3	t ₂ = 50-200	0,49	0,14	36 %
85	t ₁ = 0,7-4	t ₂ = 15-100	0,40-0,50	0,23-0,30	25 %
40	t ₁ = 0,5-4	t ₂ = 17-48	0,50	0,19-0,22	17-26 %
15	t ₁ = 0,3 – 0,5	t ₂ = 25	0,64	0,18-0,24	10-16 %

A 600 nm, avec l'ajout de PC₆₁BM, nous observons une diminution très rapide de t₂ qui est la plus grande constante de temps de la régression multi-exponentielle, ainsi qu'une diminution du signal résiduel. Le retour à l'état fondamental S₀ semble plus rapide en présence de PC₆₁BM, ce qui est contre-intuitif. Une hypothèse serait que dans le cas de 100 % de **TPA-H**, le processus de repeuplement de S₀ est dû à la désactivation directe du S₁ et l'émission de fluorescence, mais aussi à l'annihilation singulet-singulet. Lorsque le PC₆₁BM est présent, la probabilité de rencontre des excitons est plus faible et donc le processus d'annihilation réduit. Le repeuplement du S₀ se fait alors dans ce cas-là par recombinaisons bimoléculaires entre **TPA-H**⁺ et PCBM⁻. Ce phénomène serait donc plus rapide que le retour à l'état fondamental par annihilation singulet-singulet. Cependant, il faut souligner la grande dispersion des mesures et donc de la régression multi-exponentielle qui en découle. Ceci est particulièrement visible sur les valeurs d'A₂ et de t₂ et rend l'interprétation des résultats délicate. Des expériences complémentaires sont donc à réaliser afin de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

Tableau 12. Constantes de temps de la décroissance bi-exponentielle du signal $|\Delta A/A|$ à environ 700 nm correspondant au polaron **TPA-H**⁺.

% TPA-H	Constantes de temps (ps)		A ₁	A ₂	Signal résiduel (y ₀)
100	t ₁ = 14	/	1,09	/	< 0
85	t ₁ = 20-25	t ₂ = 180-700	0,69	0,17-0,26	0-11 %
40	t ₁ = 2-9	t ₂ = 70 – 180	0,34-0,44	0,29-0,45	18 %
15	t ₁ = 3	t ₂ = 120	0,23	0,44	20 %

En ce qui concerne **TPA-H**⁺, nous observons une augmentation du signal résiduel avec l'ajout de PC₆₁BM et une diminution du ratio A₁/A₂. Globalement les constantes de temps t₁ et t₂ diminuent avec la proportion de PC₆₁BM. Dans le cas de **TPA-H** seul, les cations formés sont peu nombreux et leur recombinaison, par piège, rapide. A l'opposé, dans le cas d'une forte

concentration en PC₆₁BM (60-85%), l'introduction d'une seconde constante de temps, t_2 , se traduit par un ralentissement de la décroissance de **TPA-H**⁺. Par ailleurs, les deux constantes de temps sont similaires pour 60 et 85 % d'accepteur ce qui semble indiquer que dès 60 % de PC₆₁BM, le mélange est suffisamment intime pour permettre une recombinaison bimoléculaire efficace.

Tableau 13. Constantes de temps de la décroissance bi-exponentielle du signal $|\Delta A/A|$ à environ 1100 nm correspondant à l'exciton **TPA-H**^{*}.

% TPA-H	Constantes de temps (ps)		A ₁	A ₂	Signal résiduel (y ₀)
100	t ₁ = 1,5	t ₂ = 60	0,31	0,38	34 %
85	t ₁ = 2,3	t ₂ = 70	0,38	0,39	20 %
40	t ₁ = 1-3	t ₂ = 40-80	0,43-0,54	0,29-0,41	18 %
15	t ₁ = 0,9	t ₂ = 57	0,43	0,44	16 %

Entre 1000 et 1100 nm, peu de changement des constantes de temps peuvent être observés. Néanmoins, le signal résiduel (y₀) diminue avec l'ajout de PC₆₁BM. Ces résultats indiquent que l'exciton disparaît plus rapidement en présence du matériau accepteur. Ils confirment le transfert électronique efficace entre **TPA-H** et le PC₆₁BM, en accord avec l'extinction de fluorescence observée.

8. Longueur de diffusion des excitons

Etant donné la limitation imposée par le spectromètre d'absorption des espèces transitoires, nous avons étudié la longueur de diffusion des excitons à l'aide d'une autre technique. Pour cela, nous avons mesuré l'extinction de fluorescence de couches de **TPA-H** de différentes épaisseurs recouvertes d'une couche de C₆₀ d'épaisseur fixée à 20 nm. Afin de tenir compte des différences d'absorption, pour chaque épaisseur, une première mesure de fluorescence a été faite sur une couche de **TPA-H** seule, suivi d'une mesure sur la structure bicouche **TPA-H**:C₆₀. Pour chaque épaisseur de **TPA-H** données, les spectres d'absorption ont été mesurés et se sont révélés identiques. Pour pouvoir utiliser cette technique simple, O. Mikhnenko, P. Blom et T-Q Nguyen recommandent de travailler avec une surface amorphe peu rugueuse [179]. Ceci est le cas avec **TPA-H** comme cela peut être visible sur les images AFM présentées au Chapitre 4.

Pour la détermination de la longueur de diffusion des excitons, nous avons utilisés le modèle présenté par P. Peumans, A. Yakimov et S. R. Forrest [180]. Soient *PL1* la fluorescence de la

structure bicouche et $PL2$ la fluorescence de **TPA-H** seul, L_D la longueur de diffusion des excitons et x l'épaisseur de la couche de **TPA-H**, nous avons :

$$\frac{PL1}{PL2} = \frac{L_D}{x} \tanh\left(\frac{x}{L_D}\right) \quad (11)$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 80. La régression non linéaire a été effectuée avec le logiciel OriginLab 9.

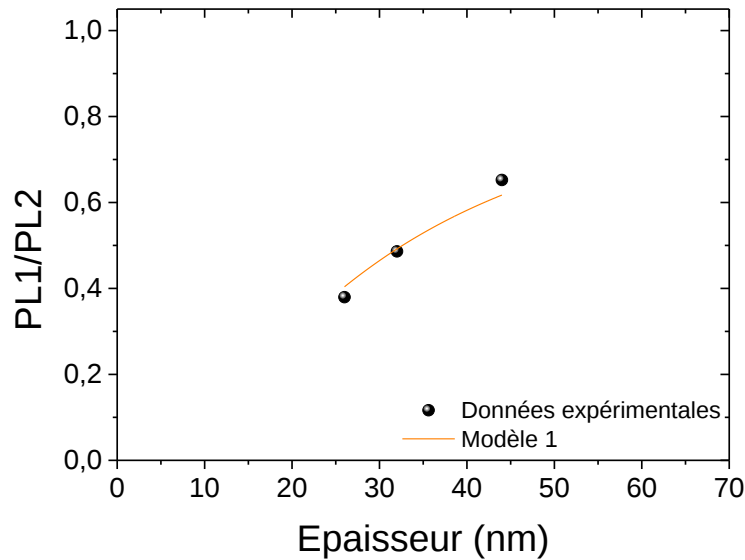


Figure 80. $PL1/PL2$ en fonction de l'épaisseur de **TPA-H**.

D'après ce modèle, la longueur de diffusion des excitons L_D est d'environ 17 nm. Cette valeur obtenue par cette méthode est dans l'intervalle de ce qui peut être trouvé dans la littérature [88]–[90]. Ce résultat est une preuve de concept. Néanmoins, avant de pouvoir valider ou non ce modèle, le nombre d'épaisseurs de **TPA-H** étudié devrait être largement augmenté. Ceci permettrait de confronter le modèle utilisé à d'autres modèles plus précis. L'équation utilisée est en effet valide dans l'hypothèse où l'absorption de la lumière par le film mince est constante sur toute son épaisseur. Ce n'est pas le cas lorsque la couche est très épaisse ou alors lorsque le coefficient d'absorption du matériau est grand. Le taux de génération des excitons suit alors une loi exponentielle et un nouveau modèle doit être utilisé. Enfin, un autre modèle prenant également en compte les phénomènes d'interférences dus à la réflexion du faisceau lumineux à l'interface **TPA-H/PC₆₁BM** existe [181]. Il serait intéressant de les tester une fois le nombre de points expérimentaux augmenté.

9. Conclusion et perspectives

L'analyse des recombinaisons dans la couche active s'est trouvée limitée par les forts courants de fuite dans celle-ci. Ces derniers ont lieu du fait de la faible épaisseur de cette couche (70-90 nm) ainsi que des inhomogénéités qu'elle peut présenter. La solution d'augmenter l'épaisseur de la couche active, par exemple par le biais d'un additif polymérique n'est pas complètement satisfaisante puisqu'elle modifierait la morphologie de cette dernière. D'autres méthodes d'étude des recombinaisons qui ne dépendent pas des courants de fuite pourraient être envisagées. Parmi toutes les techniques optiques et électriques répertoriées par C. Proctor, M. Kuik et T-Q Nguyen [182] citons par exemple la spectroscopie d'absorption des espèces transitoires [183].

Concernant les mesures de spectroscopie d'absorption des espèces transitoires effectuées, ces dernières ont pu mettre en évidence deux signaux photo-induits : l'un vers 700 nm attribué au polaron **TPA-H⁺**, l'autre vers 1100 nm correspondant à l'exciton **TPA-H***. Nous avons aussi mis en évidence l'absorption du radical anion du PC₆₁BM aux alentours de 1000 nm ainsi que l'émission spontanée de **TPA-H** à 700 nm. L'analyse quantitative reste délicate du fait de la superposition que présentent parfois deux signatures. Par ailleurs, certaines décroissances se sont révélées présenter de grandes dispersions suivant les mesures. Afin d'étudier les durées de vie des excitons et de confirmer les premiers résultats obtenus par des mesures d'extinction de fluorescence, une mesure à l'échelle au moins de la nanoseconde semble pertinente et serait intéressante.

CHAPITRE 6. TPA-H : vers un procédé industrialisable

1. D'une structure directe à une structure inverse	121
2. Etude des couches interfaciales	122
3. Remplacement des solvants chlorés	125
4. Dépôt à l'air de la couche active.....	127
5. Conclusion et perspectives.....	128

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à transformer par étapes notre procédé de fabrication de cellules solaires à base de **TPA-H** en un procédé se rapprochant des pratiques industrielles. En industrie, les cellules inverses sont préférées aux directes du fait de leur meilleure stabilité en stockage à l'air [184]. De plus, dans le cas de procédés par voie liquide, aucune couche n'est évaporée. Enfin, les solvants halogénés et de manière générale ceux cancérigènes-mutagènes-reprotoxiques (CMR) sont bannis au profit de solvants relativement moins dangereux pour l'Homme et plus respectueux de l'environnement. Ce chapitre retrace donc les optimisations effectuées pour répondre à ces exigences. Une dernière partie est dédiée à l'étude du dépôt de la couche active à l'air et non plus sous atmosphère inerte.

10. D'une structure directe à une structure inverse

L'objectif de cette première étude était de transposer notre procédé de fabrication avec la formulation optimale de notre encre pour la couche active d'une structure de cellule solaire directe à une architecture inverse comme illustré sur la Figure 81.

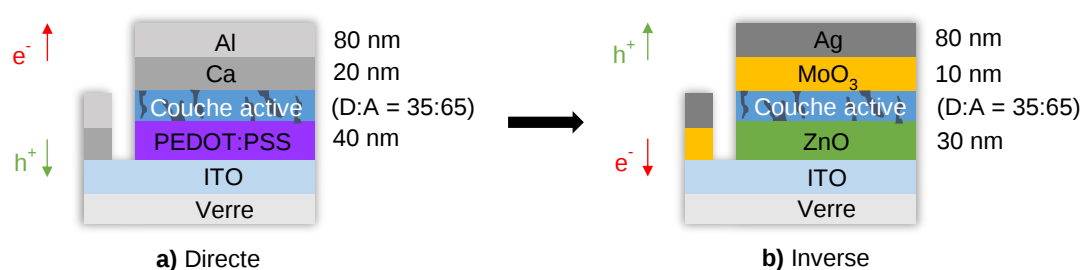


Figure 81. Cellule solaire organique : a) structure directe, b) structure inverse.

