



HAL
open science

Cellules photovoltaïques organiques sur substrat flexible avec électrode supérieure transparente

Marina Richet

► **To cite this version:**

Marina Richet. Cellules photovoltaïques organiques sur substrat flexible avec électrode supérieure transparente. Electronique. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0035 . tel-03168654

HAL Id: tel-03168654

<https://theses.hal.science/tel-03168654>

Submitted on 14 Mar 2021

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 et de l'INGENIEUR

SPÉCIALITÉ

Electronique

Par Marina RICHET

**Cellules photovoltaïques organiques sur substrat flexible
avec électrode supérieure transparente**

Sous la direction de : Laurence VIGNAU et Eric CLOUTET

Soutenue le 13 mars 2019

Membres du jury :

M. Jean-Jacques SIMON, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille
M. Johann BOUCLE, Maître de conférences à l'Université de Limoges
Mme. Isabelle DUFOUR, Professeur à l'Université de Bordeaux
M. Pierre BATOCCHI, Ingénieur de recherche à Bollig und Kemper
Mme. Laurence VIGNAU, Professeur à l'ENSCBP
M. Eric CLOUTET, Directeur de recherche au CNRS

Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse

Cellules photovoltaïques organiques sur substrat flexible avec électrode supérieure transparente

Résumé : Une cellule photovoltaïque organique est constituée d'une couche photoabsorbante comprise entre deux électrodes dont l'une au moins est transparente. Généralement, les cellules sont illuminées au travers de l'électrode inférieure transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Néanmoins, de nombreuses applications comme l'automobile nécessitant un éclairage par le dessus du module, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de cellules photovoltaïques sur substrat flexible, avec l'électrode inférieure opaque et l'électrode transparente déposée sur le dessus de la cellule. Deux types d'architectures ont été développés. Dans le premier cas, la cellule solaire organique finale a été entièrement déposée par des techniques de dépôt en voie liquide avec les deux électrodes en PEDOT:PSS imprimées par jet d'encre. Dans le second cas, les cellules ont été élaborées sur électrode d'argent avec une électrode supérieure transparente tricouche oxyde/métal/oxyde ($\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$) évaporée thermiquement. Les cellules solaires organiques réalisées selon la seconde architecture ont été connectées en série afin de créer un module photovoltaïque organique. Ce dernier a permis d'alimenter et de faire briller une LED.

Mots clés : cellules solaires organiques, électrode supérieure transparente, PEDOT:PSS, électrode tricouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, dépôt par voie liquide, substrat flexible

Organic photovoltaic cells on flexible substrate with top transparent electrode

Abstract : An organic solar cell is made of a photoactive layer sandwiched between two electrodes among which one at least is transparent. Usually, solar cells are illuminated through the tin-doped indium oxide (ITO) bottom transparent electrode. Nevertheless, many applications like automobile requiring illumination from above the module, we designed photovoltaic cells on a flexible substrate, with an opaque bottom electrode and a top transparent one. Two types of architectures were developed. At first, the final organic solar cell was fully deposited by solution-process with both electrodes made of ink-jet printed PEDOT:PSS. Then the cells were elaborated on a silver bottom electrode with a transparent evaporated oxide/metal/oxide ($\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$) top electrode. The organic solar cells made according to the second structure were connected in series to create an organic photovoltaic module. It allowed to power and shine a white LED.

Keywords : organic solar cells, transparent top electrode, PEDOT:PSS, $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ multilayer electrode, solution-process, flexible substrate

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

Université de Bordeaux, CNRS et Bordeaux INP, UMR 5218, F-33400 Talence, France

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été rythmées par des hauts et des bas mais seul le positif restera grâce à toutes ces merveilleuses rencontres et le soutien que vous m'avez apporté au quotidien.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants au sein de BK, Pierre Batocchi et Jean-François Roland pour toutes les discussions scientifiques que l'on a partagé. Je remercie également Eric Cloutet, mon co-directeur de thèse, pour les discussions plus ou moins scientifiques en réunion ou lors de l'école d'été à Cadillac. Enfin, un remerciement plus particulier à ma directrice de thèse Laurence Vignau que j'ai eu plaisir à côtoyer quotidiennement au laboratoire. Merci pour ta bonne humeur, ta gentillesse et tes conseils avisés.

Un grand merci au jury d'avoir accepté de rapporter et juger ce travail de thèse avec bienveillance.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont participé scientifiquement à ces travaux de thèse. Un énorme merci à Sokha, Roland et surtout Wiljan pour leur aide sur la plateforme ElorPrintTec et pour l'impression jet d'encre. Je tiens à remercier Gilles Pecastaings pour la réalisation des images AFM et Christine Labrugère pour les analyses XPS, aussi bien pour la réalisation que l'exploitation pas toujours simple. Enfin, je souhaite remercier l'équipe du laboratoire de l'IM2NP, Jean-Jacques Simon, David Duché et Carmen Ruiz pour les modélisations.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance de travailler au sein du LCPO où j'ai toujours été bien accueillie. Merci à Najim et Mélanie pour votre aide sur la synthèse du PEDOT. Un grand merci à Alizée pour tous les moments que l'on a partagé et bon courage pour la fin de ta thèse. Je remercie tous les permanents, doctorants et post-doctorants avec qui j'ai passé de bons moments notamment au séminaire du laboratoire.

J'ai eu la chance pendant ma thèse de travailler au sein de la famille Elorga. Je souhaite remercier tous les permanents : Lionel, Sylvain, Guillaume, Damien, Mamatimin, Cédric, Aurore, Nicole, Pascal, Hélène et Claude pour tous les moments passés à la machine à café et leurs conseils scientifiques. Merci également à Isabelle pour avoir accepté d'être la présidente de mon jury de thèse ainsi que pour tes desserts et ta fameuse tarte tatin. J'ai vu défiler de nombreux stagiaires, doctorants et post-doctorants pendant ma thèse. Je remercie la première génération qui était là quand je suis arrivée et qui pour certains sont toujours là : Thérèse, Aurélien, Uyxing, Fred, Gildas, Mylène, Geo, Yang-fang, Yu-tang, Florian, Yolande, Franck, Marcin, William, PH, Gilles et Adrica. Désolée si j'en oublie vous êtes tellement nombreux.

Merci à tous mes co-bureaux, Jérémy, Amine, Tristan, Simon, Luis et Sébastien pour tous les bons moments partagés. Je remercie en particulier Seb pour son travail sur le dernier chapitre de ma thèse et la fabrication de ce module si parfait ! Je retiens également toutes les soirées passées ensemble et notamment ton fameux welcome bar !

Merci à toute la seconde génération : Bruno, Cindy, Alex, Bachir, Kate, Simon G, Onuma, Isabelle, Pierre, Quentin, Elo, Julie, Marco, Florence, Robin, Léa, Suhba et Tugbahan. Merci à tous pour toutes les soirées, après-midi, barbecues que l'on a pu faire ensemble. Tous ces moments resteront gravés à jamais dans ma mémoire.

Enfin, merci à mes parents, mes sœurs, mes amis et mes beaux-parents qui ont tous fait le déplacement pour ma soutenance de thèse et pour leur soutien pendant ces trois années. Pour terminer, merci à mon amour, Benjamin, qui m'a toujours soutenue, aidée et qui a fait tous ces allers-retours chaque week-end depuis Chambéry pour venir me voir. A présent c'est à moi de venir à Chambéry pour notre nouvelle vie à deux qui je l'espère sera aussi belle, voire encore plus belle, que ces quatre années déjà passées à tes côtés.

Introduction générale	10
Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques : du fonctionnement d'une cellule solaire à l'état de l'art des électrodes transparentes	13
I.1. Les cellules solaires organiques	14
I.1.1. Les différentes technologies de photovoltaïque	14
I.1.2. Historique du photovoltaïque organique.....	15
I.1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	17
I.1.3.1. Absorption des photons.....	18
I.1.3.2. Création de l'exciton	19
I.1.3.3. Diffusion de l'exciton à l'interface	19
I.1.3.4. Dissociation de l'exciton	19
I.1.3.5. Transport des charges.....	20
I.1.3.6. Collecte des charges.....	20
I.1.4. Caractérisation d'une cellule solaire organique	21
I.1.4.1. Caractérisation à partir de la courbe intensité-potentiel.....	21
I.1.4.2. Le rendement quantique externe.....	23
I.1.5. Architecture d'une cellule solaire organique	24
I.1.6. Dépôts de couches minces	25
I.1.6.1. Techniques de dépôts par voie sèche.....	25
I.1.6.2. Techniques de dépôts par voie liquide	26
I.1.6.2.1. Spin-coating.....	26
I.1.6.2.2. Doctor Blade	27
I.1.6.2.3. Sérigraphie.....	27
I.1.6.2.4. Slot-die coating.....	27
I.1.6.2.5. Spray-coating.....	28
I.1.6.2.6. Impression jet d'encre.....	28
I.2. Intégration de modules photovoltaïques dans le domaine de l'automobile	30
I.3. Les électrodes transparentes	32
I.3.1. Caractéristiques d'une électrode transparente	32
I.3.1.1. La conductivité électrique.....	32
I.3.1.2. La transmittance	33
I.3.1.3. La figure de mérite	33

I.3.2.	L'électrode d'ITO	35
I.3.2.1.	Les films d'ITO	35
I.3.2.2.	Limites de l'électrode d'ITO	35
I.3.2.2.1.	Ressources d'indium.....	35
I.3.2.2.2.	Méthode de dépôt	36
I.3.3.	Etat de l'art des alternatives à l'ITO	37
I.3.3.1.	Les oxydes transparents conducteurs	37
I.3.3.2.	Les métaux	37
I.3.3.2.1.	Films minces métalliques	37
I.3.3.2.2.	Les grilles métalliques	38
I.3.3.2.3.	Les nanofils métalliques	38
I.3.3.3.	Les matériaux à base de carbone	39
I.3.3.3.1.	Les nanotubes de carbone	39
I.3.3.3.2.	Le graphène	40
I.3.3.4.	Les électrodes tricouches oxyde/métal/oxyde.....	40
I.3.3.5.	Les polymères conducteurs	41
I.3.3.5.1.	Définition	41
I.3.3.5.2.	Synthèse du PEDOT:PSS	43
I.3.3.5.3.	Avantages et limites du PEDOT:PSS	43
I.4.	Etat de l'art des cellules solaires avec une électrode supérieure transparente.....	45
 Chapitre II : Optimisation des cellules solaires organiques sur ITO		49
Introduction		50
II.1.	Cellules solaires avec une couche active de PCDTBT:PC ₇₁ BM	51
II.1.1.	Fabrication d'une cellule solaire à base de PCDTBT:PC ₇₁ BM.....	51
II.1.1.1.	Dépôt du TiO _x	52
II.1.1.2.	Dépôt et caractérisation de la couche active PCDTBT:PC ₇₁ BM	52
II.1.2.	Caractérisation des cellules solaires à base de PCDTBT:PC ₇₁ BM.....	53
II.1.3.	Optimisation des couches interfaciales	54
II.1.3.1.	Couche de transport d'électrons (CTE).....	54
II.1.3.1.1.	Le PolyEthylèneImine Ethanol (PEIE).....	54
II.1.3.1.2.	Cellules Verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag.....	55

II.1.3.1.3.	Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag.....	57
II.1.3.2.	Couche de transport de trous (CTT).....	58
II.1.3.2.1.	Les matériaux de couche de transport de trous	58
II.1.3.2.2.	Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/PEDOT HTL/Ag..	59
II.1.4.	Optimisation de la couche active : dépôt en une seule étape du PEIE et de la couche active.....	63
II.1.4.1.	Motivations	63
II.1.4.2.	Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	64
II.1.4.2.1.	Optimisation de la concentration de PEIE.....	64
II.1.4.2.2.	Optimisation de l'épaisseur de PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM	66
II.1.4.3.	Caractérisations de la surface du film de PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM	67
II.1.4.3.1.	Microscopie à force atomique (AFM).....	67
II.1.4.3.2.	Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS).....	68
II.1.4.4.	Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM/PEDOT HTL/Ag.....	71
II.1.4.5.	Cellules Verre/ITO/PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM/PEDOT HTL/Ag.....	72
II.2.	Cellules solaires avec une couche active de PTB7-Th:PC ₇₁ BM.....	72
II.2.1.	Fabrication des cellules solaires à base de PTB7-Th:PC ₇₁ BM.....	72
II.2.1.1.	Dépôt du ZnO sol-gel	73
II.2.1.2.	Dépôt de la couche active et de l'électrode supérieure.....	73
II.2.2.	Caractérisation des cellules solaires à base de PTB7-Th:PC ₇₁ BM	74
II.2.3.	Optimisation de la couche de transport d'électrons	75
II.3.	Conclusions.....	76

Chapitre III : Cellules solaires organiques comportant des électrodes en PEDOT déposées par impression jet d'encre sur verre et PET 79

III.1.	Fabrication de l'électrode de PEDOT:PSS par impression jet d'encre	81
III.1.1.	Principe de fonctionnement de l'imprimante jet d'encre	81
III.1.2.	Formulation de l'encre	81
III.1.3.	Mouillabilité de l'encre sur le substrat	83
III.1.3.1.	Tension de surface d'un solide	83
III.1.3.2.	Tension superficielle d'un liquide	84
III.1.3.3.	Enveloppe de mouillage.....	85