L'oxyde de zinc (ZnO) sol-gel a été choisi comme couche de transport des électrons car moins rugueux que le ZnO sous forme de nanoparticules [185]. L'électrode supérieure quant à elle était composée de 10 nm de d'oxyde de molybdène (MoO₃) et de 80 nm d'argent déposé par évaporation thermique (voir Chapitre 2 pour plus de détails). Le tableau suivant présente les paramètres photovoltaïques obtenus avec les deux structures :

Tableau 14. Cellules solaires à base de **TPA-H** : comparaison des quatre paramètres photovoltaïques pour une structure directe (moyenne sur 70 cellules) et inverse (moyenne sur 8 cellules).

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Directe	9,3 ± 0,4	0,93 ± 0,06	0,37 ± 0,03	3,2 ± 0,4
Inverse	8,4 ± 0,6	0,76 ± 0,03	0,36 ± 0,03	2,3 ± 0,1

Nous pouvons noter une diminution du rendement qui passe de 3 % à environ 2 % lors du passage d'une structure directe à une architecture inverse. Ceci est essentiellement dû à une diminution de la tension de circuit ouvert V_{OC} . Deux phénomènes entrent ici en jeu. Tout d'abord, la différence de V_{OC} indiquée dans le Tableau 14 pourrait provenir d'une mauvaise asymétrie des travaux de sortie des électrodes [119]. Deuxièmement, les points de démouillage de la couche active sont plus nombreux sur ZnO que sur PEDOT:PSS. Le cas extrême de l'*o*-dichlorobenzène est présenté sur la Figure 82.

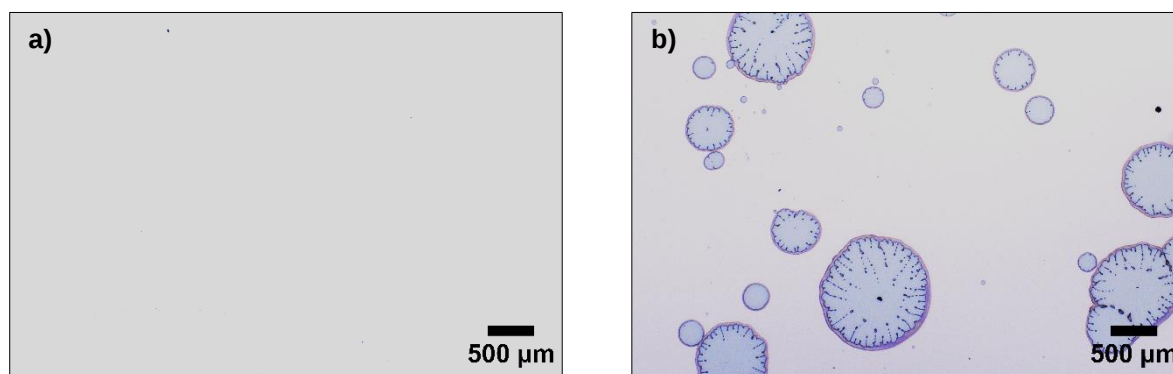


Figure 82. Hétérojonction volumique **TPA-H:PC₆₁BM** a) sur du PEDOT:PSS, b) sur une couche de ZnO. Images observées au microscope optique ($\times 2,5$).

Ceci avait également été observé par E. Destouesse *et al.* dans le cas de l'utilisation de petites molécules dans la formulation de la couche active [185]. Ces points de démouillage induisent un courant de fuite plus élevé, en moyenne 10 mA/cm² à -0,5 V avec ZnO contre environ 1 mA/cm² avec du PEDOT:PSS. En particulier, sept cellules sur douze se retrouvent court-circuitées en structure inverse contre seulement une seule en structure directe. Malgré ceci, ces premiers résultats démontrent la faisabilité d'un passage en structure inverse.

11. Etude des couches interfaciales

11.1. Dépôt de la couche de transport de trous par voie liquide

Dans une structure inverse, la couche de transport des trous, le MoO₃ déposé par évaporation sous vide, a été remplacée par du PEDOT:PSS qui est déposable par voie liquide et donc en accord avec des attentes industrielles. Etant donné que le PEDOT:PSS nécessite un recuit, plusieurs températures ont été testées : 50 °C sous vide primaire pendant 1 h, 80 °C et 120 °C pendant 10 min à l'air. Dans le cas du MoO₃, le recuit a été effectué avant le dépôt de la couche de transport et de l'électrode afin de servir de contrôle quant à la dégradation ou non de la

couche active. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 15. Nous observons que le remplacement du MoO₃ par du PEDOT:PSS n'entraîne aucun changement de rendement quelles que soient les conditions de recuit.

Tableau 15. Cellules solaires à base de **TPA-H** : comparaisons de performances photovoltaïques en fonction de la couche de transport de trous et des conditions de recuit. De haut en bas, moyenne sur 6, 3, 5, 5, 8, 10, 3 cellules solaires. P* = PEDOT:PSS.

Recuit	J_{SC} (mA/cm ²)		V_{OC} (V)		FF		η (%)	
	MoO ₃	P*	MoO ₃	P*	MoO ₃	P*	MoO ₃	P*
Aucun	8,8 ± 0,3	-	0,69 ± 0,08	-	0,31 ± 0,01	-	1,5 ± 0,6	-
50 °C, 1 h sous vide	8,7 ± 0,2	7,9 ± 0,3	0,53 ± 0,08	0,63 ± 0,04	0,30 ± 0,01	0,32 ± 0,01	1,6 ± 0,7	1,6 ± 0,2
80 °C 10 min	8,5 ± 0,1	7,9 ± 0,3	0,65 ± 0,05	0,66 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,33 ± 0,02	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2
120 °C 10 min	8,5 ± 0,3	7,9 ± 0,2	0,58 ± 0,07	0,56 ± 0,07	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,01	1,4 ± 0,3	1,4 ± 0,1

Le J_{SC} diminue légèrement dans le cas de l'utilisation du PEDOT:PSS. Cependant sa diminution est compensée par un facteur de forme légèrement supérieur ainsi que par un V_{OC} plus élevé signe de meilleur contact ohmique. Dans tous les cas, le V_{OC} est très faible.

11.2. Ajout d'une couche interfaciale de PEIE pour améliorer le V_{OC}

Lors du passage d'une structure directe à une architecture inverse, les couches interfaciales d'une cellule solaire sont modifiées. Dans le premier cas, le travail de sortie de l'ITO est changé par le PEDOT:PSS : nous mesurons par sonde de Kelvin un travail de sortie de 4,9 eV pour l'ITO seul contre 5,2-5,3 eV pour l'ITO recouvert du polymère. Dans le second, il passe de 4,9 eV pour l'ITO seul à 4,4 eV avec le dépôt du ZnO.

Or, un travail de sorti trop haut et/ou un faible potentiel de bande plate peut diminuer le V_{OC} des cellules solaires [119]. Zhou *et al.* ont montré que l'ajout d'une couche de polyéthylénimine éthoxylate (PEIE) de faible épaisseur, environ 10 nm, permet de réduire le travail de sortie de l'ITO et du ZnO de 4,26 eV à 3,28 eV [186]. Nous avons donc choisi de tester ce polymère afin de diminuer le travail de sortie du ZnO. Pour cela, nous avons déposé une fine couche de PEIE sur le ZnO. La recette suivie est celle de Y. Murat [187]. Nous avons tout d'abord étudié l'impact de l'épaisseur de la couche de PEIE sur la couche active. Une solution mère de PEIE de concentration massique égale à 1 % a été préparée dans de l'isopropanol. Après agitation à température ambiante pendant 12 h, des solutions filles de concentration massique de 0,05 à

0,5 % ont été diluées dans l'isopropanol. Ces dernières ont été agitées au minimum pendant 1 h avant d'être déposées à la tournette sur le ZnO (5000 tr /min, 60 s, 60 μ L). Les substrats ont ensuite été chauffés pendant 10 min à 120 °C afin d'éliminer le solvant résiduel.

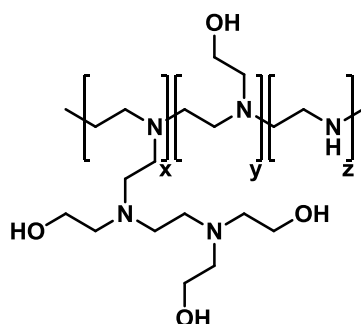


Figure 83. Structure du polyéthylénimine éthoxylate (PEIE).

Etant donné la faible épaisseur de la couche de PEIE, celle-ci n'est pas mesurable par le profilomètre mécanique utilisé en routine. Celle-ci est inférieure à 5 nm d'après les mesures d'ellipsométrie effectuées par Y-F. Chen et la recette de dépôt de Y. Murat [187]. Pour la suite, nous parlerons donc en concentration massique, sous-entendu de la solution de PEIE. La Figure 84 illustre que jusqu'à 0,1 % de PEIE, le V_{OC} de nos cellules solaires augmente de 0,5 V à plus de 0,8 V. Le J_{SC} s'améliore également légèrement, augmentant nos rendements de $1,5 \pm 0,1$ % à $2,7 \pm 0,1$ %. A partir de 0,3 %, le V_{OC} diminue, de même que le J_{SC} . Celui-ci devient nul dès 0,3 % de PEIE. Ceci signifie que l'épaisseur de la couche de PEIE est trop élevée et que les charges ne sont plus collectées. Le PEIE, en effet, est un polymère isolant.

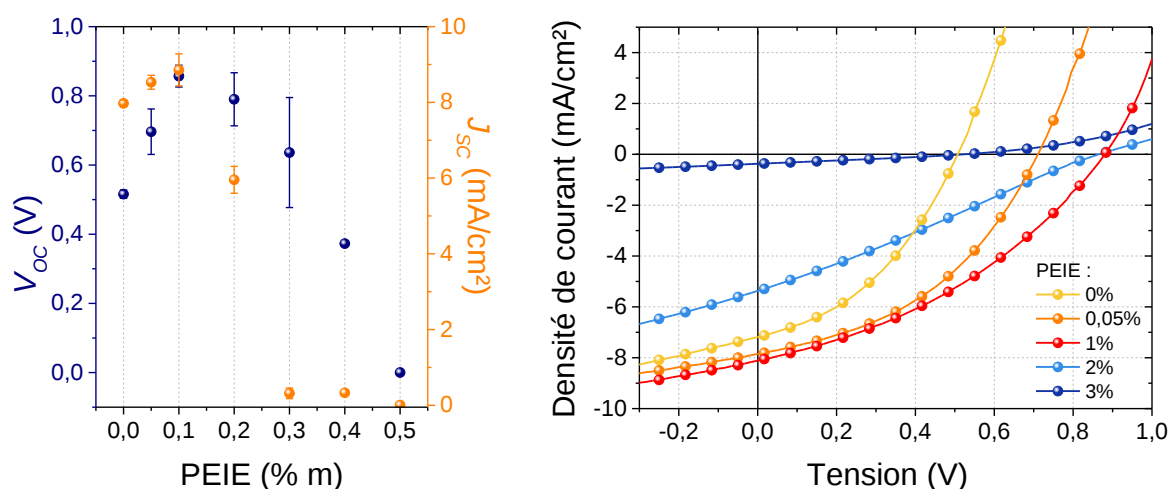


Figure 84. V_{OC} et J_{SC} en fonction de la concentration de la solution pour le dépôt de la couche de PEIE (à gauche) et courbes JV associées (à droite).

Si le V_{OC} est maximal à 0,1 %, cela pourrait tout d'abord être au fait que la rugosité de la couche de transport des électrons est légèrement diminuée grâce à la couche de PEIE. M. Kiehar *et al.* ont en effet montré que l'ajout d'une couche de PEIE a un impact sur la rugosité du ZnO. Cependant, à cette concentration, l'impact du PEIE, même s'il n'est pas inexistant, est très faible [188]. Le V_{OC} est essentiellement augmenté du fait de la diminution du travail de sortie de l'électrode ITO + ZnO. Ce dernier mesuré par sonde de Kelvin est d'environ 4,44 eV contre $4,02 \pm 0,04$ eV avec 0,1 % de PEIE. Cette diminution de 0,4 eV est suffisante pour obtenir un V_{OC} décent et améliorer significativement nos performances photovoltaïques.