III.1.4.	Optimisation des paramètres de dépôt	86
III.1.4.1.	Mouillabilité du PEDOT:PSS sur le verre et le PET	86
III.1.4.2.	Optimisation des paramètres de dépôt de l'imprimante.....	89
III.1.5.	Caractérisation des films de PEDOT:PSS sur substrat de verre.....	90
III.1.5.1.	Caractérisation opto-électronique des films de PEDOT:PSS	90
III.1.5.2.	Caractérisation de la surface des films	91
III.2.	Intégration de l'électrode de PEDOT:PSS déposée par jet d'encre dans des cellules solaires organiques sur verre	92
III.2.1.	Cellules Verre/PEDOT:PSS IJ/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag.....	92
III.2.2.	Cellules Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag.....	94
III.2.3.	Cellules Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/PEDOT HTL/Ag	95
III.3.	Intégration de l'électrode PEDOT:PSS:GOPS dans des cellules solaires organiques sur verre	96
III.3.1.	Le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GOPS).....	96
III.3.2.	Caractérisation des électrodes avec le GOPS.....	96
III.3.2.1.	Fabrication des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS par impression jet d'encre	96
III.3.2.2.	Analyse de la surface par AFM.....	97
III.3.2.3.	Caractérisation opto-électronique des films de PEDOT:PSS/GOPS.....	98
III.3.3.	Compréhension du mécanisme de réticulation du PEDOT:PSS et du GOPS.....	99
III.3.3.1.	Test qualitatif de réticulation du PEDOT:PSS avec le GOPS.....	99
III.3.3.2.	Analyse par spectroscopie à rayon X (XPS).....	99
III.3.3.3.	Proposition de mécanisme de réticulation.....	103
III.3.4.	Cellules solaires organiques avec une électrode PEDOT:PSS:GOPS	105
III.3.4.1.	Cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	105
III.3.4.2.	Cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC ₇₁ BM/PEDOT HTL/Ag	106
III.3.4.3.	Influence de la température de recuit sur l'électrode de PEDOT:PSS:GOPS	106
III.4.	Influence du contre-ion du PEDOT : remplacement du PSS par du PSTFSI et intégration d'une électrode PEDOT:PSTFSI:GOPS dans des cellules solaires organiques sur verre	108
III.4.1.	Synthèse du PEDOT:PSTFSI	108

III.4.2. Formulation et dépôt par impression jet d'encre.....	109
III.4.3. Caractérisation opto-électronique des électrodes de PEDOT:PSTFSI.....	109
III.4.4. Cellules solaires organiques avec une électrode inférieure en PEDOT:PSTFSI:GOPS	110
III.5. Intégration du PEDOT:PSS:GOPS en tant qu'électrode inférieure sur substrat flexible 111	
III.5.1. Optimisation du dépôt de PEDOT:PSS:GOPS et caractéristique opto-électronique de l'électrode sur substrat flexible.....	111
III.5.2. Cellules solaires organiques avec une électrode inférieure de PEDOT:PSS:GOPS sur substrat PET.....	112
III.6. Cellules solaires avec une électrode supérieure en PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre.....	113
III.6.1. Cellules solaires avec une électrode supérieure en PEDOT:PSS sur substrat Verre/ITO.....	113
III.6.2. Cellules solaires organiques avec deux électrodes en PEDOT:PSS sur verre.....	116
III.6.3. Cellules solaires organiques avec deux électrodes en PEDOT:PSS sur substrat PET chromé flexible.....	118
III.7. Cellules solaires organiques avec une surface active de 1 cm ²	121
III.8. Conclusions.....	123

Chapitre IV : Cellules et modules photovoltaïques organiques sur une électrode d'argent sur substrat flexible127

IV.1. Cellules solaires organiques de référence sur substrat de verre/argent.....	128
IV.1.1. Fabrication des électrodes d'argent et MoO ₃ /Ag/MoO ₃	128
IV.1.2. Caractérisation des cellules solaires de type Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag/MoO ₃	129
IV.2. Cellules solaires organiques sur substrat PET/argent.....	130
IV.2.1. Tests préliminaires de réalisation de cellules solaires	130
IV.2.2. Insertion d'une couche de planarisation.....	131
IV.2.2.1. Utilisation du polystyrène	131
IV.2.2.2. Poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA).....	133
IV.3. Modules photovoltaïques organiques sur PET/argent	135
IV.3.1. Généralités sur les modules photovoltaïques organiques.....	135
IV.3.1.1. Fonctionnement d'un module OPV	135

IV.3.1.1.1. Module en série	135
IV.3.1.1.2. Module en parallèle	136
IV.3.1.2. Caractérisation d'un module OPV.....	137
IV.3.2. Fabrication de modules photovoltaïques organiques.....	137
IV.3.2.1. Méthode de fabrication des modules.....	137
IV.4. Conclusion	141
Conclusion générale.....	144
Annexes.....	148
Annexe A : Techniques expérimentales	148
Annexe B : Résultats complémentaires du chapitre IV.....	150
Références bibliographiques	152

Liste des abréviations :

AFM : Microscope à Force Atomique

Ag NWs : Nanofils d'argent

AM 1.5(G) : Air Mass 1.5 (Global)

CA : Couche active

CdTe : Tellurure de Cadmium

CIGS : Cuivre Indium Gallium Sélénium

CTE : Couche de Transport d'Electrons

CTT : Couche de Transport de Trous

DIO : 1,8-Diiodooctane

DB : Doctor Blade

E-beam : Evaporation par faisceau d'électrons

EQE : Rendement quantique externe

ET : Evaporation thermique

FF : Facteur de Forme

GFF : Facteur de Forme Géométrique

GOPS : (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée

ITO : Oxyde d'Indium dopé à l'étain

IJ : Jet d'encre

I_{sc} : Courant de court-circuit

Jsc : Densité de courant de court-circuit

LED : Diode électroluminescente

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse occupée

MoO₃ : Oxyde de molybdène

NTC : Nanotubes de carbone

o-DCB : ortho-dichlorobenzène

OLED : Diode électroluminescente organique

OPV : Photovoltaïque Organique

OTC : Oxyde Transparent Conducteur

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PC₆₁BM : [6,6]phényl-C₆₁-butanoate de méthyle

PC₇₁BM : [6,6]phényl-C₇₁-butanoate de méthyle

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

PCE : Rendement de conversion énergétique

PEDOT:PSS : Poly(3,4-ethylènedioxythiophène) dopé au Poly(styrène sulfonate) de sodium

PEIE : Poly EthylèneImine Ethanol

PEN : Polynaphtalate d'éthylène

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

PFN : Poly[(9,9-bis(3'-(N,Ndiméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt2,7-(9,9-dioctylfluorène)]

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PS : Polystyrène

PSTFSI : Poly(4-styrène trifluorométhyl(bissulfonylimide)

PTB7-Th : Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl)]

RMS : Rugosité quadratique

Rsh : Résistance parallèle

Rs : Résistance série

R_□ : Résistance surfacique ou résistance carrée

SC : Spin-coating

T(%) : Transmittance optique

TiOx : Oxyde de titane

V_{oc} : Tension en Circuit Ouvert

V₂O₅ : Oxyde de vanadium

WO₃ : Oxyde de tungstène

XPS : Spectroscopie photo-électronique à rayons X

ZnO SG : Oxyde de zinc sous forme sol-gel

ZnO Np : Oxyde de zinc sous forme de nanoparticules

Introduction générale

De nos jours, les besoins en électricité augmentent chaque année à cause des activités humaines. Les énergies traditionnelles telles que le charbon ou le nucléaire sont fortement décriées en raison de la pollution engendrée ou de la dangerosité de leurs productions. Ainsi, depuis quelques années, les recherches se sont portées sur les énergies renouvelables telles que l'hydraulique, l'éolien ou le solaire. Cette dernière est en constant développement notamment du fait de son fort potentiel. En effet, l'énergie provenant du soleil, et absorbée par la terre en une année, est environ 6500 fois plus élevée que les besoins énergétiques annuels mondiaux (calcul effectué d'après les données de l'AFHYPAC en 2015)¹. L'énergie solaire est donc une alternative très intéressante aux énergies fossiles et nucléaires.

Le solaire photovoltaïque se développe ainsi de plus en plus. Le nombre d'installations photovoltaïques dans le monde est en constante augmentation ces dernières années. La technologie repose principalement sur les panneaux solaires fabriqués à base de silicium. Néanmoins, ces modules présentent les désavantages d'être lourds et rigides malgré des rendements de l'ordre de 20 %. Ainsi, une nouvelle technologie avec des cellules à base de composés organiques, appelée photovoltaïque organique, a émergé dans les années 2000. Celle-ci présente des avantages non négligeables tels que la flexibilité et l'imprimabilité des panneaux solaires. Ces cellules organiques présentent des rendements inférieurs à celles à base de silicium mais les applications possibles sont nombreuses. En effet, de par leur flexibilité et leur légèreté, les panneaux organiques peuvent être, par exemple, intégrés à des bâtiments où l'architecture ne permet pas l'installation de panneaux en silicium, ou à des objets divers tels des sacs².

Cette thèse CIFRE est une collaboration entre l'entreprise Bollig und Kemper (fabricant de peintures automobiles), le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) à Bordeaux. L'objectif est d'intégrer des dispositifs photovoltaïques organiques dans le domaine de l'automobile. En effet, le développement des véhicules électriques est en plein essor afin de substituer les moteurs diesel et essence. Les recherches portent notamment sur l'augmentation de l'autonomie kilométrique des véhicules. Ainsi, l'intégration de panneaux solaires pourrait permettre d'alimenter des composants électroniques de faible consommation d'énergie et la batterie serait utilisée uniquement pour l'alimentation du moteur électrique. L'autonomie des voitures s'en trouverait ainsi augmentée.

Dans ces travaux de thèse, les dispositifs seront réalisés sur des substrats flexibles adhésifs afin d'être intégrables à un système de peinture automobile via le collage du film sur la carrosserie. Les cellules solaires sont composées d'une couche active comprise entre deux électrodes. Habituellement, les cellules sont éclairées par l'électrode inférieure qui est transparente et à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'électrode supérieure est opaque et métallique. Dans le cadre de notre projet, les cellules seront illuminées par

l'électrode supérieure, qui devra donc être transparente. L'électrode inférieure en ITO sera remplacée par une électrode de PEDOT déposée par impression jet d'encre ou par une électrode d'argent évaporée. L'électrode supérieure sera soit remplacée par du PEDOT:PSS déposé par impression jet d'encre soit par une électrode évaporée tricouche oxyde/métal/oxyde semi-transparente. Enfin, toutes les autres couches seront déposées par voie liquide afin de pouvoir, par la suite, être imprimables.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à la bibliographie concernant notamment, le fonctionnement des cellules solaires organiques et leurs méthodes de dépôt, l'état de l'art du photovoltaïque et celui des électrodes transparentes. Dans le deuxième chapitre, les travaux se sont portés sur l'élaboration de cellules sur ITO en adaptant les matériaux des couches interfaciales afin d'être compatibles avec les substrats flexibles et de développer les futures structures des cellules. Ensuite, dans le chapitre III, des cellules solaires entièrement déposées par voie liquide seront fabriquées avec les deux électrodes (inférieure et supérieure) semi-transparentes et déposées par impression jet d'encre. Enfin, dans le chapitre IV, des cellules solaires organiques et des modules seront réalisés sur une électrode d'argent opaque avec une électrode supérieure semi-transparente oxyde/métal/oxyde en vue de leur intégration dans un système de peinture automobile.

Chapitre I :

Généralités sur les cellules
photovoltaïques organiques : du
fonctionnement d'une cellule solaire à
l'état de l'art des électrodes
transparentes

Les travaux de cette thèse sont consacrés au développement de cellules solaires sur substrat flexible déposées par voie liquide en vue d'une intégration dans un système de peinture automobile. Tout d'abord, une cellule solaire se compose d'une couche active comprise entre deux électrodes. L'une au moins doit être transparente afin que la lumière incidente puisse traverser la couche active. Dans ces travaux, c'est l'électrode supérieure qui devra l'être. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du fonctionnement d'une cellule solaire et aux techniques de dépôt utilisées. Un état d'avancement de l'intégration du photovoltaïque dans le domaine automobile sera réalisé. Puis, l'état de l'art des électrodes transparentes dans l'électronique organique sera effectué. Enfin, l'accent sera mis sur des architectures originales avec une électrode supérieure transparente.

I.1. Les cellules solaires organiques

Dans la première partie de ce chapitre I, les différentes technologies de photovoltaïque existantes seront décrites dans un premier temps. Puis, dans un deuxième temps, un bref historique sur le photovoltaïque organique sera réalisé. Ensuite, le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques sera expliqué. Enfin, les différentes technologies de dépôt des couches minces seront développées.

I.1.1. Les différentes technologies de photovoltaïque

Les énergies renouvelables telles que le solaire photovoltaïque sont en plein essor. Les applications possibles du photovoltaïque sont nombreuses. Ainsi, différentes technologies ont été développées. Il existe trois générations de cellules solaires.

La première génération correspond aux cellules solaires en silicium mono-cristallin ou polycristallin³. Ces cellules ont des rendements records de conversion photovoltaïque de 26,1 %⁴ et 22,3 %⁵ respectivement. La Figure I-1 présente des photographies des cellules en silicium. Ce sont les cellules les plus communément utilisées puisqu'elles représentent 93 % de la production globale annuelle en 2017 (d'après « Photovoltaics report » établi par le Fraunhofer Institute for Solar Energy le 27 août 2018)⁶. Ces cellules solaires présentent des rendements élevés mais sont rigides du fait de l'épaisseur de la couche de silicium.