12. Remplacement des solvants chlorés

12.1. Impact du solvant non halogéné sur les performances photovoltaïques.

Une autre étape vers un procédé de fabrication se rapprochant des conditions industrielles est l'utilisation d'un solvant non halogéné et de manière plus large non CMR. Nous avons fabriqué des cellules solaires organiques à partir de différents solvants : l'*o*-xylène, le cyclohexanone, le benzaldéhyde, le mésithylène, le 1,2,4-triméthylbenzène. Leurs formules chimiques sont présentées ci-dessous :

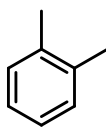
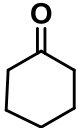
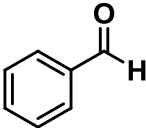
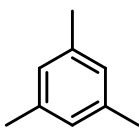
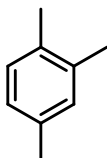
				
<i>o</i>-Xylène	Cyclohexanone	Benzaldéhyde	Mésithylène	1,2,4 -Triméthylbenzène
143 °C	155 °C	178 °C	163 °C	168 °C
21 hPa	4,5 hPa	5 hPa	3,3 hPa	2,3 hPa
(37,7 °C)	(20 °C)	(45 °C)	(25 °C)	(20 °C)

Figure 85. Structure chimique des solvants non-halogénés testés pour la fabrication de cellules solaires. En dessous de chacun d'entre eux sont indiquées respectivement leur température d'ébullition et leur pression de vapeur saturante.

Bien que certains d'entre eux, tel que l'*o*-xylène, présentent une toxicité aiguë et soient nocif pour le milieu aquatique, ils sont pour le moment tolérés en industrie. Les cellules solaires faites à partir des différents solvants étudiés ont été fabriquées avec cette même architecture optimisée ITO/ZnO/PEIE/TPA-H:PC₆₁BM(40:60)/MoO₃/Ag. Les conditions de dépôts de la couche active ont été optimisées plus particulièrement pour l'*o*-xylène. Pour ce dernier, une étude sur la vitesse de rotation de la tournette a montré que la vitesse optimale est de 1000 tr/min. Une

vitesse supérieure conduit à l'obtention de couches trop fines. Une vitesse inférieure augmente significativement les effets de bords. Cette vitesse a été gardée pour les autres solvants. Par ailleurs, la concentration de la couche active a été augmentée de 20 mg/mL à 30 mg/mL pour l'*o*-xylène, le mésithylène, le 1,2,4-triméthylbenzène et gardé à 20 mg/mL pour le cyclohexanone et le benzaldéhyde. 30 mg/mL est proche de la limite de solubilité de **TPA-H** et/ou du PC₆₁BM comme le montrent la présence légèrement accrue d'agrégats. A noter que pour l'accepteur PC₆₁BM, la limite théorique de solubilité dans l'*o*-xylène s'élève à 22,1 mg/mL [189].

Tableau 16. Impact du solvant non halogéné sur les performances de cellules solaires organiques fabriquées à partir de **TPA-H**. Moyenne sur 7, 7, 2, 3, 2 cellules solaires respectivement.

Solvant	Epaisseur (nm)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
<i>o</i>-Xylène	69 ± 16	7,5 ± 0,8	0,81 ± 0,07	0,36 ± 0,02	2,2 ± 0,3
Cyclohexanone	44 ± 4	6,0 ± 0,1	0,71 ± 0,09	0,36 ± 0,02	1,5 ± 0,2
Mésithylène	36 ± 5	5,4 ± 0,8	0,44 ± 0,06	0,41 ± 0,05	1,0 ± 0,3
1,2,4-Triméthylbenzène	37 ± 5	5,7 ± 0,5	0,40 ± 0,13	0,34 ± 0,02	1,0 ± 0,6
Benzaldéhyde	28 ± 3	4,7 ± 0,2	0,14 ± 0,07	0,30 ± 0,03	0,2 ± 0,1

Le Tableau 16 présente les performances photovoltaïques mesurées. Les meilleures courbes JV correspondantes sont présentées sur la Figure 86 a). Les meilleurs rendements sont obtenus avec l'*o*-xylène. La solution dans le benzaldéhyde montre une très faible mouillabilité sur le PEIE. Il en résulte une très faible épaisseur de la couche active. Ceci explique que peu de cellules fonctionnent ainsi que leur faible V_{OC} inférieur à 0,15 V. Le comportement des cellules solaires fabriquées à partir de solutions dans le 1,2,4-triméthylbenzène, le mésithylène et le cyclohexanone est intermédiaire entre celui du benzaldéhyde et de l'*o*-xylène. Le J_{SC} observé augmente avec l'épaisseur de la couche active.

Néanmoins, l'épaisseur de la couche active, et donc la quantité de matériau qui absorbe la lumière incidente, n'est pas le seul paramètre qui a une influence sur le J_{SC} . La morphologie de la couche active est également différente suivant le solvant utilisé lors du dépôt. En attestent les courbes d'efficacité quantique externe (EQE) présentées sur la Figure 86. Entre 300 et 400 nm, le PC₆₁BM contribue majoritairement à l'EQE. Le pic à 600 nm correspond à la contribution de **TPA-H** qui absorbe dans ces longueurs d'onde. Nous pouvons observer sur cette figure que cette contribution est plus faible pour le benzaldéhyde et plus élevée pour l'*o*-xylène. Elle dépend de l'épaisseur de la couche active comme décrit précédemment. Cependant, une autre contribution entre 450 et 500 nm n'est visible que sur les cellules fabriquées à partir d'*o*-xylène. Cette contribution est attribuée à l'agrégation du PC₆₁BM [144], [190]. Ainsi, outre le fait que

l'utilisation d'*o*-xylène permette d'obtenir des couches plus homogènes et plus épaisses, la morphologie obtenue est également plus favorable aux différents processus photovoltaïques.

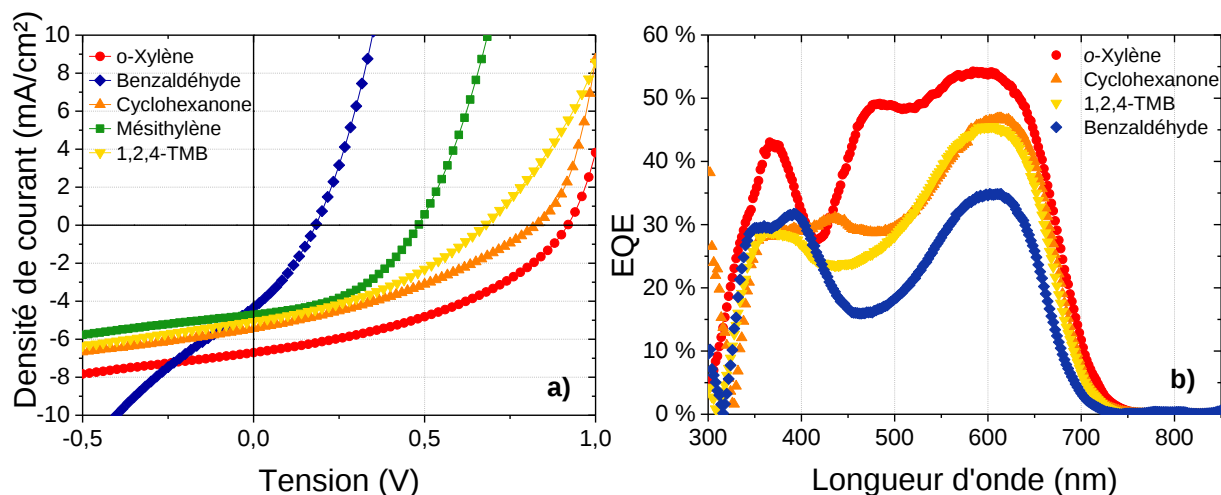


Figure 86. a) Courbes JV de cellules solaires sous illumination (1000 W/m²) fabriquées à partir de différents solvants. TMB = triméthylbenzène. b) EQE des cellules solaires fabriquées à partir de solutions dans de l'*o*-xylène, du cyclohexanone, du 1,2,4-triméthylbenzène ou du benzaldéhyde.

Parmi tous ces solvants non chlorés, l'*o*-xylène est donc à préférer pour obtenir les performances maximales.

13. Dépôt à l'air de la couche active

Jusqu'à présent, après le dépôt du PEIE et son recuit, les substrats étaient rentrés en boîte à gants (BAG) sous atmosphère inerte où la couche active était déposée. Or, en industrie, pour des questions de coûts, les procédés de fabrication par voie liquide se font essentiellement à l'air. Nous avons donc testé la fiabilité du dépôt de notre couche active à l'air, *i.e.* sous oxygène et en présence d'humidité. Ces deux paramètres ainsi que la présence d'ultra-violets sont les principales sources de dégradation dans une cellule solaire organique [191] et justifient leur encapsulation pour une utilisation à l'air. Pour cela, nous avons étudié différentes conditions. Dans tous les cas, les solutions nécessaires au dépôt de la couche active ont été préparées en boîte à gants. A noter que les solutions se sont révélées stables à l'air puisque aucune dégradation de l'absorption en solution n'a été observée après plus d'un mois de stockage sous atmosphère ambiante et exposition à la lumière.

Les conditions de dépôt de la couche active puis de stockage que nous avons étudié étaient les suivantes :

- Dépôt de la couche active et stockage en boîte à gant ;
- Dépôt en boîte à gant et stockage à l'air dans le noir pendant une heure ;
- Dépôt en boîte à gant et stockage à l'air à la lumière ambiante pendant une heure ;

- Dépôt à l'air ambiant, à la lumière.

Quelles que soient les conditions étudiées, les performances des cellules solaires mesurées directement après le dépôt de l'électrode supérieure se sont révélées identiques. Le Tableau 17 illustre ceci en montrant les performances des cellules solaires dont la couche active est déposée selon nos deux conditions extrêmes : en boîte à gants (contrôle) et à l'air.

Tableau 17. Comparaison des performances photovoltaïques de cellules solaires dont la couche active est déposée en boîte à gants (BAG) ou à l'air. Moyenne sur 12 et 7 cellules solaires respectivement.

Conditions de dépôt	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
BAG	6,5 ± 0,2	0,75 ± 0,12	0,37 ± 0,02	1,8 ± 0,2
Air	6,5 ± 0,1	0,78 ± 0,09	0,36 ± 0,01	1,8 ± 0,2

Par ailleurs, aucune différence de l'absorption de la couche active n'a été observée, renforçant notre conclusion de la possibilité de la déposer à l'air.

14. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons démontré la possibilité de transposer notre procédé de fabrication de cellules solaires organiques directes en cellules inverses ainsi que la possibilité de déposer par voie liquide la couche de transport des trous dans le cadre d'une structure inverse. Quelques ajustements de la structure standard ont cependant été nécessaires. L'ajout d'une couche interfaciale de PEIE s'est avéré indispensable pour diminuer le travail de sortie de l'électrode et nous rapprocher des performances obtenues avec une structure directe. Nous avons également remplacé avec succès le chloroforme initialement utilisé par de l'*o*-xylène, solvant toléré en industrie. Finalement, les performances de nos cellules inverses sans solvant halogéné s'élèvent à 2,2 ± 0,3 % après optimisation contre 3,2 ± 0,4 % pour des cellules solaires directes avec chloroforme. Enfin, nous avons démontré la possibilité de déposer la couche active à l'air sans altérer les performances de nos cellules solaires.

Une des perspectives de ce travail est le changement d'échelle avec la fabrication par enduction à racle de cellules solaires de 1 cm² contre 0,1 cm² actuellement. Ceci afin de nous rapprocher encore des conditions industrielles.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse portait sur l'intégration de dérivés curcuminoïdes dans des cellules solaires organiques. Ces semi-conducteurs présentent la particularité et l'avantage d'être synthétisés en un nombre limité d'étapes pouvant descendre à un. Ceci sans catalyseur métallique. La purification en est facilitée et les coûts de fabrication s'en trouvent réduits. Les molécules étudiées présentent pour la plupart une structure donneur-accepteur-donneur, exceptées deux d'entre elle, l'une possédant plusieurs groupements accepteurs et l'autre présentant une structure donneur-accepteur. Le groupement accepteur choisi dans ces structures est un difluorure de bore (BF_2). Le groupement donneur quant à lui diffère suivant le semi-conducteur. Au total, les propriétés optoélectroniques de dix-sept dérivés curcuminoïdes ont été étudiées. Plusieurs d'entre eux se sont démarqués.

Tout d'abord la molécule **Anthra** avec des groupements donneurs anthracènes. Des rendements de 0,31 % ont été obtenus en cellules solaires à hétérojonction planaire avec du C_{60} . Ces résultats n'ont pas pu être reproduits en hétérojonction volumique avec du PC_{61}BM , principalement dû à de fort courants de fuite engendrés par la trop forte agrégation des matériaux. De plus, le niveau HOMO du PC_{61}BM ne semble pas non plus adapté à celui de la molécule. Il serait intéressant de travailler avec un autre matériau accepteur après avoir mesuré les niveaux énergétiques à l'état solide de la molécule **Anthra**.