La deuxième génération de cellules solaires est appelée « couches minces ». Il existe trois principaux types de cellules : les cellules en silicium amorphe, les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) et les cellules Cuivre-Indium-Gallium-Selenium (CIGS)⁷. Les rendements records sont respectivement de 14 %⁸, 22,1 %⁹ et 22,9 %¹⁰. Ces cellules solaires présentent l'avantage d'être potentiellement flexibles comme l'illustre la Figure I-1.

Les cellules de troisième génération font l'objet des développements les plus récents. Cette génération regroupe les cellules solaires à colorants, dites de Grätzel, les cellules solaires organiques et les cellules solaires à perovskites. Les performances records atteignent respectivement 11,9 %¹¹, 15,6 %¹² (17,3 %¹³ en tandem) et 23,7 %¹⁴. Ces cellules peuvent être flexibles et imprimables par des technologies d'impression à bas coût comme le montre la

Figure I-1. Les cellules solaires organiques, dont la technologie sera décrite dans la suite de ce chapitre sont l'objet de cette thèse.

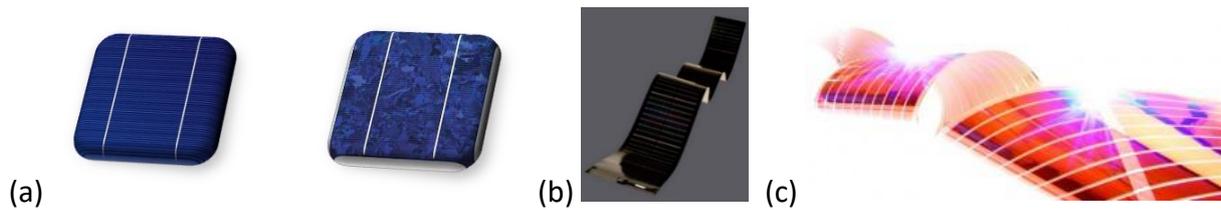


Figure I-1. Différents types de cellules solaires :
 (a) Cellules en silicium mono-cristallin (à gauche) et poly-cristallin (à droite)
 Source : www.photovoltaique.info
 (b) Cellule solaire de seconde génération en CIGS, source : www.globalsolar.com
 (c) Film photovoltaïque organique, source : www.filmphotovoltaique.com

Le graphique établi par le National Renewable Energy Laboratory (NREL) présenté sur la Figure I-2 montre l'évolution des rendements records des différentes technologies photovoltaïques.

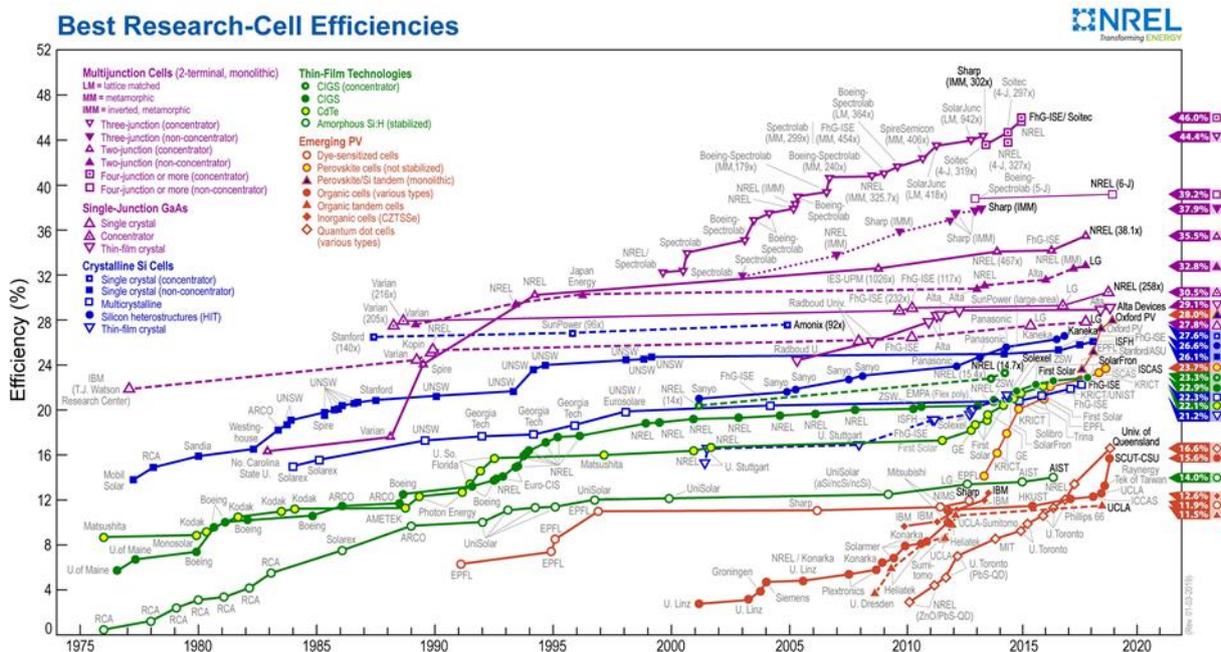


Figure I-2. Graphique NREL daté du 03/01/2019 présentant l'évolution des performances des technologies photovoltaïques en fonction du temps, source : www.nrel.gov

I.1.2. Historique du photovoltaïque organique

Le développement du photovoltaïque organique doit son origine à l'observation de la photoconductivité de l'antracène par Pochettino et al en 1906¹⁵. A la suite de cette découverte, les recherches sur les premiers matériaux semi-conducteurs organiques ont eu lieu. Seulement, la première cellule solaire fabriquée est inorganique. Elle a été fabriquée par le laboratoire Bell en 1954¹⁶, à base de silicium, et avait un rendement de conversion photovoltaïque de 6 %. Puis ce n'est qu'en 1958 que Kearns et Calvin ont fabriqué un dispositif où une couche de paraphénylènediamine recouvre un disque de phtalocyanine de magnésium¹⁷. Une tension en circuit ouvert de 200 mV a alors été mesurée. Néanmoins, les

premières cellules solaires organiques, quant à elles, ne voient le jour qu'à partir des années 1980. En effet, en 1982, la première cellule organique à base de polyacétylène est réalisée par Weinberger¹⁸. Néanmoins, le rendement de conversion photovoltaïque est très faible, de l'ordre de 0,1 %. Par la suite, des dispositifs mettant en évidence un effet photovoltaïque ont été réalisés avec une couche active à base de porphyrines ou de phtalocyanines¹⁹. En 1986, Tang publie ses travaux sur des cellules avec une couche active composé de deux couches de colorants superposés, la phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène²⁰. Cette étude avait déjà été brevetée par l'équipe de Tang en 1979 mais elle n'avait pas été rendue publique²¹. Il s'agit de la découverte de la première cellule solaire bicouche. Un rendement photovoltaïque prometteur de 1 % est obtenu. Ensuite, en 1993, Sariciftci réalise la première cellule avec le buckminsterfullerène (C₆₀) et un polymère le poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV)²². Cependant l'efficacité est seulement de 0,4 % à cause de la faible dissociation des excitons. Puis, en 1995, Hummelen réussit à solubiliser le C₆₀ en le fonctionnalisant²³. Grâce à cette avancée, la même année, Yu va fabriquer la première cellule à hétérojonction volumique avec comme matériau donneur le MEH-PPV et comme matériau accepteur le [6,6]phényl-C61-butanoate de méthyle (PC₆₁BM)²⁴. Un rendement record de 2,9 % est alors obtenu. L'hétérojonction volumique est un réseau interpénétré du donneur et de l'accepteur. Ceci permet une plus grande dissociation des excitons grâce à l'augmentation de l'interface donneur-accepteur. Cette avancée marque le début du développement des cellules solaires organiques. Depuis, les recherches n'ont cessé d'augmenter dans le domaine depuis 1995 comme le montre le graphique de la Figure I-3.

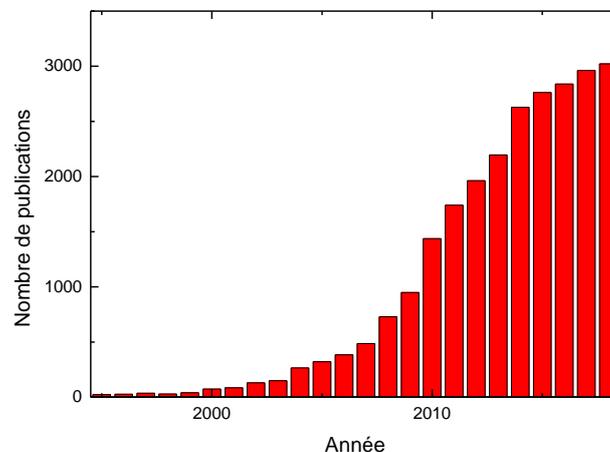


Figure I-3. Evolution du nombre de publications sur les cellules solaires organiques depuis 1995 (d'après les statistiques de Scopus, consulté le 04/02/2019)

De nombreux polymères ont été développés, en tant que donneur couplé au PCBM, permettant d'atteindre des performances toujours plus élevées, de l'ordre de 11 %, avec par exemple le couple donneur/accepteur PffBT4T-20D/PC₇₁BM²⁵. Actuellement, les recherches sur les matériaux pour le photovoltaïque organique sont centrées sur des nouveaux accepteurs d'électrons en remplacement des fullerènes. Ainsi, les cellules atteignent des performances supérieures à 15 %¹², voire 17 % en cellule tandem¹³. Les performances obtenues permettent d'envisager une industrialisation à grande échelle de modules

photovoltaïques organiques par des techniques d'impression telles que le roll-to-roll, le jet d'encre et le slot-die coating²⁶. Le record mondial pour les modules photovoltaïques est de 8,7 % avec une surface active de 802 cm² ²⁷.

I.1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Une cellule solaire est un dispositif permettant de convertir l'énergie issue du rayonnement solaire en énergie électrique. Elle se comporte comme une diode. Classiquement, une cellule solaire organique est constituée d'une couche photoactive absorbante comprise entre des couches de transport et des électrodes comme illustré sur la Figure I-4. La couche active est composée d'un matériau accepteur et d'un donneur d'électrons. Des exemples de matériaux sont présentés sur la Figure I-5. La couche active peut être dite à hétérojonction planaire ou à hétérojonction volumique. L'hétérojonction planaire consiste à déposer en bicouche le matériau donneur et le matériau accepteur. Dans le cas de l'hétérojonction volumique, les deux matériaux sont mélangés dans un solvant et déposés simultanément. Les cellules solaires à hétérojonction volumique sont les plus utilisées puisqu'elles permettent une meilleure dissociation des excitons. En effet, les interfaces donneur-accepteur sont plus nombreuses, ce qui permet à l'exciton d'en atteindre une plus rapidement, évitant ainsi sa recombinaison.

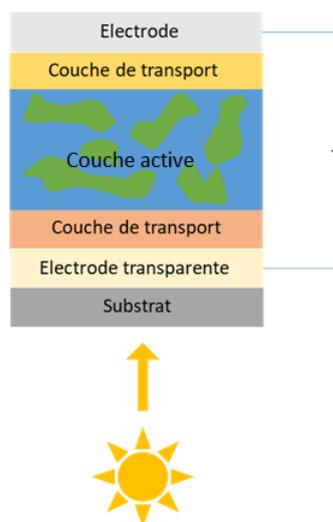


Figure I-4. Structure classique d'une cellule solaire avec une couche active à hétérojonction volumique

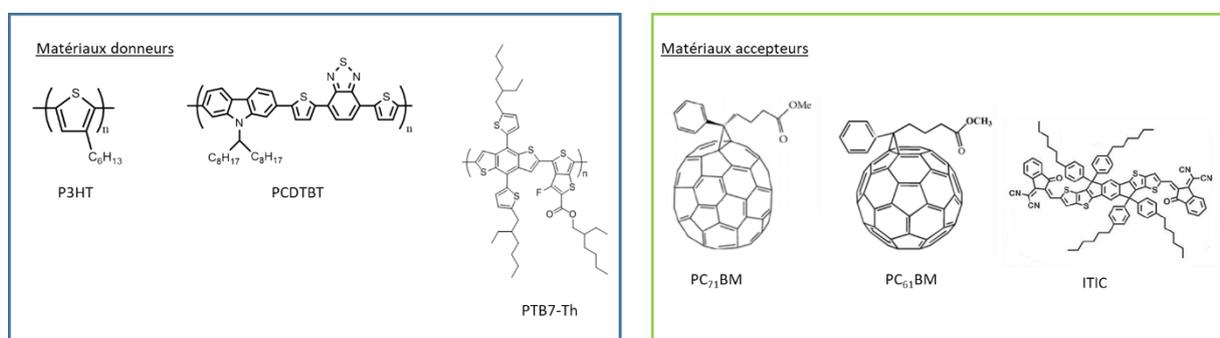


Figure I-5. Exemples de matériaux donneurs et accepteurs pour le photovoltaïque organique

La génération d'électricité à partir d'une cellule solaire organique se déroule en six étapes comme illustré sur la Figure I-6. Tout d'abord, un photon va être absorbé par la couche active (1) et une paire électron-trou, appelée exciton, est générée (2). Cet exciton va diffuser à l'interface donneur-accepteur (3) où il va pouvoir se dissocier (4). Ensuite, l'électron et le trou vont être transportés par les couches interfaciales (5) jusqu'aux électrodes (6). Chacune de ces six étapes va être décrite plus en détail pour bien comprendre le fonctionnement d'une cellule solaire.