Concernant la famille des molécules avec des dérivés thiophènes, **Thio-8C-lin** a montré les meilleures performances avec un rendement en cellule à hétérojonction volumique avec du PC_{61}BM de 0,50 %. Les propriétés optiques de ce semi-conducteur se sont révélées intéressantes avec une forte agrégation de type H. L'analyse du rendement quantique externe a montré que les différents types d'agrégats participaient à la génération de photocourant. L'utilisation de chaînes alkyles linéaires a permis cette agrégation, tout en augmentant la solubilité de la molécule. L'étude de la mobilité des trous dans cette famille pourrait apporter des informations complémentaires à celles obtenues.

Tous les dérivés curcuminoïdes avec des groupements triphénylamine se sont révélés intéressants d'un point de vue photovoltaïque. Deux semi-conducteurs se sont particulièrement distingués au cours de cette thèse. Le premier, **TPA-Ester**, a montré différents types d'agrégations : de cristallin à plus désorganisé. En cellules solaires organiques, des performances encourageantes ont été obtenues avec un $V_{OC(max)}$ de 0,91 V pour des hétérojonction planaires avec du C_{60} . En cellules solaires à hétérojonction volumique avec du PC_{61}BM , des rendements moyens de $2,5 \pm 0,4$ % ont été atteints. En fonction du type d'organisation de la molécule, il serait intéressant d'étudier la durée de vie des excitons et plus largement des espèces transitoires par spectroscopie d'absorption des espèces transitoires. Les premiers résultats montrent une signature différente de la décoloration d'absorbance en accord avec les mesures stationnaires. Concernant **TPA-H**, des rendements de conversion photovoltaïques maximaux de 4,14 % avec un $J_{SC(max)} = 9,85 \text{ mA/cm}^2$, un $V_{OC(max)} = 1,01 \text{ V}$, un $\text{FF}_{(max)} = 0,42$ ont été obtenues en mélange binaire avec du PC_{61}BM . Au vu de la simplicité structurale et de synthèse de ce dérivé curcuminoïde (indice de complexité de synthèse de 9),

ces résultats figurent parmi les meilleurs reportés dans la littérature à notre connaissance. Les performances photovoltaïques intéressantes observées sur une large gamme de conditions de dépôts semblent être dues à une bonne affinité entre le dérivé curcuminoïde **TPA-H** et le dérivé du fullerène qui engendrerait une morphologie intime. En effet, les analyses de microscopie de force atomique (AFM) ou de microscopie électronique à transmission (TEM) n'ont pas permis de discerner des zones donneurs et accepteurs très marquées. Néanmoins, les rendements obtenus restent éloignés de ceux de l'état de l'art. Ceci en particulier du fait du faible facteur de forme. Ce résultat est principalement dû à deux obstacles. Tout d'abord de nombreux points de démouillage induisant de forts courants de fuite. Ensuite, une faible mobilité intrinsèque du dérivé de curcuminoïde (*c.a.* $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), qui diminue d'un ordre de grandeur en hétérojonction volumique pour un ratio donneur:accepteur 35:65 proche de l'optimum. En conséquence, la mobilité des trous et celle des électrons sont fortement assymétrisées (respectivement *c.a.* 10^{-6} et *c.a.* $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans ce travail de thèse, plusieurs études ont été menées afin de tenter d'améliorer ce facteur de forme. Citons en particulier un travail d'ingénierie moléculaire mené par l'équipe du CINAfM afin d'améliorer l'empilement des molécules et d'augmenter la mobilité des trous, l'étude de nouveaux matériaux accepteurs polymériques pour réduire les courants de fuite ou encore l'utilisation de mélange ternaires pour équilibrer les mobilités de charges. Beaucoup de pistes se sont révélées infructueuses. Cependant, l'ajout d'un polymère ayant une forte mobilité, le PDPP-TT a permis d'obtenir des facteurs de forme supérieurs, en moyenne 0,47 contre 0,37 sans polymère et dans les mêmes conditions de dépôt. Une étude plus poussée des mélanges ternaires pourrait apporter des résultats intéressants. Dans un autre domaine, des mesures de spectroscopie d'absorption des espèces transitoires sur une échelle de la nanoseconde pourraient être effectuées en combinaison avec de la fluorescence résolue en temps afin de compléter les mesures effectuées à l'échelle de la picoseconde. Ces analyses permettraient de renforcer notre compréhension des phénomènes physiques dans **TPA-H** ou dans le mélange **TPA-H:PC₆₁BM**. Par ailleurs, des cellules sans solvant chloré ont pu être fabriquées à l'air, en structure inverse, avec des performances satisfaisantes. Une prochaine étape serait de travailler sur des surfaces de 1 cm^2 par enduction à racle.

Pour conclure, cette thèse portait sur l'intégration dans des cellules solaires de dérivés curcuminoïdes. Celle-ci s'est faite avec succès bien que les performances photovoltaïques aient été limitées. Toutefois, les propriétés optoélectronique de ces matériaux autorisent leur utilisation pour d'autres applications. Ainsi, les propriétés d'émetteur de fluorescence retardée activée par la chaleur (TADF) de **TPA-Ester** ont permis de fabriquer des diodes électroluminescentes organiques proches de l'infra-rouge (NIR-OLEDs) [145]. Enfin, les propriétés optiques des dérivés curcuminoïdes étudiés ici laissent quant à elles envisager d'autres applications que le photovoltaïque. Dans un champ d'étude plus large, des dérivés curcuminoïdes avec d'autres groupements donneurs ont été utilisés pour de l'imagerie cellulaire [192].

Références

- [1] Agence Internatinnale de l'Energie, « Key world energy statistics », p. 1-96, 2017.
- [2] F. Ise, « Photovoltaics Report », n° June, 2018.
- [3] K. Knapp et T. Jester, « Empirical Investigation of the Energy Payback Time For Photovoltaic Modules », vol. 71, n° 3, p. 165-172, 2001.
- [4] M. Grätzel, « Dye-sensitized solar cells », vol. 4, p. 145-153, 2003.
- [5] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic », p. 6050-6051, 2009.
- [6] F. C. Krebs, « All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps », *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, n° 5, p. 761-768, 2009.
- [7] E. Environ, N. Espinosa, et H. Markus, « Environmental Science Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future », p. 5117-5132, 2012.
- [8] NREL, « <https://www.nrel.gov/pv/> ». .
- [9] Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, M. A. Green, J. Hohl, E. Anita, W. Y. H. Baillie, et D. H. Levi, « Solar cell efficiency tables (version 52) », n° May, p. 427-436, 2018.
- [10] J. Roncali, P. Leriche, et P. Blanchard, « Molecular materials for organic photovoltaics: Small is beautiful », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 23, p. 3821-3838, 2014.
- [11] M. Defranceschi, « Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration », *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, n° 0, p. 0-27, 2013.
- [12] A. J. Attias, « Polymères conjugués et électronique organique », *Tech. l'Ingénieur*, vol. E 1 862v2, n° 0, p. 1-24, 2017.
- [13] J. L. Reddinger et J. R. Reynolds, « Molecular Engineering of π -Conjugated Polymers », *Radical. Polym. Polyelectrolytes*, vol. 145, p. 57-122, 1999.
- [14] P. Destruel, « Les cellules photovoltaïques organiques par », vol. 33, n° 0, p. 1-11, 2008.
- [15] N. F. Mott, « Conduction in non-crystalline systems », *Philos. Mag.*, vol. 17, n° 150, p. 1259-1268, 1968.
- [16] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, 1986.
- [17] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, et S. P. Williams, « Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 34, p. 3839-3856, 2010.
- [18] A. J. Heeger, « Semiconducting polymers: The third generation », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 7, p. 2354-2371, 2010.
- [19] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, et L. Yu, « Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 23, p. 12666-12731, 2015.
- [20] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions », *Science (80-.)*, vol. 270, p. 1789-1791, 1995.
- [21] M. T. Dang, L. Hirsch, et G. Wantz, « P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 31, p. 3597-3602, 2011.
- [22] N. Blouin, A. Michaud, et M. Leclerc, « A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 17, p. 2295-2300, 2007.
- [23] T. S. Van Der Poll, J. A. Love, T. Q. Nguyen, et G. C. Bazan, « Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 27, p. 3646-3649, 2012.
- [24] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, et J. Hou, « Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 42, p. 9423-9429, 2016.
- [25] C. Sun, F. Pan, H. Bin, J. Zhang, L. Xue, B. Qiu, Z. Wei, Z. G. Zhang, et Y. Li, « A low cost and high performance polymer donor material for polymer solar cells », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 1-10, 2018.
- [26] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, et J. Hou, « Molecular Optimization Enables

- over 13% Efficiency in Organic Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 21, p. 7148–7151, 2017.
- [27] S. Li, L. Ye, W. Zhao, H. Yan, B. Yang, D. Liu, et W. Li, « A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, p. 7159–7167, 2018.
- [28] B. Qiu, L. Xue, Y. Yang, H. Bin, Y. Zhang, C. Zhang, M. Xiao, K. Park, W. Morrison, Z. G. Zhang, et Y. Li, « All-Small-Molecule Nonfullerene Organic Solar Cells with High Fill Factor and High Efficiency over 10% », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 17, p. 7543–7553, 2017.
- [29] H. Bin, J. Yao, Y. Yang, I. Angunawela, C. Sun, L. Gao, L. Ye, B. Qiu, L. Xue, C. Zhu, C. Yang, Z. G. Zhang, H. Ade, et Y. Li, « High-Efficiency All-Small-Molecule Organic Solar Cells Based on an Organic Molecule Donor with Alkylsilyl-Thienyl Conjugated Side Chains », *Adv. Mater.*, vol. 1706361, p. 1–8, 2018.
- [30] F. Bureš, « Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 102, p. 58826–58851, 2014.
- [31] M. A. Mitchell, J. E. Mulvaney, H. K. Hall Jr., C. S. Willand, H. Hampsch, et D. J. Williams, « Polymer Bulletin 9 », *Polym. Bull.*, vol. 28, p. 381–388, 1992.
- [32] B. Carsten, J. M. Szarko, H. J. Son, W. Wang, L. Lu, F. He, B. S. Rolczynski, S. J. Lou, L. X. Chen, et L. Yu, « Examining the effect of the dipole moment on charge separation in donor-acceptor polymers for organic photovoltaic applications », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 50, p. 20468–20475, 2011.
- [33] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W. Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, et Y. Cao, « Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 40, p. 4636–4643, 2011.
- [34] R. Misra, T. Jadhav, B. Dhokale, P. Gautam, R. Sharma, R. Maragani, et S. M. Mobin, « Carbazole-BODIPY conjugates: design, synthesis, structure and properties », *Dalt. Trans.*, vol. 43, n° 34, p. 13076, 2014.
- [35] W. Ni, M. Li, B. Kan, Y. Zuo, Q. Zhang, G. Long, H. Feng, X. Wan, et Y. Chen, « Open-circuit voltage up to 1.07 V for solution processed small molecule based organic solar cells », *Org. Electron.*, vol. 15, n° 10, p. 2285–2294, 2014.
- [36] A. M. Raynor, A. Gupta, H. Patil, D. Ma, A. Bilic, T. J. Rook, et S. V. Bhosale, « A non-fullerene electron acceptor based on central carbazole and terminal diketopyrrolopyrrole functionalities for efficient, reproducible and solution-processable bulk-heterojunction devices », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 33, p. 28103–28109, 2016.
- [37] X. Duan, M. Xiao, J. Chen, X. Wang, W. Peng, L. Duan, H. Tan, G. Lei, R. Yang, et W. Zhu, « Improving Photovoltaic Performance of the Linear A-Ar-A-type Small Molecules with Diketopyrrolopyrrole Arms by Tuning the Linkage Position of the Anthracene Core », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 33, p. 18292–18299, 2015.
- [38] X. Zhang, J. Zhang, H. Lu, J. Wu, G. Li, C. Li, S. Li, et Z. Bo, « 1,8-Naphthalimide based small molecular acceptor for polymer solar cells with high open circuit voltage », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, p. 6979–6985, 2015.
- [39] S. Haid, A. Mishra, C. Uhrich, M. Pfeiffer, et P. Bäuerle, « Dicyanovinylene-substituted selenophene-thiophene co-oligomers for small-molecule organic solar cells », *Chem. Mater.*, p. 4435–4444, 2011.
- [40] F. Ouhib, M. Tomassetti, W. Dierckx, P. Verstappen, A. Wislez, A. S. Duwez, V. Lemaure, R. Lazzaroni, J. Manca, W. Maes, C. Jérôme, et C. Detrembleur, « Linear and propeller-like fluoroisoidindigo based donor-acceptor small molecules for organic solar cells », *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 20, p. 76–88, 2015.
- [41] Z. Li, G. He, X. Wan, Y. Liu, J. Zhou, G. Long, Y. Zuo, M. Zhang, et Y. Chen, « Solution processable rhodanine-based small molecule organic photovoltaic cells with a power conversion efficiency of 6.1% », *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 74–77, 2012.
- [42] B. Walker, A. B. Tamayo, X. D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, et T. Q. Nguyen,