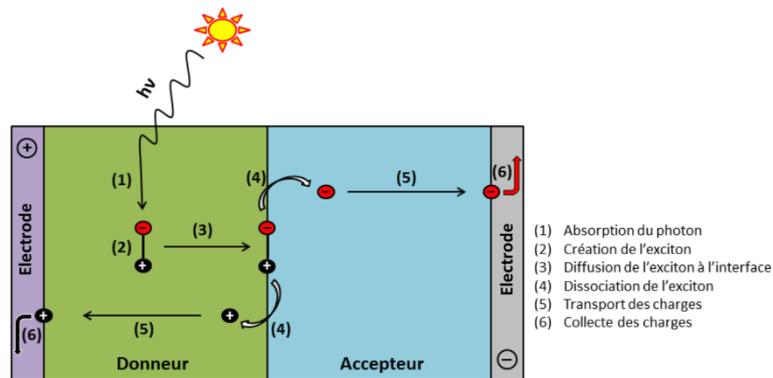


Figure I-6. Schéma de conversion d'un photon en électricité dans une cellule solaire organique

I.1.3.1. Absorption des photons

Les photons absorbés sont issus de la lumière du soleil. Néanmoins, en traversant l'atmosphère, des espèces absorbantes viennent modifier le spectre d'émission du soleil. Ainsi, un modèle de référence, le « Air Mass 1.5 », a été défini. Dans celui-ci, il est considéré que le rayonnement solaire arrive avec un angle de $48,2^\circ$ à la normale de la surface de la terre, sous un ciel dégagé. Dans le cas des cellules solaires, il faut en plus considérer l'inclinaison du dispositif, défini à un angle de 37° , et la lumière réfléchiée par le sol. Ce nouveau modèle est appelé le Air Mass 1.5 Global (AM 1.5 G)²⁸ et sert de référence pour le spectre solaire.

Afin d'obtenir les cellules solaires le plus performantes possibles, la couche active doit absorber le maximum de photons. L'absorption des photons a lieu quand leur énergie est supérieure à celle du gap du matériau. Toutefois, les matériaux semi-conducteurs à gap relativement faible (aux environs de 1,5 eV) seront à privilégier pour maximiser l'absorption et minimiser les phénomènes de thermalisation. Par ailleurs, plus un matériau sera épais, plus l'absorption sera élevée. Toutefois, les semi-conducteurs organiques présentent de faibles mobilités de porteurs de charges, comprises entre environ 10^{-9} et $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant ils possèdent un fort coefficient d'absorption comparé au silicium, généralement supérieur à 10^5 cm^{-1} ²⁹. Par conséquent, des couches actives d'environ 100 nm permettent d'absorber 60 à 90 % des photons sur la plage de longueur d'onde attendue³⁰.

1.1.3.2. Création de l'exciton

L'absorption d'un photon d'énergie suffisante par un semi-conducteur génère un exciton. La notion d'exciton a été décrite par Frenkel en 1931³¹. Il s'agit d'une quasi-particule où un électron est lié à un trou, appelée paire électron-trou, par une certaine énergie. Frenkel a défini deux types d'excitons :

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

Dans le cas des matériaux organiques, l'énergie de liaison, de l'ordre de plusieurs centaines de meV, est élevée. Les excitons créés sont de type Frenkel et seront plus difficilement dissociables que pour les matériaux inorganiques comme le silicium où l'énergie de liaison est très faible (14,7 meV)³².

1.1.3.3. Diffusion de l'exciton à l'interface

Les excitons, afin de créer des charges libres, doivent atteindre un site où ils peuvent se dissocier. Néanmoins, la durée de vie des excitons est très faible, comprise en 1 ps et 1 ns³³. De plus, la longueur de diffusion est également faible, de l'ordre de 10 nm³⁴. Ainsi, afin qu'un maximum de photons absorbés puissent être dissociés, les domaines de dissociation des excitons doivent avoir une taille très proche de la longueur de diffusion. C'est pourquoi l'utilisation de couche active à hétérojonction volumique est favorisée par rapport aux hétérojonctions planaires. En effet, les matériaux donneurs et accepteurs étant mêlés, la distance à parcourir pour atteindre un site de dissociation (l'interface donneur-accepteur) est plus faible et un plus grand nombre d'excitons sera dissocié.

1.1.3.4. Dissociation de l'exciton

La dissociation des excitons ne peut se faire qu'en fournissant une énergie supérieure à l'attraction coulombienne de l'énergie de liaison de la paire électron-trou. Tout d'abord, un exciton peut être dissocié par l'énergie thermique. Néanmoins, à température ambiante, l'énergie fournie est d'environ 25 meV, ce qui est insuffisant dans le cas des molécules organiques ayant des excitons avec une énergie de liaison supérieure à 100 meV. Un champ électrique peut également être appliqué pour dissocier des excitons. Enfin, la dissociation des excitons peut avoir lieu à l'interface donneur-accepteur. Le transfert d'un électron est rendu possible entre la LUMO (orbitale moléculaire la plus basse occupée) du matériau donneur à la LUMO du matériau accepteur si la barrière énergétique entre ces deux niveaux est inférieure à 0,3 eV³⁵ (Figure I-7). Les excitons qui ne peuvent être dissociés se recombineront et ne participeront pas à la création du courant.

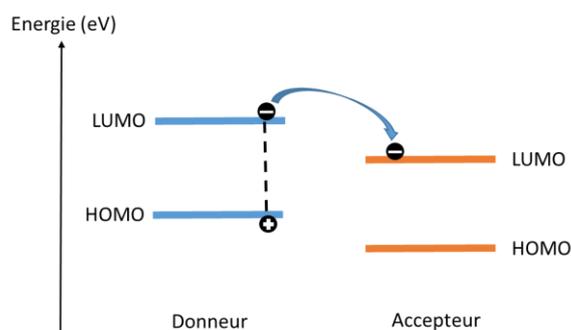


Figure I-7. Niveaux énergétiques des matériaux donneur et accepteur d'électrons

1.1.3.5. Transport des charges

Une fois que l'exciton s'est dissocié, les charges doivent être transportées jusqu'aux électrodes. Le transport de charges est régi par la mobilité des porteurs de charge et la morphologie de la couche active. Einstein et Smoluchowski proposent que dans le cas d'une couche isolée électriquement, le transport s'effectue uniquement par diffusion. La mobilité est alors liée au coefficient de diffusion du milieu par l'équation d'Einstein-Smoluchowski³⁵:

$$\mu = \frac{e \times D}{k_B \times T} \quad (I-1)$$

où e est la charge de l'électron, D le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, la mobilité des charges est définie par l'équation³⁵.

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (I-2)$$

où v est la vitesse des charges et E est l'amplitude du champ électrique. Dans le cas des cellules solaires organiques, le second phénomène domine le transport des charges. Néanmoins, les charges peuvent se recombiner ou être piégées avant d'atteindre l'électrode.

1.1.3.6. Collecte des charges

Les charges créées doivent être transportées jusqu'aux électrodes où elles sont collectées. Cependant, la barrière énergétique entre les niveaux HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et LUMO des matériaux donneurs et accepteurs et les électrodes peut parfois être trop élevée ou les matériaux de couche active ne peuvent pas de façon efficace transporter les charges jusqu'aux électrodes. Ainsi, il est nécessaire d'insérer des couches interfaciales de transport. Il existe des couches de transport de trous (CTT) et des couches de transport d'électrons (CTE). Ces matériaux peuvent être des polymères, des oxydes de métaux de transition, des couches induisant la formation d'un dipôle, des métaux, des monocouches auto-assemblées (SAMs) et des sels^{36,37}. Le choix des couches de transport s'effectue en fonction des températures de recuit et des modes de dépôts souhaités.

I.1.4. Caractérisation d'une cellule solaire organique

I.1.4.1. Caractérisation à partir de la courbe intensité-potentiel

Le rendement photovoltaïque d'une cellule solaire organique est défini à partir de trois paramètres, la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de forme (FF). Ceux-ci sont obtenus à partir de la caractéristique courant-tension de la cellule solaire obtenue sous illumination (Figure I-8).

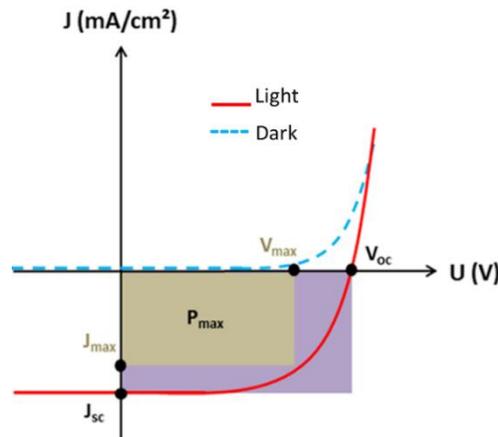


Figure I-8. Courbes J-V d'une cellule solaire organique dans le noir et sous illumination AM 1.5 G

Sous illumination, lorsque la tension appliquée est négative, le champ électrique interne prédomine. La dissociation des excitons et le transport des charges vont s'en trouver facilités. Lorsque l'on applique une différence de potentiel de manière à obtenir une tension nulle, uniquement le champ interne à la cellule existe. Ce point, appelé courant de court-circuit (I_{sc}), représente la génération de charge en condition de court-circuit. Puis, lorsque la différence de potentiel est positive, les champs électriques interne et externe sont de directions opposées et le champ résultant diminue. La puissance maximale du dispositif est obtenue lorsque le produit de J et V est maximal. Lorsque la tension appliquée augmente encore, en un point, les champs électriques se compensent. Ce point est appelé tension en circuit ouvert (V_{oc}). Au-delà de ce point, le champ externe devient supérieur au champ interne et une injection de charges dans la cellule va avoir lieu.

La qualité de la cellule et la facilité à extraire les charges après la dissociation de l'exciton sont définies par le facteur de forme (FF). Il s'agit du rapport entre la puissance au point de fonctionnement maximal et la puissance définie par le V_{oc} et le J_{sc} de la cellule mesurée. Ce facteur, compris entre 0,25 et 1, doit être le plus élevé possible afin de tendre vers un comportement de diode idéale.

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (I-3)$$

Une cellule solaire en fonctionnement peut être schématisée par une diode, une résistance en série (R_s) et une résistance en parallèle (R_{sh}) comme sur la Figure I-9. Le FF est influencé par les valeurs de R_s et R_{sh} ³⁸.

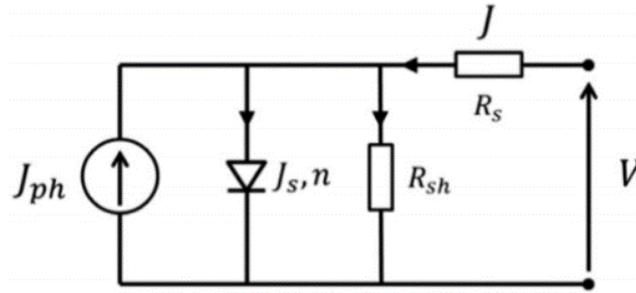


Figure I-9. Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire en fonctionnement

La résistance série est l'addition des résistances que les charges rencontrent lors du fonctionnement de la cellule solaire :

- La résistance des matériaux de la couche active
- La résistance des matériaux des électrodes
- Les résistances de contact aux interfaces
- La résistance liée à la mesure

R_s est calculée à partir de la courbe I-V sous illumination et représente l'inverse de la pente à $V = V_{oc}$.

$$R_s = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0} \quad (I-4)$$

Le facteur de forme sera donc maximal lorsque la résistance série sera faible. De plus, la résistance série étant liée, entre autres, à la résistance des matériaux de l'électrode, la résistance surfacique de l'électrode doit être la plus faible possible.

La résistance parallèle, R_{sh} , représente les pertes de courant dans la cellule solaire. Ces pertes peuvent être dues à des fuites par les bords de la cellule, des défauts dans les couches ou à des recombinaisons d'excitons.

Elle est calculée à partir de la courbe I-V sous illumination et représente l'inverse de la pente à $V = 0$.

$$R_{sh} = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{V \rightarrow 0} \quad (I-5)$$

Le facteur de forme sera donc maximal lorsque la résistance parallèle sera élevée et tendra vers l'infini³⁸.

Enfin, le rendement photovoltaïque (PCE) d'une cellule solaire est défini comme étant le rapport du produit du courant de court-circuit, de la tension en circuit ouvert et du facteur de forme sur la puissance de la lumière incidente (P_{inc}).

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}} \quad (I-6)$$

La puissance de la lumière incidente est fixée à 1000 W.m^{-2} par la norme internationale ISO 9845-1:1992. Le spectre solaire utilisé est l'AM 1.5 G (Figure I-10).

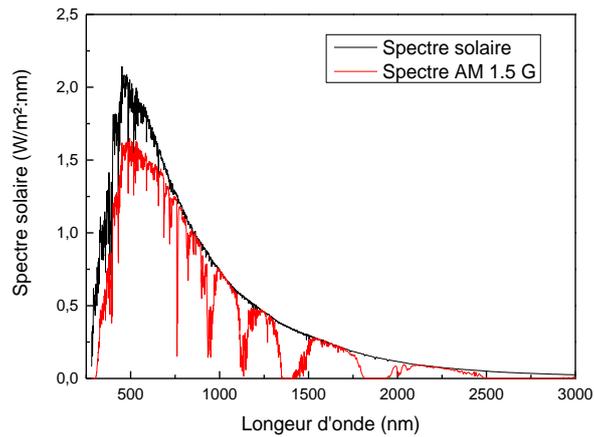


Figure I-10. Spectre solaire AM 1.5 G, d'après <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5>

I.1.4.2. Le rendement quantique externe

La mesure de la courbe intensité-potential permet de définir le rendement sur l'intégralité du spectre. Néanmoins, afin de connaître l'efficacité pour chaque longueur d'onde, il est possible de mesurer le rendement quantique externe (EQE). Celui-ci est défini comme étant le rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{\text{nombre d'électrons collectés}}{\text{nombre de photons incidents}} \quad (I-7)$$

L'EQE est compris entre 0 et 100 %. L'intégration du spectre d'EQE sur toutes les longueurs d'onde permet de calculer la valeur du courant de court-circuit. L'ensemble des charges générées par les photons est égal au courant maximal délivré par la cellule solaire. La valeur d'EQE est limitée par la recombinaison des charges qui ne sont pas collectées. Un exemple d'une courbe d'EQE est présenté sur la Figure I-11.

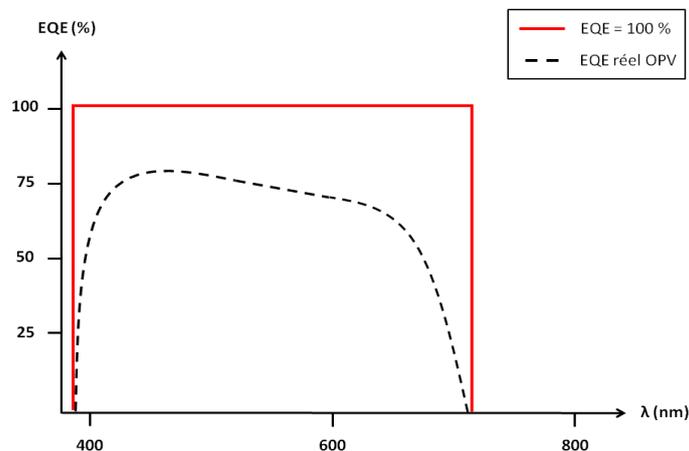


Figure I-11. Exemple de spectre d'une mesure de rendement quantique externe pour une cellule solaire organique

I.1.5. Architecture d'une cellule solaire organique

L'architecture la plus simple est constituée d'une couche active entre deux électrodes. Or, il a été montré qu'il est préférable d'utiliser des couches interfaciales afin de faciliter le transport des charges vers les électrodes et/ou réduire la barrière énergétique entre les matériaux de la couche active et les électrodes. En fonction du niveau énergétique des matériaux utilisés, ceux-ci seront des transporteurs de trous ou d'électrons. Ainsi, deux types d'architectures ont été développés, les cellules dites directes et les cellules dites inverses, représentées sur la Figure I-12.

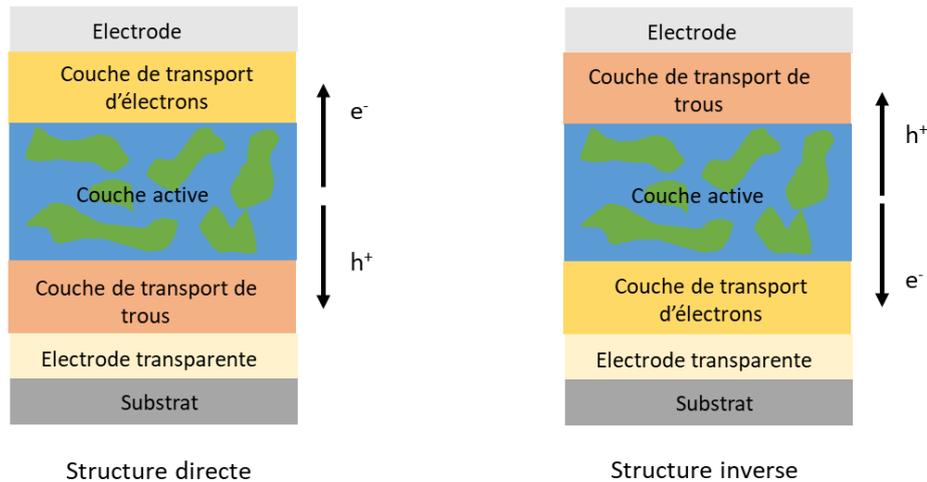


Figure I-12. Structures d'une cellule solaire organique directe et inverse

La structure directe fut la première utilisée et la structure la plus classique est Verre/ITO/PEDOT:PSS/CA/Ca/Al. Cependant, les facteurs dégradant les performances tels que l'exposition à l'oxygène, à l'humidité ou à la lumière sont nombreux³⁹. Le PEDOT:PSS présente des problèmes de stabilité dus à son acidité et son hygroscopicité qui seront évoqués dans le paragraphe I.3.3.5.3. De plus, le calcium et l'aluminium sont des métaux à faible travaux de sortie qui s'oxydent rapidement à l'air. Ainsi, afin de substituer ces matériaux, la structure inverse a été développée. L'architecture la plus commune est Verre/ITO/ZnO/CA/MoO₃/Ag⁴⁰. Les oxydes de métaux de transition utilisés en tant que couches de transport sont également plus stables que le PEDOT:PSS. Par conséquent, dans ces travaux de thèse, l'utilisation de la structure inverse sera privilégiée.

De plus, dans le cadre de cette thèse, l'illumination se fera par l'électrode supérieure qui devra donc être transparente. La structure finale sera inversée par rapport aux architectures classiques (Figure I-13) et l'état de l'art de ce type de structure sera présenté au paragraphe I.4.

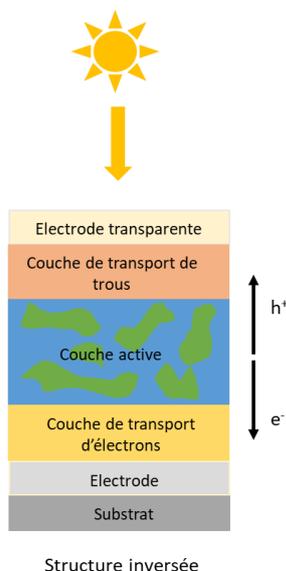


Figure I-13. Structure inversée avec une électrode supérieure transparente

Les architectures présentées ci-dessus incluent un certain nombre de couches minces. Ces dernières peuvent être déposées par voie sèche (évaporation sous vide, pulvérisation) ou par voie humide.

I.1.6. Dépôts de couches minces

Les cellules solaires organiques présentent l'avantage d'être déposables par des techniques connues et maîtrisées. Elles peuvent être déposées par voie sèche par des techniques d'évaporation. Mais, les matériaux organiques peuvent aussi être formulés dans un solvant pour former une encre et ainsi être déposables par voie liquide. Les caractéristiques de celle-ci, telles que la viscosité ou la tension de surface sont ajustées afin de pouvoir être déposées par différentes techniques. Ce paragraphe décrit différentes méthodes de dépôt par voie liquide et par voie sèche utilisées dans l'électronique organique. Cette liste, non exhaustive, se limite aux techniques disponibles dans le cadre de la thèse.

I.1.6.1. Techniques de dépôts par voie sèche

Les techniques de dépôts des couches minces (métaux, oxydes) par voie sèche utilisée dans cette thèse seront l'évaporation thermique et l'évaporation par faisceau d'électrons sous vide à $4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Dans le cas de l'évaporation thermique, le matériau à évaporer est placé dans un creuset, généralement en tungstène ou en céramique afin que la température de fusion du matériau soit inférieure à celle du creuset. Un courant électrique est envoyé entre les deux plots électriques supportant le creuset. Puis, par effet joule, le creuset chauffe et le matériau s'évapore. Les échantillons sont situés au-dessus des matériaux à évaporer.

Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam), celui-ci peut être généré par émission thermoïonique, émission de champs d'électrons ou par la méthode de l'arc

anodique. Le faisceau d'électrons est alors accéléré et concentré sur le matériau à évaporer. L'énergie cinétique est convertie en énergie thermique permettant au matériau de « fondre ». Le matériau s'évapore alors dans tout le bâti d'évaporation et se dépose sur les substrats. Le matériau est placé dans un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau.

Pour les deux techniques, l'épaisseur des couches déposées est mesurée à l'aide d'une microbalance à quartz. Celle-ci mesure la dérive de la fréquence d'oscillation du quartz en fonction de sa masse. Ainsi, en étalonnant l'appareil pour chaque matériau, il est possible de connaître l'épaisseur déposée à partir de la masse s'accumulant sur le quartz.

La Figure I-14 illustre les deux techniques d'évaporation.

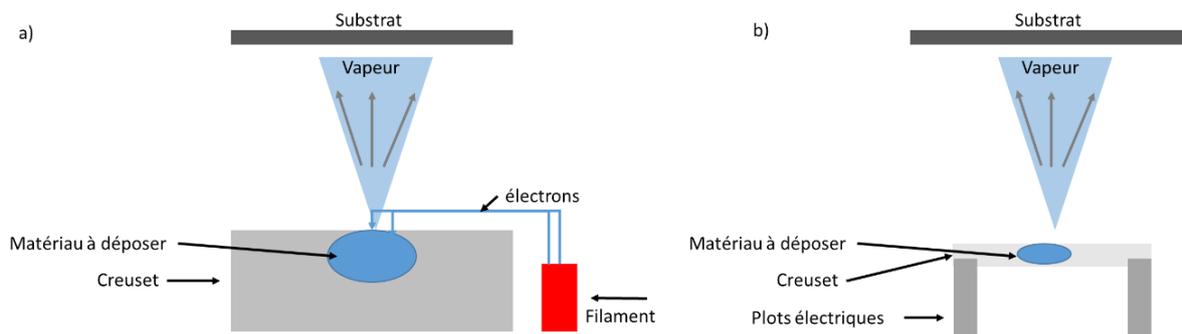


Figure I-14. Schémas illustrant les techniques d'évaporation sous vide (a) évaporation e-beam et (b) évaporation thermique

I.1.6.2. Techniques de dépôts par voie liquide

I.1.6.2.1. Spin-coating

Le « spin-coating », appelé dépôt à la tournette en français, est la technique la plus utilisée pour fabriquer des films de polymères⁴¹. Elle est également très utilisée dans le domaine de l'électronique. La formation des films est obtenue en déposant une goutte d'encre au centre d'un substrat. La tournette tourne ensuite à une certaine vitesse avec une accélération définie par l'utilisateur. En tournant, grâce à la force centrifuge, un film homogène se crée. Le procédé de dépôt est illustré sur la Figure I-15. Les paramètres à maîtriser sont la vitesse de dépôt et la viscosité de la solution⁴². En effet, si la viscosité est trop faible, le film ne restera pas sur le substrat et si la viscosité est trop élevée, le dépôt ne sera pas homogène. La vitesse de rotation, quant à elle, permet de contrôler l'épaisseur de la couche formée. Le dernier paramètre important est le séchage du film. Celui-ci peut être instantané à la fin du dépôt mais un recuit thermique ou un recuit lent dans une atmosphère saturée en solvant peuvent également être effectués^{43,44}.

Cependant, même si cette technique permet d'obtenir des cellules solaires ayant de bonnes performances, elle ne peut être adaptée à des procédés rouleau à rouleau. De plus, elle ne permet pas l'élaboration de motifs et une grande quantité d'encre est éjectée lors du dépôt, ce qui en fait une technique coûteuse.

I.1.6.2.2. Doctor Blade

La technique du « Doctor Blade », appelée dépôt par enduction à racle en français, permet de déposer des films polymères à des épaisseurs contrôlées. Dans ce mode dépôt une racle (lame) à une hauteur et une vitesse déterminée par l'utilisateur vient étaler l'encre déposée sur un bord du substrat (Figure I-15 b). Un film homogène est alors obtenu dont l'épaisseur est contrôlée par la hauteur de la racle. La viscosité de l'encre est généralement plus élevée que pour le spin-coating afin que celle-ci ne flue pas lors du dépôt.

De plus, contrairement au spin-coating, il n'y a que très peu de perte de matière avec cette technique. Grâce à cette méthode, des cellules solaires en poly(3-hexylthiophène) (P3HT)/[6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM) avec des rendements de 4 % ont été obtenues⁴⁵.

Cette méthode est adaptable à un procédé industriel rouleau à rouleau et en fait donc une un procédé intéressant. Cependant, il est très difficile de dessiner des motifs avec cette méthode. Dans la suite de ce chapitre, les techniques décrites permettront l'élaboration de motifs définis.

I.1.6.2.3. Sérigraphie

La sérigraphie est une technique développée et utilisée dans les années 1940 par l'industrie du textile⁴⁶. Elle consiste à créer un film, au motif souhaité, à travers un écran sous tension. L'encre est déposée sur l'écran et une racle vient l'étaler. L'encre pénètre à travers les mailles libres de l'écran et le motif est ainsi obtenu. Contrairement aux techniques précédemment évoquées, la viscosité doit être comprise entre 500 et 5000 mPa.s et les solvants utilisés ne doivent pas être volatiles⁴⁷. L'encre a d'ailleurs un aspect pâteux. L'épaisseur du film déposé correspond à l'épaisseur du masque. La Figure I-15 illustre la méthode de dépôt par sérigraphie⁴⁸. Tous les types de matériaux peuvent être déposés par sérigraphie. Ainsi, Krebs a montré qu'il est possible de produire des cellules grandes surfaces par ce procédé⁴⁹. Cependant, le module possède un très faible rendement de 0,01 %. Toutefois, des cellules solaires organiques avec une couche active à base de P3HT:PC₆₁BM déposée par sérigraphie ont été réalisées par Zhang avec un rendement de 4,2 %⁵⁰. Cette technique est adaptée à une fabrication rouleau à rouleau et permet de créer des motifs.