- « Nanoscale phase separation and high photovoltaic efficiency in solution-processed, small-molecule bulk heterojunction solar cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 19, p. 3063–3069, 2009.
- [43] W. Ni, M. Li, B. Kan, F. Liu, X. Wan, Q. Zhang, H. Zhang, T. P. Russell, et Y. Chen, « Fullerene-free small molecule organic solar cells with a high open circuit voltage of 1.15 V. », *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 52, n° 3, p. 465–8, 2016.
- [44] H. Patil, A. Gupta, A. Bilic, S. V. Bhosale, et S. V. Bhosale, « A solution-processable electron acceptor based on diketopyrrolopyrrole and naphthalenediimide motifs for organic solar cells », *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, n° 32, p. 4430–4432, 2014.
- [45] P. Ma, C. Wang, S. Wen, L. Wang, L. Shen, W. Guo, et S. Ruan, « Small molecules based on tetrazine unit for efficient performance solution-processed organic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 155, p. 30–37, 2016.
- [46] J. Y. Zhou, Y. Zuo, X. J. Wan, G. K. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. S. Liu, Z. Li, G. R. He, C. X. Li, B. Kan, M. M. Li, et Y. S. Chen, « Solution-Processed and High-Performance Organic Solar Cells Using Small Molecules with a Benzodithiophene Unit », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 23, p. 8484–8487, 2013.
- [47] S. Shen, P. Jiang, C. He, J. Zhang, P. Shen, Y. Zhang, Y. Yi, Z. Zhang, Z. Li, et Y. Li, « Solution-processable organic molecule photovoltaic materials with bithienyl-benzodithiophene central unit and indenedione end groups », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 11, p. 2274–2281, 2013.
- [48] W. Ni, M. Li, X. Wan, Y. Zuo, B. Kan, H. Feng, Q. Zhang, et Y. Chen, « A new oligobenzodithiophene end-capped with 3-ethyl-rhodanine groups for organic solar cells with high open-circuit voltage », *Sci. China Chem.*, vol. 58, n° 2, p. 339–346, 2015.
- [49] J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, Y. Zuo, Z. Li, G. He, G. Long, W. Ni, C. Li, et X. Su, « Small molecules based on benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene unit for high-performance solution-processed organic solar cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 39, p. 16345–16351, 2012.
- [50] C. Cui, J. Min, C.-L. Ho, T. Ameri, P. Yang, J. Zhao, C. J. Brabec, et W.-Y. Wong, « A new two-dimensional oligothiophene end-capped with alkyl cyanoacetate groups for highly efficient solution-processed organic solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 49, n° 39, p. 4409–4411, 2013.
- [51] J. Kudrjasova, M. Van Landeghem, T. Vangerven, J. Kesters, G. H. L. Heintges, I. Cardinaletti, R. Lenaerts, H. Penxten, P. Adriaenssens, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, E. Goovaerts, et W. Maes, « Designing Small Molecule Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage », *ChemistrySelect*, vol. 2, n° 3, p. 1253–1261, 2017.
- [52] P. Dutta, W. Yang, S. H. Eom, et S. H. Lee, « Synthesis and characterization of triphenylamine flanked thiazole-based small molecules for high performance solution processed organic solar cells », *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 13, n° 2, p. 273–282, 2012.
- [53] Z. Li, Q. Dong, Y. Li, B. Xu, M. Deng, J. Pei, J. Zhang, F. Chen, S. Wen, Y. Gao, et W. Tian, « Design and synthesis of solution processable small molecules towards high photovoltaic performance », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 7, p. 2159–2168, 2011.
- [54] H. Choi, S. Paek, J. Song, C. Kim, N. Cho, et J. Ko, « Synthesis of annulated thiophene perylene bisimide analogues: their applications to bulk heterojunction organic solar cells. », *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, n° v, p. 5509–5511, 2011.
- [55] J. Min, Y. N. Luponosov, A. Gerl, M. S. Polinskaya, S. M. Peregodova, P. V. Dmitryakov, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, S. Grigorian, N. Kaush-Busies, S. A. Ponomarenko, T. Ameri, et C. J. Brabec, « Alkyl chain engineering of solution-processable star-shaped molecules for high-performance organic solar cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 5, p. 1–10, 2014.
- [56] A. Leliège, P. Blanchard, T. Rousseau, et J. Roncali, « Triphenylamine/tetracyanobutadiene-based D-A-D π -conjugated systems as molecular donors for organic solar cells. », *Org. Lett.*, vol. 13, n° 12, p. 3098–101, 2011.
- [57] B. Liu, Y. P. Zou, M. Long, Y. H. He, H. Zhong, et Y. F. Li, « Synthesis and photovoltaic properties of a solution-processable organic molecule containing dithienylbenzotriazole and triphenylamine », *Synth. Met.*, vol. 162, n° 7–8, p. 630–635, 2012.

- [58] Y. Yang, J. Zhang, Y. Zhou, G. Zhao, C. He, Y. Li, M. Andersson, O. Inganäs, et F. Zhang, « Solution-processable organic molecule with triphenylamine core and two benzothiadiazole-thiophene arms for photovoltaic application », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 8, p. 3701–3706, 2010.
- [59] O. Vybornyi, Y. Jiang, F. Baert, D. Demeter, J. Roncali, P. Blanchard, et C. Cabanetos, « Solution-processable thienoisindigo-based molecular donors for organic solar cells with high open-circuit voltage », *Dye. Pigment.*, vol. 115, p. 17–22, 2014.
- [60] S. Zeng, L. Yin, C. Ji, X. Jiang, K. Li, Y. Li, et Y. Wang, « D- π -A- π -D type benzothiadiazole-triphenylamine based small molecules containing cyano on the π -bridge for solution-processed organic solar cells with high open-circuit voltage », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 86, p. 10627, 2012.
- [61] J. Kim, H. M. Ko, N. Cho, S. Paek, J. K. Lee, et J. Ko, « Efficient small molecule organic semiconductor containing bis-dimethylfluorenyl amino benzo[b]thiophene for high open circuit voltage in high efficiency solution processed organic solar cell », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 7, p. 2692, 2012.
- [62] a Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, et J. Roncali, « Light-Emitting Organic Solar Cells Based on a 3D Conjugated System with Internal Charge Transfer », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 22, p. 3033–3037, 2006.
- [63] A. Leliège, C.-H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard, et J. Roncali, « Structural modulation of internal charge transfer in small molecular donors for organic solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 71, p. 8907, 2012.
- [64] E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche, et J. Roncali, « Unsymmetrical triphenylamine-oligothiophene hybrid conjugated systems as donor materials for high-voltage solution-processed organic solar cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, n° 4, p. 540–545, 2011.
- [65] Y. Lin, P. Cheng, Y. Li, et X. Zhan, « A 3D star-shaped non-fullerene acceptor for solution-processed organic solar cells with a high open-circuit voltage of 1.18 V. », *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 48, n° 39, p. 4773–5, 2012.
- [66] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, et J. Roncali, « Triphenylamine – Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells Triphenylamine - Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 10, p. 3459, 2006.
- [67] Y. Zhou, W. Chen, Z. Du, D. Zhu, D. Ouyang, L. Han, et R. Yang, « High open-circuit voltage solution-processed organic solar cells based on a star-shaped small molecule end-capped with a new rhodanine derivative », *Sci. China Chem.*, vol. 58, n° 2, p. 357–363, 2015.
- [68] Q. Liu, Z. Du, W. Chen, L. Sun, Y. Chen, M. Sun, et R. Yang, « Low HOMO isindigo based small molecule for high open-circuit voltage 1.0 v solution processed organic solar cells », *Synth. Met.*, vol. 178, p. 38–43, 2013.
- [69] N. F. Montcada, B. Pelado, A. Viterisi, J. Albero, J. Coro, P. D. La Cruz, F. Langa, et E. Palomares, « High open circuit voltage in efficient thiophene-based small molecule solution processed organic solar cells », *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, n° 11, p. 2826–2832, 2013.
- [70] D. Yang, Q. Yang, L. Yang, Q. Luo, Y. Huang, Z. Lu, et S. Zhao, « Novel high performance asymmetrical squaraines for small molecule organic solar cells with a high open circuit voltage of 1.12 V. », *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 49, n° 89, p. 10465–7, 2013.
- [71] C. Yu, Z. Liu, Y. Yang, J. Yao, Z. Cai, H. Luo, G. Zhang, et D. Zhang, « New dithienyl-diketopyrrolopyrrole-based conjugated molecules entailing electron withdrawing moieties for organic ambipolar semiconductors and photovoltaic materials », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, p. 10101–10109, 2014.
- [72] L. Lin, C. Lu, W. Huang, Y. Chen, et H. Lin, « New A-A-D-A-A Type Electron Donors for Small Molecule Organic Solar Cells », n° 6, p. 1–16, 2010.
- [73] Y. Patil, R. Misra, A. Sharma, et G. D. Sharma, « D-A-D- π -D-A-D type diketopyrrolopyrrole based small molecule electron donors for bulk heterojunction organic solar cells », *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, vol. 18, n° 25, p. 16950–16957, 2016.
- [74] C. H. P. Kumar, K. Ganesh, T. Suresh, A. Sharma, K. Bhanuprakash, G. D. Sharma, et M. Chandrasekharam, « Influence of thermal and solvent annealing on the morphology and photovoltaic performance of solution processed, D–A–D type small molecule-based bulk heterojunction solar cells », *RSC Adv.*, vol. 5, n° D, p. 93579–93590, 2015.
 - [75] D. Dang, P. Zhou, Y. Zhi, X. Bao, R. Yang, L. Meng, et W. Zhu, « Spirobifluorene-cored small molecules containing four diketopyrrolopyrrole arms for solution-processed organic solar cells », *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 17, p. 8018–8026, 2016.
 - [76] Y. Peng, L. Zhang, et T. L. Andrew, « High open-circuit voltage, high fill factor single-junction organic solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 8, p. 1–5, 2014.
 - [77] S. X. Li, W. Q. Liu, M. M. Shi, J. Q. Mai, T. K. Lau, J. H. Wan, X. H. Lu, C. Z. Li, et H. Z. Chen, « A spirobifluorene and diketopyrrolopyrrole moieties based non-fullerene acceptor for efficient and thermally stable polymer solar cells with high open-circuit voltage », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 2, p. 604–610, 2016.
 - [78] Y. Lin, Y. Li, et X. Zhan, « A solution-processable electron acceptor based on dibenzosilole and diketopyrrolopyrrole for organic solar cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, n° 6, p. 724–728, 2013.
 - [79] A. M. Raynor, A. Gupta, H. Patil, A. Bilic, et S. V. Bhosale, « A diketopyrrolopyrrole and benzothiadiazole based small molecule electron acceptor: design, synthesis, characterization and photovoltaic properties », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 101, p. 57635–57638, 2014.
 - [80] S. A. Gupta et S. V. Bhosale, « A four-directional non-fullerene acceptor based on tetraphenylethylene and diketopyrrolopyrrole functionalities for efficient photovoltaic devices with a high open-circuit voltage of 1.18 V », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° June, p. 8522–8525, 2016.
 - [81] Y. Liu, C.-C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G. Li, et Y. Yang, « Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency. », *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 3356, 2013.
 - [82] C. V. Kumar, L. Cabau, E. N. Koukaras, A. Viterisi, G. D. Sharma, et E. Palomares, « Solution processed organic solar cells based on A-D-D'-D-A small molecule with benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene donor (D') unit, cyclopentadithiophene donor (D) and ethylrhodanine acceptor unit having 6% light to energy conversion efficiency. », *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, vol. 3, n° 9, p. 4892–4902, 2015.
 - [83] H. Kallmann et M. Pope, « Photovoltaic effect in organic crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 30, n° 2, p. 585–586, 1959.
 - [84] T. M. Chandross, M.; Mazumdar, S.; Jeglinski, S.; Wei, X.; Vardeny, Z. V.; Kwock, E. W.; Miller, « Excitons in poly(para-phenylenevinylene) », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 19, p. 6–9, 1994.
 - [85] S. Barth et H. Bässler, « Intrinsic photoconduction in PPV-type conjugated polymers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 22, p. 4445–4448, 1997.
 - [86] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, et D. D. C. Bradley, « Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 5, p. 1082–1085, 1998.
 - [87] J. L. Bredas, J. Cornil, et A. J. Heeger, « The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers », *Adv. Mater.*, vol. 8, n° 5, p. 447, 1996.
 - [88] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, et J. C. Hummelen, « Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer », *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, n° 24, p. 5266–5274, 2005.
 - [89] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, et A. B. Holmes, « Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, n° 22, p. 3120–3122, 1996.
 - [90] O. V. Kozlov, Y. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, B. Flament, O. Douhéret, P. Viville, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. Cornil, S. A. Ponomarenko, et M. S. Pshenichnikov, « Simple donor-acceptor

- molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics », *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 53, n° November 2017, p. 185-190, 2018.
- [91] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, et D.-Y. Kim, « Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes », *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 21, p. 4061-4067, 2008.
- [92] B. Winther-Jensen et F. C. Krebs, « High-conductivity large-area semi-transparent electrodes for polymer photovoltaics by silk screen printing and vapour-phase deposition », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, n° 2, p. 123-132, 2006.
- [93] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, et J. P. Simonato, « Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: A review », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 45, 2013.
- [94] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, et J. R. Durrant, « Degradation of organic solar cells due to air exposure », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, n° 20, p. 3520-3530, 2006.
- [95] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, et C. J. Brabec, « Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 23, p. 1-4, 2006.
- [96] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, et V. Coropceanu, « Molecular understanding of organic solar cells: The challenges », *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, n° 11, p. 1691-1699, 2009.
- [97] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, et C. J. Brabec, « Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 789-794, 2006.
- [98] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, et H. Yan, « Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force », *Nat. Energy*, vol. 1, n° 7, p. 1-7, 2016.
- [99] S. M. Menke, N. A. Ran, G. C. Bazan, et R. H. Friend, « Understanding Energy Loss in Organic Solar Cells: Toward a New Efficiency Regime », *Joule*, vol. 2, n° 1, p. 25-35, 2018.
- [100] R. C. Hughes, « Geminate Recombination of Charge Carriers in Organic Solids », *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. - Annu. Rep. 1971*, p. 8-16, 1971.
- [101] R. N. Hall, « Electron-Hole Recombination », *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 387, 1952.
- [102] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of Recombinations of Holes and Electrons », *Phys. Rev.*, vol. 87, p. 835-842, 1952.
- [103] U. Albrecht et U. Albrecht, « Langevin-Type Charge Carrier Recombination BY », vol. 455, p. 455-459, 1995.
- [104] P. W. M. Blom, M. J. M. De Jong, et S. Breedijk, « Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes », vol. 930, n° 1997, p. 1-4, 2006.
- [105] M. Langevin, « Recombinaison et diffusion des ions gazeux », *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 4, n° 1, p. 322-333, 1905.
- [106] H. Hoppe et N. S. Sariciftci, « Organic solar cells: An overview », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 7, p. 1924-1945, 2004.
- [107] S. Mukherjee, C. M. Proctor, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, et H. Ade, « Significance of Average Domain Purity and Mixed Domains on the Photovoltaic Performance of High-Efficiency Solution-Processed Small-Molecule BHJ Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, n° 21, p. 1-11, 2015.
- [108] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, et J. D. Wuest, « Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. Lessons learned from the benchmark poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl- C61-butyric acid methyl ester system », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 5, p. 3734-3765, 2013.
- [109] F. Archet, D. Yao, S. Chambon, M. Abbas, A. D'Aléo, G. Canard, M. Ponce-Vargas, E. Zaborova, B. Le Guennic, G. Wantz, et F. Fages, « Synthesis of Bioinspired Curcuminoid Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage », *ACS Energy Lett.*, vol. 2, n° 6, p. 1303-1307, 2017.

- [110] V. Uyxing, « Etude sur les additifs solvants introduits pour augmenter le rendement de cellules solaires organiques : leurs sélections et leurs effets », *Thèse, Univ. Bordeaux*, 2016.
- [111] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, C. Luo, Y. Cao, T. Q. Nguyen, G. C. Bazan, et A. J. Heeger, « Effects of solvent additives on morphology, charge generation, transport, and recombination in solution-processed small-molecule solar cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 7, p. 1-9, 2014.
- [112] L. A. Perez, J. T. Rogers, M. A. Brady, Y. Sun, G. C. Welch, K. Schmidt, M. F. Toney, H. Jinnai, A. J. Heeger, M. L. Chabinyc, G. C. Bazan, et E. J. Kramer, « The role of solvent additive processing in high performance small molecule solar cells », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 22, p. 6531-6541, 2014.
- [113] J. K. Park, C. Kim, B. Walker, T. Q. Nguyen, et J. H. Seo, « Morphology control of solution processable small molecule bulk heterojunction solar cells via solvent additives », *RSC Adv.*, vol. 2, n° 6, p. 2232-2234, 2012.
- [114] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, et A. J. Heeger, « Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 10, p. 1617-1622, 2005.
- [115] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, et Y. Yang, « Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 4, p. 1-6, 2005.
- [116] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, et Y. Yang, « "Solvent annealing" effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n° 10, p. 1636-1644, 2007.
- [117] K. Sun, Z. Xiao, E. Hanssen, M. F. G. Klein, H. H. Dam, M. Pfaff, D. Gerthsen, W. W. H. Wong, et D. J. Jones, « The role of solvent vapor annealing in highly efficient air-processed small molecule solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 24, p. 9048-9054, 2014.
- [118] N. K. Elumalai et A. Uddin, « Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 2, p. 391-410, 2016.
- [119] A. Guerrero, L. F. Marchesi, P. P. Boix, S. Ruiz-Raga, T. Ripolles-Sanchis, G. Garcia-Belmonte, et J. Bisquert, « How the charge-neutrality level of interface states controls energy level alignment in cathode contacts of organic bulk-heterojunction solar cells », *ACS Nano*, vol. 6, n° 4, p. 3453-3460, 2012.
- [120] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, et P. W. M. Blom, « Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 12, p. 123509, 2005.
- [121] W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, et M. M. Wienk, « High Quantum Efficiencies in Polymer Solar Cells at Energy Losses below 0.6 eV », p. 2-5, 2015.
- [122] D. Baran, T. Kirchartz, S. Wheeler, S. Dimitrov, M. Abdelsamie, J. Gorman, R. S. Ashraf, S. Holliday, A. Wadsworth, N. Gasparini, P. Kaienburg, H. Yan, A. Amassian, C. J. Brabec, J. R. Durrant, et I. McCulloch, « Reduced voltage losses yield 10% efficient fullerene free organic solar cells with >1 V open circuit voltages », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, n° 12, p. 3783-3793, 2016.
- [123] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, et P. W. M. Blom, « Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 5, p. 1-3, 2006.
- [124] C. M. Proctor, C. Kim, D. Neher, et T. Q. Nguyen, « Nongeminate recombination and charge transport limitations in diketopyrrolopyrrole-based solution-processed small molecule solar cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 28, p. 3584-3594, 2013.
- [125] A. Pivrikas, G. Juška, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, et R. Österbacka, « Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, n° 17, p. 1-4, 2005.
- [126] C. M. Proctor, J. A. Love, et T. Q. Nguyen, « Mobility Guidelines for High Fill Factor Solution-Processed Small Molecule Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 34, p. 5957-5961, 2014.
- [127] M. Jan, W. M. Paul, N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, et P. W. M. Blom, « Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 3, p. 432-456, 2012.

- [128] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, et M. Wang, « Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 3, p. 1688-1692, 1999.
- [129] C. R. Newman, D. Frisbie, D. A. Da, S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, et K. R. Mann, « Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors », *Chem. Mater.*, vol. 16, p. 4436-4451, 2004.
- [130] H. Koezuka, A. Tsumura, et T. Ando, « Field-effect transistor with polythiophene thin film », *Synth. Met.*, vol. 18, p. 699-704, 1987.
- [131] D. F. Barbe et C. R. Westgate, « Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 31, n° 12, p. 2679-2687, 1970.
- [132] M. Abbas, G. Cakmak, N. Tekin, A. Kara, H. Yuksel, E. Arici, et N. Serdar, « Water soluble poly (1-vinyl-1 , 2 , 4-triazole) as novel dielectric layer for organic field effect transistors », *Org. Electron.*, vol. 12, n° 3, p. 497-503, 2011.
- [133] J. Zaumseil et H. Sirringhaus, « Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 4, p. 1296-1323, 2007.
- [134] C. Sommerhalter, T. W. Matthes, T. Glatzel, A. Jäger-Waldau, et M. C. Lux-Steiner, « High-sensitivity quantitative Kelvin probe microscopy by noncontact ultra-high-vacuum atomic force microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 2, p. 286-288, 1999.
- [135] B. B. Aggarwal, C. Sundaram, N. Malani, et I. Haruyo, *The Molecular Targets and Therapeutic Uses of Curcumin in Health and Disease - Curcumin : the Indian Solid Gold*. 2007.
- [136] P. Taylor, B. Joe, M. Vijaykumar, B. R. Lokesh, et B. Joe, « Biological Properties of Curcumin-Cellular and Molecular Mechanisms of Action », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 44, n° 2, p. 97-111, 2004.
- [137] K. Ueda, S. Khayankhyarvaa, C. Ganzorig, et M. Sakomura, « Control of indium tin oxide anode work function modified using Langmuir-Blodgett monolayer for high-efficiency organic photovoltaics Control of indium tin oxide anode work function modified using Langmuir-Blodgett », n° September, 2017.
- [138] H. Kim, J. H. Seo, E. Y. Park, T. Kim, K. Lee, K. Lee, S. Cho, A. J. Heeger, H. Kim, J. H. Seo, E. Y. Park, T. Kim, et K. Lee, « Increased open-circuit voltage in bulk-heterojunction solar cells using a derivative Increased open-circuit voltage in bulk-heterojunction solar cells using a C 60 derivative », vol. 193309, n° 2010, 2013.
- [139] M. C. Scharber et N. S. Sariciftci, « Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, n° 12, p. 1929-1940, 2013.
- [140] P. Peumans et S. R. Forrest, « Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine C 60 photovoltaic cells », vol. 126, n° 2001, p. 1-4, 2004.
- [141] C. J. Brabec, V. Dyakonov, et U. Scherf, *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. 2011.
- [142] E. Destouesse, S. Chambon, S. Courtel, L. Hirsch, et G. Wantz, « Solution-Processed Small-Molecule Bulk Heterojunctions: Leakage Currents and the Dewetting Issue for Inverted Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 44, p. 24663-24669, 2015.
- [143] S. Sutti, G. Williams, et H. Aziz, « Role of the donor material and the donor-acceptor mixing ratio in increasing the efficiency of Schottky junction organic solar cells », *Org. Electron.*, vol. 14, n° 10, p. 2392-2400, 2013.
- [144] S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. Benson-Smith, D. D. C. Bradley, et J. R. Durrant, « A photophysical study of PCBM thin films », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 445, n° 4-6, p. 276-280, 2007.
- [145] D. Kim, A. D. Aléo, X. Chen, A. D. S. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J. Brédas, et J. Ribierre, « High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter », *Nat. Photonics*, vol. 12, n° February, p. 98-106, 2018.
- [146] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, et C. Adachi, « Thermally activated delayed fluorescence from Sn4+-porphyrin complexes and their application to organic light-