I.1.6.2.4. Slot-die coating

La technique du slot-die permet de former des films homogènes de polymère. Celle-ci consiste à éjecter une encre à travers les fentes d'un masque. L'épaisseur du film peut être contrôlée en adaptant la vitesse de dépôt et la longueur comprise entre le masque (shim) et le substrat. En effet, plus l'écart entre le masque et le substrat est faible, plus le ménisque formé à la sortie de la tête d'impression augmente et, par conséquent, l'épaisseur du film augmente également⁵¹. La viscosité de l'encre doit être comprise entre 2 et 5000 mPa.s. La Figure I-15 illustre la méthode du slot-die. Des cellules solaires organiques avec une couche active composée de Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-thienyl-2',1',3'-

benzothiadiazole] (PCDTBT) et de [6,6]-phényl-C₇₁-butanoate de méthyle (PC₇₁BM) ont démontré un rendement de conversion photovoltaïque de 4,2 %⁵². Des modules avec six cellules connectées en série ayant un rendement de 3,3 % ont été obtenus avec la même couche active⁵³. Le slot-die est compatible avec les méthodes d'impression rouleau à rouleau. Cependant, les motifs se limitent à des bandes parallèles les unes aux autres.

I.1.6.2.5. Spray-coating

La technique du spray est utilisée dans de nombreux domaines, et plus particulièrement, dans les peintures automobiles. Les premiers dépôts de peintures automobiles par spray ont eu lieu au début du 20^{ème} siècle⁵⁴. Dans cette technique, l'encre avec une viscosité comprise entre 10 et 1000 mPa.s est éjectée sous forme de gouttelettes⁴¹. Ensuite, celles-ci coalescent et sèchent pour former un film homogène. L'épaisseur du film dépend de la formulation de l'encre et du nombre d'éjections. La Figure I-15 illustre la méthode de dépôt par spray⁵⁵. Cette méthode est utilisée dans l'électronique organique. Ainsi, l'équipe de Lidzey a réalisé des cellules solaires où la couche active, PCDTBT:PC₇₁BM, est déposée par spray. Le rendement obtenu de 4 % est similaire à celui obtenu lorsque la couche active est déposée par spin-coating⁵⁶. Il est possible de réaliser des motifs en utilisant des masques.

I.1.6.2.6. Impression jet d'encre

L'impression jet d'encre est une technique très connue puisqu'elle est utilisée de manière domestique dans le domaine de l'informatique. Il existe deux types d'imprimantes, à savoir un procédé à jet d'encre continu et un procédé de jet d'encre à la demande. Ici, uniquement la technologie de jet d'encre à la demande sera décrite. L'éjection des gouttes contenues dans le réservoir de la tête d'impression peut se faire par l'action d'une contrainte thermique ou sous l'impulsion mécanique d'un matériau piézo-électrique⁴¹. Afin de ne pas boucher les buses, la formulation doit avoir une très faible viscosité (environ 10 mPa.s)⁵⁷. Avec cette technique il est possible de déposer les gouttes de façon isolée ou de réaliser un film continu, comme dans le cadre de cette thèse. Les gouttes éjectées par la buse doivent coalescer pour former un film homogène. L'épaisseur peut être contrôlée de différentes manières. Elle dépend du nombre de passages effectué par la buse mais aussi du taux de recouvrement des gouttelettes entre elles. La Figure I-15 illustre le procédé de dépôt par jet d'encre. Le motif obtenu peut avoir toutes les formes souhaitées puisque c'est un dessin digital qui est envoyé à l'imprimante. Des cellules solaires avec un rendement de 5 % avec comme matériau le PCDTBT:PC₇₁BM ont été fabriquées par Jung⁵⁸.

L'impression jet d'encre sera utilisée dans ses travaux de thèse pour la fabrication des électrodes des cellules solaires. Son mode de fonctionnement sera décrit plus en détail dans le chapitre III.

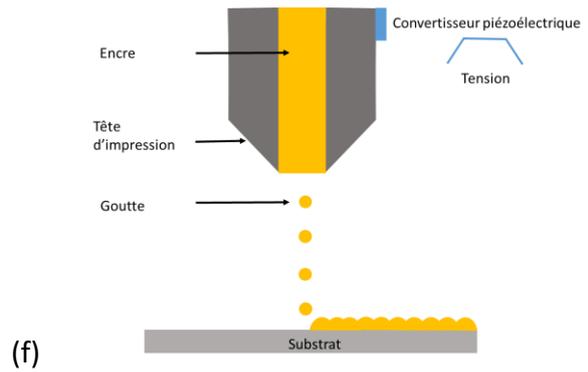
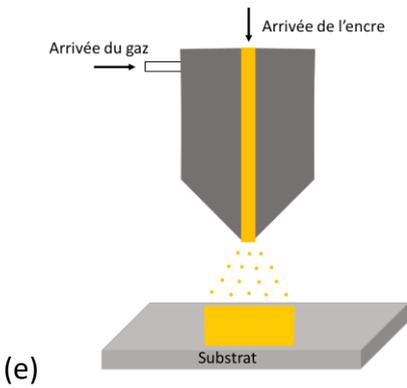
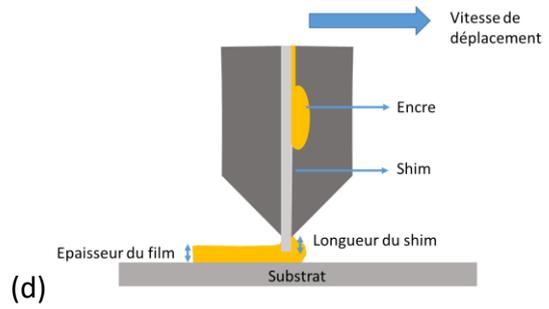
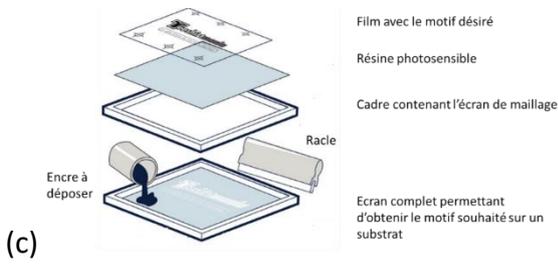
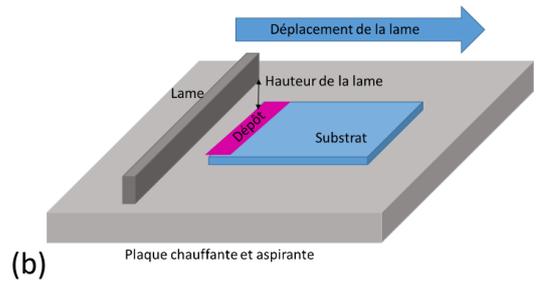
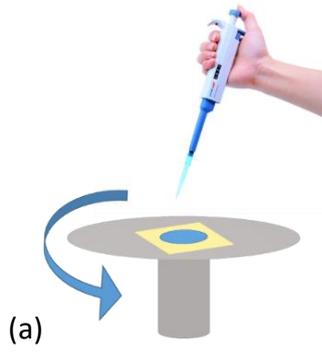


Figure I-15. Schémas des méthodes de dépôts par voie liquide (a) spin-coating, (b) doctor blade, (c) sérigraphie, (d) slot-die, (e) spray et (f) jet d'encre

I.2. Intégration de modules photovoltaïques dans le domaine de l'automobile

L'objectif de la collaboration avec Bollig und Kemper est de travailler sur l'intégration de panneaux solaires photovoltaïques sur une peinture automobile. Quelques voitures, commercialisées ou non, intègrent des panneaux solaires (Tableau I-1). Les données sont récupérées sur les différents sites des constructeurs automobiles ou dans des articles de presse.

Tableau I-1. Etat de l'art des voitures intégrant des panneaux solaires

Véhicule ou constructeur	Etat d'avancement	Technologie photovoltaïque	Surface ou puissance du panneau ou autonomie	Références
Toyota Prius IV	Commercial	Silicium	180 W	59
Karma Revero	Commercial	Silicium	200 W	60
Gaia	Commercial	Silicium	Sur le toit	61
Henen Wonderful Industrial	Commercial	Silicium	300 W	62
Skoda Element	Commercial	Silicium	400 W	63
Sono Motors Sion	Concept	Silicium	7,5 m ²	64
Ford C Max Solar Energy	Concept	Silicium	300 W	65
Lightyear one	Concept	Silicium	400 à 800 km	66
Hanergy Solar R	Concept	Arsénure de gallium	7,5 m ²	67
Camping-car	Concept	Silicium	31 m ²	68
Optifuel Lab 2 Renault (camion)	Concept	Silicium	40 m ²	69
Hyundai et Kia	Concept	Silicium, deuxième génération (semi-transparent), organique ou pérovskites	Non connu	70
Audi	Concept	Couches minces	Non connu	71
Tesla	Concept	Silicium	Non connu	72

La technologie photovoltaïque principalement utilisée est le silicium. De plus, dans ces exemples le panneau solaire est généralement posé sur le toit du véhicule.

Dans cette thèse l'objectif est d'élaborer un petit module photovoltaïque qui sera déposé entre les différentes couches constituant une peinture automobile.

La technologie du photovoltaïque organique a été choisie puisqu'elle permet de réaliser des modules souples et déposables par des technologies en voie liquide peu coûteuse. De plus, elles pourront facilement être intégrées entre deux couches d'une peinture automobile.

Une peinture automobile est constituée nombreuses étapes (Figure I-16):

- La cataphorèse : Elle protège la carrosserie contre la corrosion et permet d'obtenir un bon aspect final du film de peinture. Une résine époxy est déposée par un procédé électrochimique. Sur la ligne de production, le véhicule est immergé dans un bain de cataphorèse.
- L'apprêt : Il permet d'apporter une résistance aux chocs (gravillonnage), de niveler les défauts de la cataphorèse et de la protéger contre les UV. Il participe également à l'aspect final du film. Il apporte un fond coloré et participe parfois à la teinte du véhicule. Dans certaines gammes de peintures, appelées gammes courtes, la couche d'apprêt est supprimée et les caractéristiques apportées par cette dernière doivent être intégrées à la base et au vernis. Ce type de peinture permet de diminuer le nombre d'étapes de fabrication ainsi que les émissions de solvants organiques.
- La base : Elle donne l'aspect final du film (brillant, tendu, clinquant) ainsi que la couleur et les effets (nacré, opaque, métallique). Elle est également une couche de protection contre l'environnement extérieur (rayonnement solaire, agents chimiques et rayures superficielles).
- Le vernis : Il apporte la brillance au film de peinture et une protection contre les attaques de l'environnement extérieur.

Il existe trois types de technologies différentes pour l'apprêt, la base et le vernis. La technologie solvantée (solvants uniquement d'origine organiques), la technologie hydrodiluable (eau + solvants organiques) et la technologie poudre pour l'apprêt et le vernis. La tendance est à l'utilisation de la technologie hydrodiluable qui est plus respectueuse de l'environnement et des applicateurs grâce à la diminution des émissions de solvants organiques (passage de 80 % à 15 %).

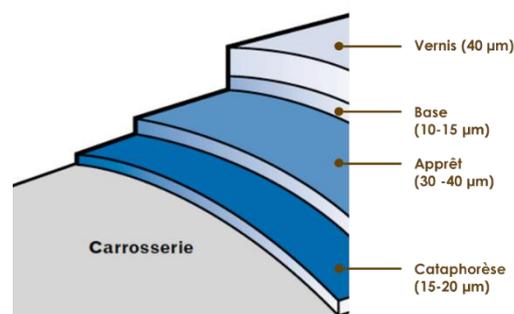


Figure I-16. Structure d'un film de peinture

Les formulations des différentes couches sont complexes et constituées de très nombreux composants. Ainsi, il apparaît difficile d'intégrer directement les cellules solaires organiques dans le film de peinture. Le projet de thèse consistera donc à fabriquer un film photovoltaïque sur un support adhésif. Ce dernier sera ensuite disposé sur la base de la peinture et recouvert par le vernis. Les cellules étant illuminées par le dessus nous avons choisi de travailler sur un support adhésif opaque, l'électrode supérieure devant donc être transparente.

I.3. Les électrodes transparentes

Le fonctionnement d'une cellule solaire ainsi que les méthodes de dépôts des différentes couches viennent d'être développés au paragraphe I.1. Un second point clé dans ces travaux de thèse est l'intégration dans un système de peinture automobile et par conséquent, l'inversion de la structure des cellules. L'électrode supérieure doit ainsi être transparente pour permettre une illumination par le dessus du dispositif. Dans un premier temps, les caractéristiques que doit posséder une électrode transparente seront décrites. Dans un second temps, l'état de l'art des électrodes transparentes sera réalisé. Un intérêt plus particulier sera porté sur les alternatives pouvant être déposées facilement sur le dessus d'une cellule solaire organique par voie liquide ou par voie sèche.

I.3.1. Caractéristiques d'une électrode transparente

Une électrode transparente doit posséder deux caractéristiques : la conductivité électrique et la transparence.

I.3.1.1. La conductivité électrique

La conductivité électrique des électrodes doit être la plus élevée possible afin d'assurer un bon transport des charges. Dans le cas des couches minces, la conductivité est déduite à partir de la mesure de la résistance carrée réalisée par la méthode des quatre pointes schématisée sur la Figure I-17. La résistance carrée s'exprime en Ohm/carré (Ω/\square).

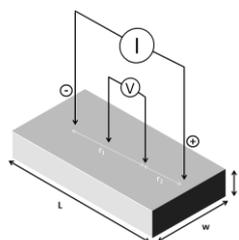


Figure I-17. Schéma de fonctionnement de la mesure de la résistance carrée par la méthode des 4 pointes

La mesure consiste à appliquer un courant fixe entre les deux pointes extérieures. La tension obtenue est mesurée entre les deux pointes intérieures⁷³, les quatre pointes étant équidistantes ($s=1\text{mm}$ dans notre montage). Dans le cas d'un échantillon de grande taille et d'épaisseur négligeable devant l'écartement des pointes on se situe dans le cas d'un dipôle-source de courant dans un espace infini.

Le potentiel est alors défini par l'équation suivante⁷⁴.

$$U = \frac{I \times R_{\square}}{2\pi} \times \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \quad (I-8)$$

où U est la tension mesurée en volts, I est le courant injecté en ampère, R_{\square} est la résistance carrée, et r_1 est la distance entre les pointes 1 et 3 et r_2 est la distance entre les pointes 3 et 4.

Néanmoins, les quatre pointes étant équidistantes, $r_1 = 2 r_2$. On obtient alors l'équation suivante.

$$U = \frac{I \times R_{\square}}{2\pi} \times \ln 2 \quad (I-9)$$

La résistance carrée, R_{\square} , est alors définie selon l'équation suivante.

$$R_{\square} = \frac{U}{I} \times \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{U}{I} \times 4,53 \quad (I-10)$$

D'après cette mesure, il est possible de déterminer la conductivité, σ , de la couche mesurée à condition de connaître son épaisseur, e . Ces grandeurs sont alors reliées par la relation ci-dessous.

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} \times e} \quad (I-11)$$

Une électrode conductrice possède donc une résistance carrée faible.

1.3.1.2. La transmittance

L'électrode, en plus d'être conductrice, doit être transparente. De façon conventionnelle la transmittance (T) d'une électrode transparente est déterminée à 550 nm. Cette convention est discutable car la longueur d'onde optimum dépend de l'application et des matériaux utilisés. Cependant, afin de pouvoir comparer avec la littérature nous avons choisi de mesurer la transmission des électrodes à cette longueur d'onde de 550 nm.

1.3.1.3. La figure de mérite

La qualité d'une électrode transparente est définie par le ratio conductivité-transparence, appelé figure de mérite. Il existe deux manières de la calculer. La première a été développée par Hacke⁷⁵ en 1976 et la seconde résulte de l'adaptation d'une équation décrivant une étude opto-électronique de films fins supraconducteurs⁷⁶. La figure de mérite calculée selon la méthode de Hacke ne sera pas utilisée puisqu'elle est limitée à une transmittance inférieure ou égale à 90 %.

La seconde méthode de calcul de la figure de mérite sera utilisée dans cette thèse. Elle est définie comme étant le rapport entre la conductivité électrique, noté σ_{DC} , et la conductivité optique σ_{OP} . La transmittance T est reliée à la conductivité optique par la relation suivante ⁷⁶.

$$T = \frac{1}{\left(1 + \frac{Z_0}{2} \times \sigma_{OP} \times e\right)^2} \quad (I-12)$$

où Z_0 est l'impédance du vide, qui équivaut à 377Ω et e l'épaisseur du film ⁷⁷.

En remplaçant l'épaisseur e grâce à l'équation $\sigma = \frac{1}{R_{\square} \times e}$, la relation suivante est obtenue.

$$T = \frac{1}{\left(1 + \frac{377}{2 \times R_{\square}} \times \frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}}\right)^2} \quad (I-13)$$

Ainsi, la relation permettant de déterminer la figure de mérite est la suivante.

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{OP}} = \frac{188,5}{R_{\square} \times (T^{-1/2} - 1)} \quad (I-14)$$

Cette relation montre que la figure de mérite est d'autant plus grande que la résistance carrée est faible et que la transmittance est grande. La transmittance en fonction de la résistance surfacique pour un film donné est tracée graphiquement comme illustré sur la Figure I-18⁷⁸. Ainsi, une électrode transparente conductrice sera d'autant plus efficace qu'elle se situera en haut à gauche de ce graphe.

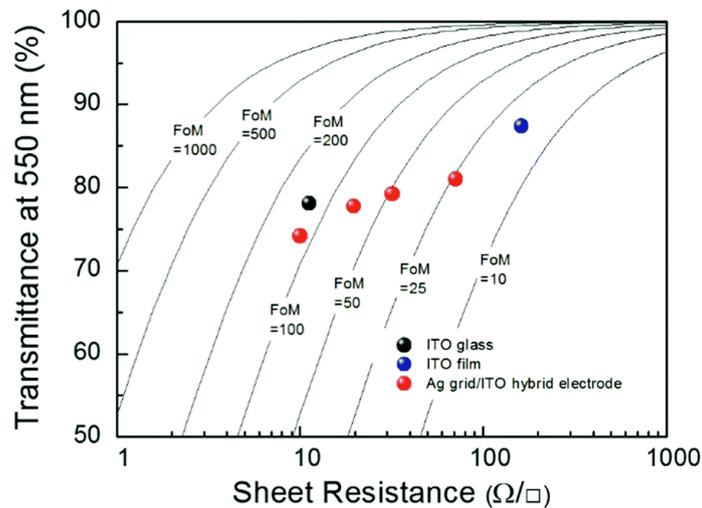


Figure I-18. Transmittance de différentes électrodes transparentes en fonction de la résistance surfacique, détermination de la figure de mérite, repris de ⁷⁸

I.3.2. L'électrode d'ITO

Le matériau le plus utilisé en tant qu'électrode transparente pour la fabrication des cellules solaires organiques est l'oxyde d'indium dopé à l'étain, appelé ITO. Dans cette partie, les avantages et les inconvénients de ce matériau seront détaillés.

I.3.2.1. Les films d'ITO

L'oxyde d'indium dopé à l'étain, ITO, est composé d'oxyde d'indium, In_2O_3 , et d'étain. La composition peut varier avec des taux d'oxyde d'indium généralement compris entre 85 et 95 % et un pourcentage d'étain compris entre 5 et 15 %⁷⁹. Cet oxyde transparent conducteur est une très bonne électrode pour l'électronique puisqu'elle possède une résistance carrée de l'ordre de $10 \Omega/\square$ pour une transmittance supérieure à 80 %. Cela conduit à une figure de mérite d'environ 600.

Ces excellentes caractéristiques opto-électroniques permettent l'utilisation des films d'ITO dans de nombreux domaines de l'électronique. L'ITO est notamment utilisé en tant qu'électrode dans les écrans LCD. Ainsi, la demande est croissante depuis la fabrication des premiers écrans LCD intégrant une électrode d'ITO en 1984⁸⁰. Depuis les années 1990, ceux-ci se sont développés et font maintenant partie intégrante de notre quotidien avec les écrans des smartphones, des tablettes, des ordinateurs portables et des téléviseurs. Les conséquences de cette forte demande seront développées dans le paragraphe I.3.2.2.1.

Les premières cellules solaires intégrant une couche d'ITO dans la structure ont été fabriquées en 1975 par Dubow et al⁸¹. Dans cette cellule solaire, une couche d'ITO est déposée sur un substrat de silicium mono-cristallin. Celle-ci a démontré un rendement de conversion photovoltaïque de 3,3 %. Enfin, la robustesse des films d'ITO sur verre et ses caractéristiques opto-électroniques en font la principale électrode pour la fabrication des cellules solaires organiques.

Néanmoins, ce matériau possède également des inconvénients qui seront décrits dans le paragraphe I.3.2.2.

I.3.2.2. Limites de l'électrode d'ITO

I.3.2.2.1. Ressources d'indium

L'indium est rare puisqu'il est présent seulement à une concentration de 0,1 ppm dans la croûte terrestre⁸². Les ressources d'indium sont donc limitées et s'élevaient, d'après des estimations, à 50 000 tonnes en 2011⁸³. La production mondiale par raffinerie augmente chaque année et a atteint 720 tonnes en 2017⁸⁴ à cause de la demande croissante en ITO pour la production des écrans LCD et des cellules solaires. L'indium est un matériau coûteux, environ 500 USD/kg en mai 2018 (d'après mineralprices.com consulté le 23/08/2018). L'utilisation de l'ITO en tant qu'électrode transparente dans les cellules solaires organiques représente environ un quart du prix d'un module⁸⁵. De plus, les ressources n'étant pas inépuisables, il est nécessaire de s'orienter vers d'autres matériaux pour remplacer l'électrode

d'ITO dans les différents dispositifs. Les alternatives à l'électrode d'ITO pour les cellules solaires organiques seront décrites dans le paragraphe I.3.3.

I.3.2.2.2. Méthode de dépôt

La méthode la plus utilisée pour le dépôt des films d'ITO est la pulvérisation cathodique⁸⁶. Dans un bâti se trouve une cathode (la cible) contenant le matériau à pulvériser et les substrats. Une différence de potentiel est appliquée entre la cible et les substrats. Ainsi, un plasma gazeux, généralement de l'argon, est généré et les atomes d'argon entrent en collision avec la cible. Une couche mince est alors formée à partir des atomes arrachés à la cathode (la cible) par bombardement d'ions provenant du plasma d'argon et qui viennent se fixer sur le substrat⁸⁷. Les modes de décharge de plasma utilisés sont le Radio Frequency (RF) ou le Direct Current (DC). La Figure I-19 illustre le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique. Cette technique nécessite de placer les échantillons dans un bâti sous vide, ce qui est difficilement compatible avec les techniques de rouleau à rouleau envisagées dans le cadre de la fabrication de modules photovoltaïques organiques souples. De plus, les films d'ITO doivent être recuits à 400°C pour diminuer la résistivité⁸⁶. De nouveau, ces températures de recuits ne peuvent être utilisées sur des substrats polymères tels que le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polynaphtalate d'éthylène (PEN). Il est cependant possible de diminuer les températures de recuit. En effet, Du et al, en 2013, ont fabriqué des films d'ITO par évaporation thermique réactive à une température de 160°C. Les films obtenus ont montré une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \text{ cm}^{88}$, comparable aux valeurs obtenues par pulvérisation cathodique. Un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique à température ambiante a également été développé, permettant d'obtenir des films d'ITO sur PET aussi performants que ceux sur verre⁸⁹. Néanmoins, l'ITO étant une céramique avec une structure cristalline⁹⁰, celui-ci s'avère cassant sur les substrats souples. Une diminution de la conductivité a été observée lorsque les films sont soumis à un stress, démontrant ainsi que les films cassent sous cette action⁹¹.

Les performances opto-électroniques de l'ITO sont donc remarquables, mais néanmoins, il présente également de nombreux inconvénients. Ainsi, dans le cadre d'une grande partie de ces travaux de thèse, les cellules solaires étant réalisées sur substrat PET et l'électrode transparente étant déposée sur le dessus il devra être remplacé par une des alternatives présentées dans le chapitre suivant.

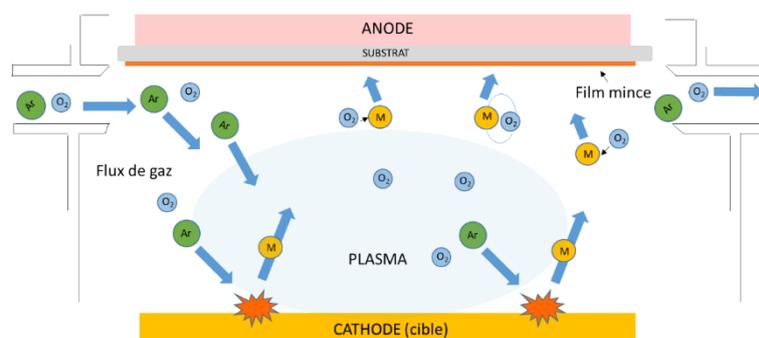


Figure I-19. Schéma illustrant le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

I.3.3. Etat de l'art des alternatives à l'ITO

Dans cette partie un état de l'art des alternatives à l'ITO sera réalisé. Dans un premier temps, les alternatives par voie sèche seront décrites, puis les alternatives par voie liquide.

I.3.3.1. Les oxydes transparents conducteurs

Le paragraphe précédent a montré le grand intérêt des oxydes transparents conducteurs (OTC), tels que l'ITO, en tant qu'électrode transparente pour les cellules solaires. Il a également été démontré l'importance de substituer l'indium. Il existe de nombreux autres oxydes transparents conducteurs tels que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) ou l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Ces matériaux possèdent des caractéristiques opto-électroniques similaires à celle de l'ITO⁹². L'électrode de FTO est très utilisée pour la fabrication des cellules à colorants⁹³. De même, des diodes électroluminescentes organiques ont été réalisées sur des électrodes d'AZO avec des performances similaires à celles obtenues sur ITO⁹⁴. Néanmoins, l'exposition à l'air de ces oxydes augmente la rugosité de surface. De plus, les dépôts sont généralement effectués sous vide par pulvérisation cathodique et il est nécessaire d'effectuer des recuits à des températures d'environ 250°C pour obtenir de faibles résistivités⁹⁵. Tous ces éléments ont fait que nous n'avons pas envisagé les OTC comme une alternative dans le cadre de cette thèse. Cependant, ces oxydes peuvent être intégrés, en fine couche, à des électrodes tricouches oxyde/métal/oxyde conductrices pouvant substituer l'ITO. Ce type d'électrode sera décrit dans le paragraphe I.3.3.4.