- emitting diodes -A novel mechanism for electroluminescence », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 47, p. 4802-4806, 2009.
- [147] R. Po et J. Roncali, « Beyond efficiency : scalability of molecular donor materials for organic photovoltaics », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, p. 3677-3685, 2016.
- [148] H. D. De Gier, F. Jahani, R. Broer, J. C. Hummelen, et R. W. A. Havenith, « Promising Strategy to Improve Charge Separation in Organic Photovoltaics: Installing Permanent Dipoles in PCBM Analogues », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, n° 27, p. 4664-4671, 2016.
- [149] T. Martens, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, D. Vanderzande, L. De Schepper, et R. Andriessen, « Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV : PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM », *Synth. Met.*, vol. 138, p. 243-247, 2003.
- [150] M. Ali, M. Abbas, S. Karim, R. Tuerhong, A. Generosi, B. Paci, L. Hirsch, et R. Gunnella, « Realization of solution processed multi-layer bulk heterojunction organic solar cells by electro-spray deposition », *Org. Electron.*, vol. 13, n° 10, p. 2130-2137, 2012.
- [151] N. D. Treat, J. A. Nekuda Malik, O. Reid, L. Yu, C. G. Shuttle, G. Rumbles, C. J. Hawker, M. L. Chabiny, P. Smith, et N. Stingelin, « Microstructure formation in molecular and polymer semiconductors assisted by nucleation agents », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 7, p. 628-633, 2013.
- [152] S. Mohamed, D. Demeter, J. A. Laffitte, P. Blanchard, et J. Roncali, « Structure-properties relationships in triarylamine-based donor-acceptor molecules containing naphthyl groups as donor material for organic solar cells », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 9031, p. 22-26, 2015.
- [153] L. Gao, Z. G. Zhang, L. Xue, J. Min, J. Zhang, Z. Wei, et Y. Li, « All-Polymer Solar Cells Based on Absorption-Complementary Polymer Donor and Acceptor with High Power Conversion Efficiency of 8.27% », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 9, p. 1884-1890, 2016.
- [154] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, et A. Facchetti, « A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors », *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 679-687, 2009.
- [155] Z. Chen, Y. Zheng, H. Yan, et A. Facchetti, « Naphthalenedicarboximide-vs Perylenedicarboximide-Based Copolymers. Synthesis and Semiconducting Properties in Bottom-Gate N-Channel Organic Transistors », *JACS Commun.*, vol. 131, p. 8-9, 2009.
- [156] P. Berrouard, A. Pron, J. Veilleux, et M. Leclerc, « Low-Cost Synthesis and Physical Characterization of Thieno[3,4 - c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymers », *J. Org. Chem.*, vol. 77, p. 8167-8173, 2012.
- [157] F. Grenier, P. Berrouard, J. R. Pouliot, H. R. Tseng, A. J. Heeger, et M. Leclerc, « Synthesis of new n-type isoindigo copolymers », *Polym. Chem.*, vol. 4, n° 6, p. 1836-1841, 2013.
- [158] Y. Huang, W. Wen, S. Mukherjee, H. Ade, E. J. Kramer, et G. C. Bazan, « High-Molecular-Weight Insulating Polymers Can Improve the Performance of Molecular Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 24, p. 4168-4172, 2014.
- [159] S. Liu, P. You, J. Li, J. Li, C. Lee, S. Ong, C. Surya, et F. Yan, « Environmental Science adding a high-mobility conjugated polymer », *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, p. 1463-1470, 2015.
- [160] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, et S. Il Seok, « Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors », *Nat. Photonics*, vol. 7, n° 6, p. 486-491, 2013.
- [161] B. I. McCulloch, M. Heeney, et M. Matters, « Polytriarylamine Semiconductors Application of Solution Processable Semiconductors in Organic Electronics », *Mater. Matters*, vol. 4.3, p. 70, 2009.
- [162] N. Tsutsumi, K. Kinashi, K. Masumura, et K. Kono, « Photorefractive dynamics in poly (triarylamine) - based polymer composites », *Opt. Express*, vol. 23, n° 19, p. 7639-7647, 2015.
- [163] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, et J. C. Hummelen, « Electrical and optical design and characterisation of regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5diyl)/fullerene-based heterojunction polymer solar cells », *Synth. Met.*, vol. 138, n° 1-2, p. 299-304, 2003.
- [164] W. Li, K. H. Hendriks, W. S. C. Roelofs, Y. Kim, M. M. Wienk, et R. A. J. Janssen, « Efficient Small

- Bandgap Polymer Solar Cells with High Fill Factors for 300 nm Thick Films », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 23, p. 3182-3186, juin 2013.
- [165] H. Choi, S.-J. Ko, T. Kim, P.-O. Morin, B. Walker, B. H. Lee, M. Leclerc, J. Y. Kim, et A. J. Heeger, « Small-Bandgap Polymer Solar Cells with Unprecedented Short-Circuit Current Density and High Fill Factor », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 21, p. 3318-3324, 2015.
- [166] R. A. Street, D. Davies, P. P. Khlyabich, B. Burkhart, et B. C. Thompson, « Origin of the Tunable Open-Circuit Voltage in Ternary Blend Bulk Heterojunction Organic Solar Cells », p. 1-4, 2013.
- [167] C. Brabec, U. Scherf, et V. Dyakonov, *Device Physics of Thin Film Organic Photovoltaics*. 2014.
- [168] J. Gao, O. Solids, et S. Barbara, « Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers: photoinduced electron transfer », vol. 84, p. 979-980, 1997.
- [169] P. Schilinsky, C. Waldauf, et C. J. Brabec, « Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 20, p. 3885-3887, 2002.
- [170] J. K. J. Van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, et R. A. J. Janssen, « Relating the morphology of poly(p-phenylene vinylene)/ methanofullerene blends to solar-cell performance », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, n° 5, p. 425-434, 2004.
- [171] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, et J. C. Hummelen, « Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, n° 1, p. 38-44, 2004.
- [172] V. Dyakonov, « Electrical aspects of operation of polymer-fullerene solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 451-452, p. 493-497, 2004.
- [173] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, W. L. Leong, L. Ke, G. C. Bazan, et A. J. Heeger, « Intensity Dependence of Current À Voltage Characteristics and Recombination in High-E ffi ciency », *ACS Nano*, n° 5, p. 4569-4577, 2013.
- [174] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, H. Xie, et P. W. M. Blom, « Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer / fullerene solar cells Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer / fullerene solar cells », vol. 203502, n° 2005, 2006.
- [175] C. M. Proctor et T. Nguyen, « Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells », vol. 083301, 2015.
- [176] R. Berera, R. van Grondelle, et J. T. M. Kennis, « Ultrafast transient absorption spectroscopy: Principles and application to photosynthetic systems », *Photosynth. Res.*, vol. 101, n° 2-3, p. 105-118, 2009.
- [177] H. Ohkita et S. Ito, « Transient absorption spectroscopy of polymer-based thin- fi lm solar cells », *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, n° 20, p. 4397-4417, 2011.
- [178] P. Roy, A. Jha, et J. Dasgupta, « Photoinduced charge generation rates in soluble P3HT: PCBM nano-aggregates predict the solvent-dependent film morphology », *Nanoscale*, vol. 8, n° 5, p. 2768-2777, 2016.
- [179] O. V Mikhnenko, P. W. M. Blom, et T. Nguyen, « Environmental Science Exciton diffusion in organic semiconductors », n° September 2008, p. 1867-1888, 2015.
- [180] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, P. Peumans, A. Yakimov, et S. R. Forrest, « Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells », *J. Appl. Phys.*, vol. 3693, n° 2003, 2012.
- [181] L. Cissé, « Étude des propriétés électroniques des cristaux liquides discotiques pour applications photovoltaïques », Toulouse III, 2008.
- [182] C. M. Proctor, M. Kuik, et T. Q. Nguyen, « Charge carrier recombination in organic solar cells », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, n° 12, p. 1941-1960, 2013.
- [183] T. M. Clarke, F. C. Jamieson, et J. R. Durrant, « Transient Absorption Studies of Bimolecular Recombination Dynamics in Polythiophene / Fullerene Blend Films », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 20934-20941, 2009.

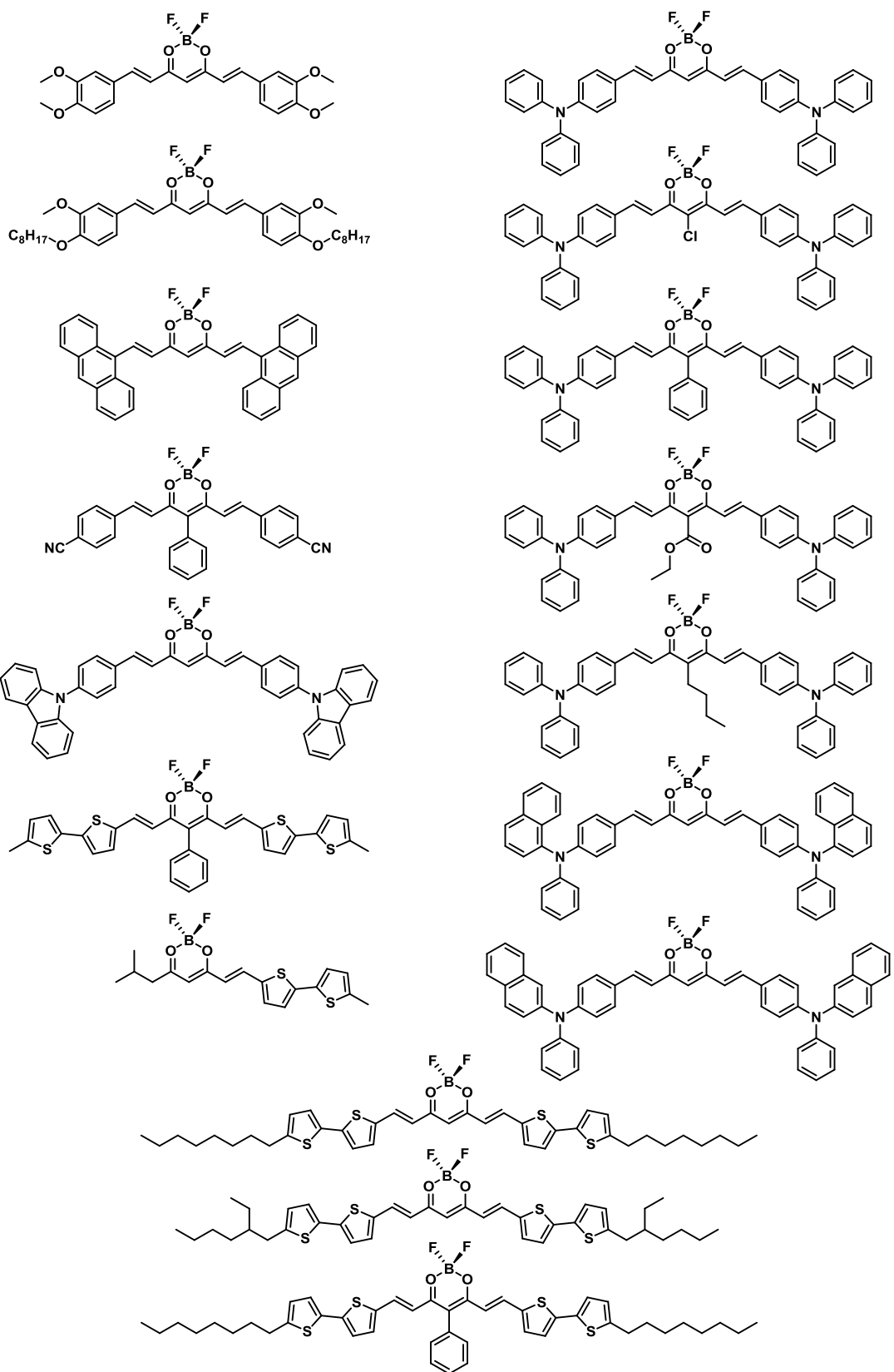
- [184] S. K. Hau, H. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O. Malley, A. K. Jen, S. K. Hau, H. Yip, N. S. Baek, J. Zou, et K. O. Malley, « Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer », vol. 253301, p. 2006-2009, 2008.
- [185] E. Destouesse, S. Chambon, L. Hirsch, et G. Wantz, « Solution-Processed Small-Molecule Bulk Heterojunctions : Leakage Currents and the Dewetting Issue for Inverted Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, p. 24663-24669, 2015.
- [186] Y. Zhou, C. Fuentes-hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J. Brédas *et al.*, « A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics », *Sciences (New. York).*, vol. 336, n° April, p. 327-332, 2012.
- [187] Y. Murat, « Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs », Thèse de doctorat en électronique, sous la direction de Guillaume Wantz, Université de Bordeaux, 2017.
- [188] M. Kielar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, et L. Hirsch, « Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications », *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 1-11, 2016.
- [189] J. Zerong, Wang; Uta, Wille; Eusebio, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*. 2017.
- [190] S. Sutti, G. Williams, et H. Aziz, « Role of the donor material and the donor-acceptor mixing ratio in increasing the efficiency of Schottky junction organic solar cells », *Org. Electron.*, vol. 14, n° 10, p. 2392-2400, 2013.
- [191] M. Jørgensen, K. Norrman, et F. C. Krebs, « Stability/degradation of polymer solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 7, p. 686-714, 2008.
- [192] K. Kamada, T. Namikawa, S. Senatore, C. Matthews, P. Å. Lenne, O. Maury, C. Andraud, M. Ponce-vargas, B. Le Guennic, D. Jacquemin, P. Agbo, D. D. An, S. S. Gauny, X. Liu, R. J. Abergel, F. Fages, et A. D. Alø, « Boron Difluoride Curcuminoid Fluorophores with Enhanced Two-Photon Excited Fluorescence Emission and Versatile Living-Cell Imaging Properties », p. 5219-5232, 2016.

Annexe et appendices

Annexe 1 – Liste des matériaux utilisés

Matériau ou solvant	Fournisseur	Spécification
1,2,4 - Triméthylbenzène	Sigma Aldrich	98 %
1,8-Diiodooctane (DIO)	Sigma Aldrich	
Acétate de zinc	Sigma Aldrich	> 99 %
Acétone	VWR	Grade technique
Aluminium	Neyco	
Argent	Neyco	99,99 %
Benzaldéhyde	Sigma Aldrich	99,5 %
BTA (IRGACLEAR XT 386)	BASF	
Calcium	Sigma Aldrich	> 99 %
Chlorobenzène	Sigma Aldrich	99,8 %, anhydre
Chloroforme	Sigma Aldrich	> 99 %, anhydre stabilisant amylènes ou éthanol
Cyclohexanone	Sigma Aldrich	99,5 %
Ethanol	VWR	96 %
Ethanol absolue	VWR	
Ethanol amine	Sigma Aldrich	
ITO	VisionTek	10 ohm/carré
Isopropanol	Fisher Scientist	Grade électronique
Mésithylène	Acros Organic	99 %
N2200	1-Material Inc	
o-Dichlorobenzène	Sigma Aldrich	99 %
Or	Neyco	
Oxyde de molybdène (MoO3)	Neyco	99,95 %
o-xylène	Sigma Aldrich	97 % anhydre
P3HT	Solaris	
PC ₆₁ BM	Solaris	
PC ₇₁ BM	Solaris	> 99 %
PDPPDPP	Brillant Matters	Mn = 56, Mw = 340
PDPP-TT	Brillant Matters	
PEDOT:PSS	Heraeus	Clevios PH
PEDOT:PSS	Heraeus	HTL Solar
PEIE	Sigma Aldrich	35-40 m% dans H2O
PiITPD	Brillant Matters	Mn = 18 kg/mol, Mw = 44 kg/mol
Polystyrène	Sigma Aldrich	Mw = 280 000 g/mol
PTAA	Solaris	17 kDa
PTPD	Brillant Matters	Mn = 22 kg/mol, Mw = 31 kg/mol
PVK	Acros Organic	Mn = 56400 g/mol, Mw = 135600 g/mol

Appendice 1 – Structure chimique des dérivés curcuminoïdes étudiés



Appendice 2 – Absorption des dérivés curcuminoïdes

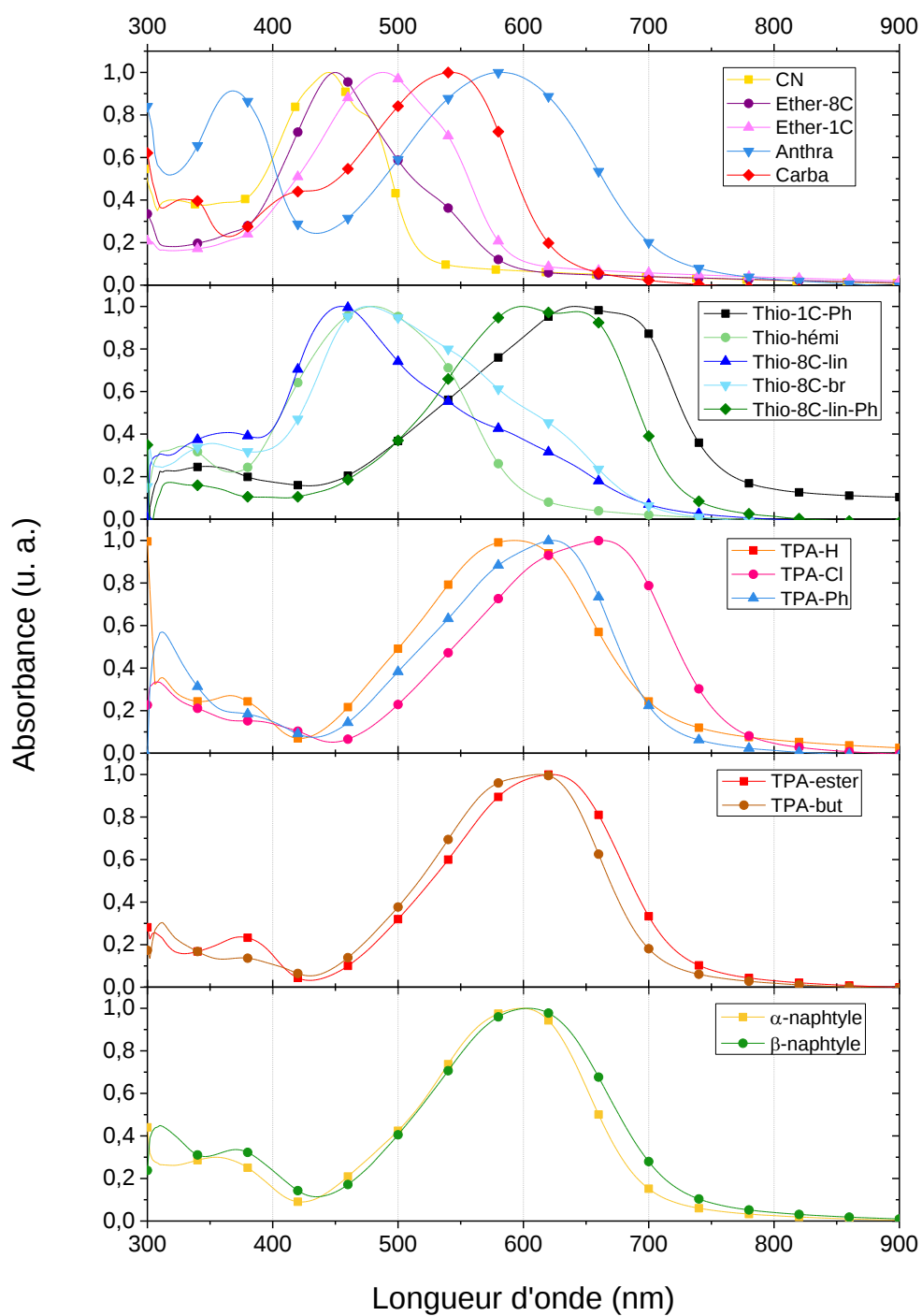


Figure 87. Spectres d'absorption des différents dérivés curcuminoïdes à l'état solide (films minces, à partir de solution de chlorobenzène). Normalisés par leur absorbance maximale.

Appendice 3 – Courbes de transfert et de mobilité

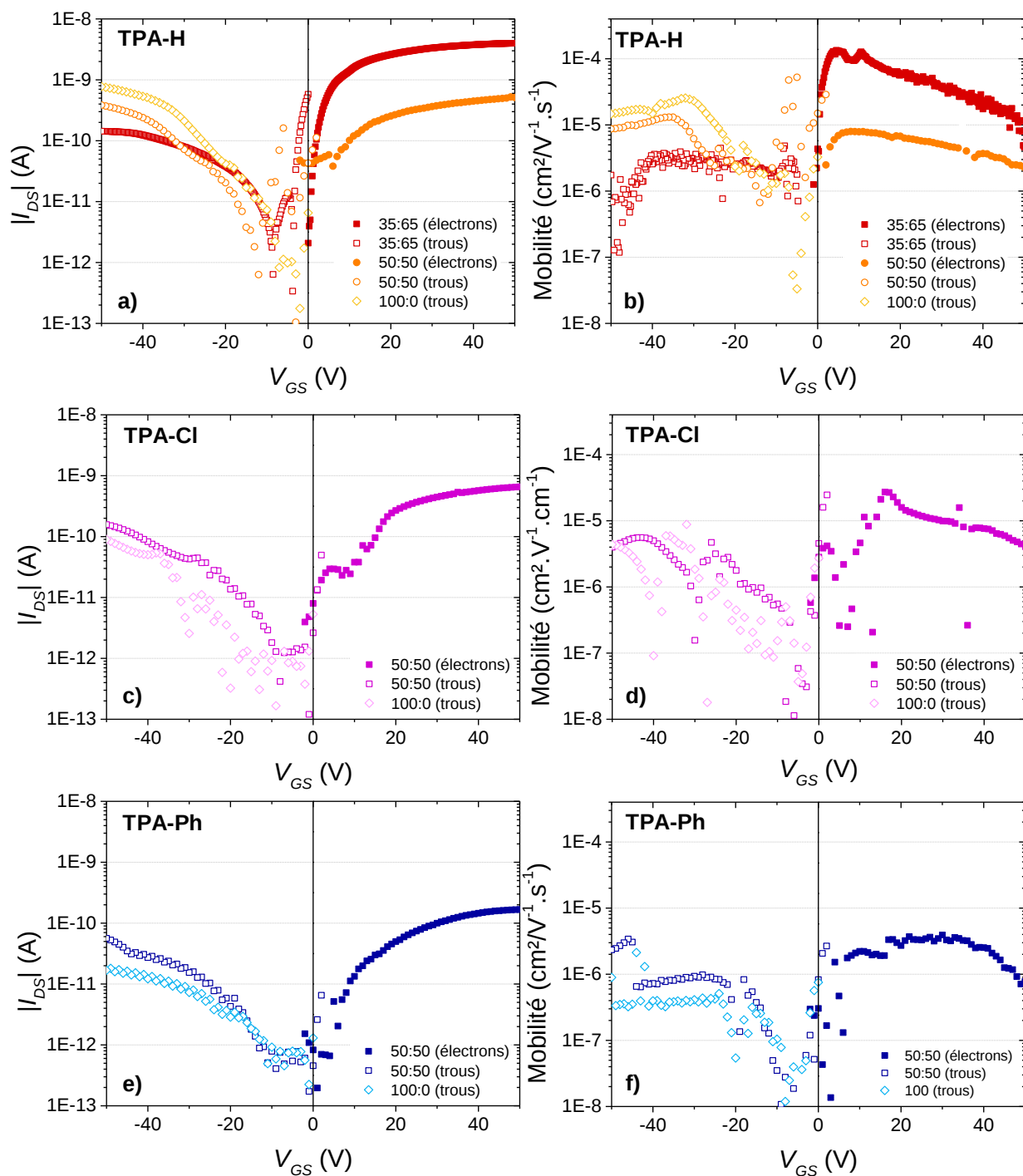


Figure 88. Courbes de transfert (a,c,e) et de mobilité (b,d,f), de haut en bas de **TPA-H**, **TPA-Cl**, **TPA-Ph** pour différent ratio dérivé curcuminoïde:PC₆₁BM).

Liste des publications

Florence Archet, Dandan Yao, Sylvain Chambon, Mamatimin Abbas, Anthony D'Aléo, Gabriel Canard, Miguel Ponce-Vargas, Elena Zaborova, Boris Le Guennic, Guillaume Wantz, Frédéric Fages. Synthesis of Bioinspired Curcuminoid Small Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells with High Open-Circuit Voltage. *ACS Energy Letters*, 2 (6), pp 1303–1307, 2017.

Liste des présentations orales à des conférences

Bio-inspired Small Molecules From One-pot Synthesis for High Open-Circuit Voltage Organic Solar Cells. *Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC)*, 2017.

Bio-Inspired Small Molecules From One-Pot Synthesis for High Open-Circuit Voltage Organic Solar Cells. *International Symposium on Functional π -Electron Systems (FPi 13)*, 2017.

Semi-Conducteurs Organiques Bio-Inspirés et Bas-Coûts pour Cellules Solaires Photovoltaïques. *Journées Nationales du Photovoltaïque (JNPV)*, 2016.