I.3.3.2. Les métaux

Les métaux sont de très bons conducteurs électriques mais ils sont généralement opaques. Cependant, certains métaux déposés en couches minces (inférieures à 20 nm) sont optiquement semi-transparentes. Il est également envisageable de déposer des lignes métalliques sur une partie de l'électrode pour augmenter la conductivité tout en maintenant une grande transmittance. Enfin, des études récentes ont montré le fort potentiel des nanofilms métalliques.

I.3.3.2.1. Films minces métalliques

Les métaux peuvent être déposés en couches minces par des procédés de dépôt sous vide. L'épaisseur peut facilement être contrôlée et cette technique permet de déposer des films avec des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Dans ces conditions, des films minces de métaux (Ag, Cu et Au) avec une transmittance comprise entre 50 et 70 %, entre 400 et 800 nm, pour une épaisseur d'environ 10 nm ont été obtenus⁹⁶. Des cellules solaires avec la structure PET/Ag/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/Al ont été réalisées par Yambem et al⁹⁷. Ces cellules présentent des performances de 2,3 %, supérieures aux performances obtenues sur une électrode PET/ITO. Les faibles performances sur l'ITO sont dues à la fragilité des films PET/ITO. Néanmoins, ces électrodes métalliques ont une réflectance élevée qui conduit à une perte de

courant dans les dispositifs⁹⁸. En effet, une partie du rayonnement lumineux est réfléchi avant d'avoir traversé la couche active. Ces films minces métalliques ont un potentiel intéressant, mais afin de réduire la réflectance et d'atténuer la rugosité, des couches d'oxydes transparents seront ajoutées pour former des électrodes tri-couches (paragraphe I.3.3.4).

I.3.3.2.2. Les grilles métalliques

La conductivité des métaux est très intéressante pour obtenir des électrodes conductrices. Cependant, afin d'obtenir des transmittances satisfaisantes, les métaux, généralement de l'argent, ne doivent pas recouvrir la totalité de la surface. La fabrication de grilles permet alors d'assurer une grande conductivité le long des lignes. L'espacement entre les lignes et leurs largeurs sont des paramètres permettant de contrôler la transmittance et la résistance surfacique de l'électrode⁹⁹. Des cellules solaires, avec une couche active composée de PTB7:PC₇₁BM ont été réalisées sur ces électrodes. Les performances photovoltaïques, de l'ordre de 7,4 %, sont similaires à celles obtenues sur une électrode d'ITO. De plus, ces grilles peuvent être imprimées par des technologies d'impression telles que le jet d'encre ou la sérigraphie¹⁰⁰. Cependant, la rugosité de ces électrodes est élevée puisqu'elle correspond à l'épaisseur des lignes d'argent. Ainsi, dans la littérature, il est très courant de recouvrir la grille par du PEDOT:PSS, un polymère conducteur, qui peut être déposé par les mêmes techniques d'impression^{101,102}. L'utilisation des polymères conducteurs en tant qu'électrode sera décrite au paragraphe I.3.3.5.

I.3.3.2.3. Les nanofils métalliques

La dernière utilisation possible des métaux est sous forme de nanofils. Les nanofils d'argent (AgNWs) et de cuivre (CuNWs) sont les principaux utilisés¹⁰³. Ceux-ci peuvent être déposés par de nombreuses techniques, en voie liquide, tels que le spray ou le spin-coating. Les électrodes réalisées présentent des performances opto-électroniques ayant un fort potentiel pour la fabrication de cellules solaires. En effet, une transmittance de 85 % pour une résistance carrée de 13 Ω/\square a été obtenue par Coleman¹⁰⁴. L'équipe de Brabec a intégré ces électrodes de nanofils d'argent dans des cellules solaires. Les performances, de l'ordre de 4 % avec une couche active pDPP5T-2 :PC₆₁BM, sont équivalentes à celles obtenues sur des substrats ITO¹⁰⁵. Néanmoins, les nanofils apparaissent rugueux, ce qui peut provoquer des courts-circuits dans les dispositifs. La rugosité peut être diminuée par l'ajout de couches lissantes telles que le PEDOT:PSS ou les oxydes conducteurs comme l'illustre la Figure I-20.

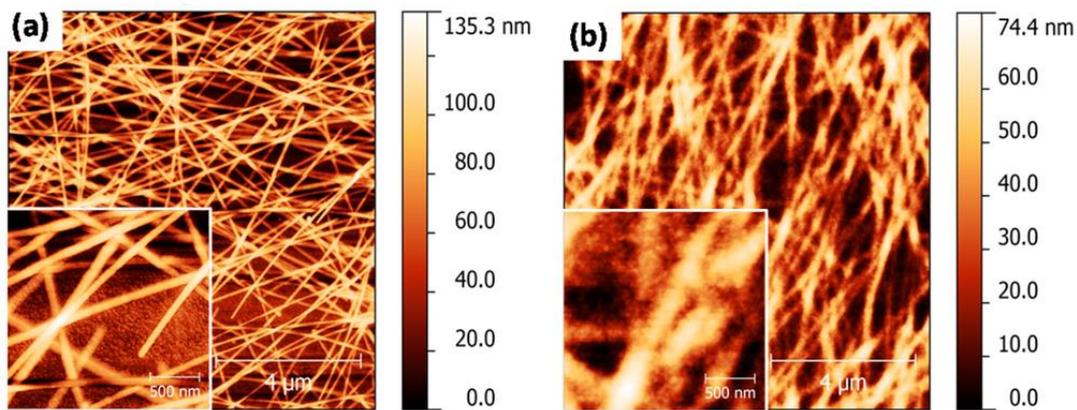


Figure I-20. (a) Image AFM d'une électrode de nanofils d'argent déposée sur du verre, (b) Image AFM d'une électrode de nanofils d'argent recouverts par une couche de PEDOT:PSS¹⁰⁵

I.3.3.3. Les matériaux à base de carbone

I.3.3.3.1. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) ont commencé à être utilisés dans les années 1990. Iijima et al ont montré l'existence de deux types de nanotubes : à simple et multi-parois^{106,107}. Ces matériaux, présentés sur la Figure I-21, cylindriques avec un diamètre nanométrique possèdent une excellente conductivité électrique et de bonnes propriétés mécaniques. En effet, les films de NTC peuvent atteindre une transmittance supérieure à 80 % pour une résistance carrée de 80 Ω/\square . Les films ont un comportement semi-conducteur ou métallique en fonction de la chiralité autour de la paroi¹⁰⁸. Ils possèdent une résistance mécanique très supérieure aux films d'ITO sur PET¹⁰⁹. La conductivité des NTC peut être augmentée par l'ajout d'additifs ou par dopage^{110,111}.

La synthèse des NTC peut être réalisée à partir du graphite par décharge d'arc électrique ou par ablation laser du graphite. La synthèse peut également être effectuée grâce à un procédé de dépôt chimique en phase vapeur par décomposition catalytique d'hydrocarbures^{112,113}. Une fois synthétisés, les NTC sont dispersés dans des solvants, tels que l'eau ou les alcools, et des surfactants pour les rendre hydrophiles afin de former une encre. Celle-ci peut ensuite être déposée par des techniques en voie liquide comme le spray¹¹⁴. Zhang a fabriqué des NTC en grande surface ayant une largeur de 5 cm. Ceux-ci ont été utilisés en tant qu'électrode pour la fabrication de diodes électroluminescentes organiques¹¹⁵. Les nanotubes de carbone peuvent aussi substituer l'ITO pour la fabrication de cellules solaires organiques ou en remplacement de l'oxyde de zinc dans les cellules solaires inorganiques^{114,116}.

I.3.3.3.2. Le graphène

Le graphite est constitué de feuillets, superposés les uns sur les autres. Ces feuillets sont appelés graphène (voir Figure I-21). Ce dernier peut être extrait du graphite en utilisant un morceau d'adhésif. Le feuillet ainsi obtenu est déposé sur un substrat de verre en appuyant délicatement sur l'adhésif. Ces travaux de l'équipe de Novoselov réalisés en 2004 lui ont valu le prix Nobel de physique en 2010¹¹⁷. Sa structure lui donne d'excellentes caractéristiques mécaniques, électroniques et optiques. Néanmoins, la technique employée par Novoselov ne permet pas d'isoler facilement les couches de graphène. Or, les caractéristiques opto-électroniques sont dépendantes du nombre de feuillets¹⁰⁸. Ainsi, la technique la plus utilisée pour faciliter l'exfoliation du graphite est de l'oxyder préalablement. Puis, afin d'obtenir des propriétés similaires au graphène, la forme oxydée doit être réduite¹¹⁸. La résistance carrée et la transmittance diminuent avec l'augmentation du nombre de feuillets. Il est donc important de trouver un compromis entre la résistance carrée et la transmittance afin d'obtenir une électrode transparente conductrice. Des films de graphène ont permis d'obtenir une résistance carrée de $30 \Omega/\square$ pour une transmittance correspondante de 90 %¹¹⁹. Des électrodes transparentes de graphène peuvent être réalisées par des procédés de fabrication rouleau à rouleau.

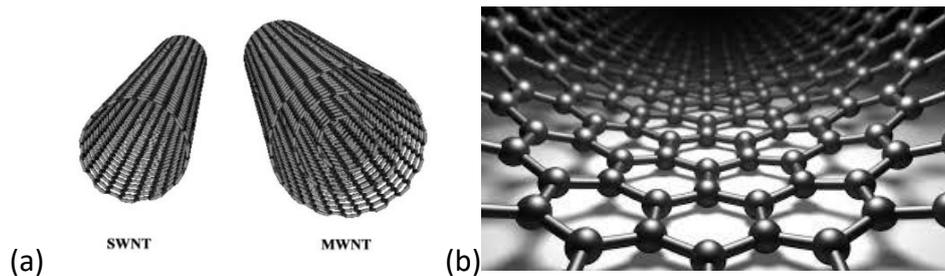


Figure I-21. Structures (a) des nanotubes de carbone et (b) du graphène

I.3.3.4. Les électrodes tricouches oxyde/métal/oxyde

Les oxydes transparents conducteurs et les métaux déposés en couches minces sont des alternatives à l'ITO. Toutefois, il a été montré que ces matériaux, pris séparément, ont des propriétés ou des modes de dépôt qui sont peu compatibles avec la fabrication de cellules solaires organiques sans ITO sur substrat flexible. Cependant, il est possible d'associer ces matériaux pour former une électrode tricouche de type oxyde/métal/oxyde pouvant remplacer l'ITO.

Dans ce type d'électrode, les épaisseurs sont comprises entre 5 et 50 nm pour les couches d'oxydes et entre 5 et 15 nm pour le métal. Les couches d'oxydes permettent de réduire la réflectance du métal. La conductivité de l'électrode correspond alors à celle du métal¹²⁰. Les métaux utilisés sont généralement l'argent ou le cuivre. Les oxydes, quant à eux, sont très variés et il peut s'agir, d'AZO, d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de molybdène (MoO_3), d'oxyde de tungstène (WO_3) ou d'oxyde de vanadium (V_2O_5)^{121,122}. Des résistances carrées de $10 \Omega/\square$ pour des transmittances de 85 % à 550 nm peuvent être obtenues¹²³. Des modélisations mathématiques peuvent être effectuées pour atteindre les meilleures performances opto-

électroniques possibles. L'équipe de Bernède a beaucoup travaillé sur ce sujet et a réalisé des cellules solaires avec des rendements équivalents à ceux obtenus sur de l'ITO¹²⁴. Ces électrodes sont principalement déposées par évaporation et peuvent être déposées sur des substrats flexibles. Néanmoins, les oxydes transparents sont aussi déposables par voie liquide par l'intermédiaire de solutions sol-gel ou de nanoparticules. Le métal peut quant à lui être remplacé par des nanofils d'argent. Les électrodes ainsi obtenues sont une alternative envisageable à l'ITO puisque les cellules solaires réalisées sont performantes^{125,126}.

Le Tableau I-2 présente un état de l'art restrictif des principales structures oxyde/métal/oxyde utilisées en tant qu'électrode transparente.

Tableau I-2. Caractéristiques opto-électroniques et méthodes de dépôt des électrodes transparentes oxyde/métal/oxyde présentes dans la littérature

Structure	Méthode de dépôt	Transmittance à 550 nm (%)	Résistance carrée (Ω/\square)	Référence
ZnO/Ag/ZnO	Pulvérisation	95	7	127
ZnO/Cu/ZnO	Pulvérisation	83	10	128
AZO/Cu/AZO	Pulvérisation	84	9	129
AZO/Au/AZO	Pulvérisation	83	12	130
AZO/Ag/AZO	Pulvérisation	90	5	131
TiOx/Ag/TiOx	Evaporation	85	5	132
SnO ₂ /Ag/SnO ₂	Evaporation	82	7	133
MoO ₃ /Ag/MoO ₃	Evaporation	80	6	134
WO ₃ /Ag/WO ₃	Spin-coating et évaporation	85	4	135

I.3.3.5. Les polymères conducteurs

La dernière alternative à l'ITO est l'utilisation de polymères conducteurs en tant qu'électrode dont le plus courant est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) de sodium, le PEDOT:PSS. Dans un premier temps, la définition d'un semi-conducteur organique sera donnée. Dans un deuxième temps, le cas de l'électrode de PEDOT:PSS sera décrit plus en détail.

I.3.3.5.1. Définition

La conductivité des polymères a été découverte par l'équipe de Shirakawa en 1977. Ces travaux ont été récompensés par l'obtention du prix Nobel de chimie en 2000 attribué à Shirakawa, Heeger et MacDiarmid. Ils ont démontré que c'est la structure du polyacétylène (Figure I-22) qui lui confère des propriétés de conduction¹³⁶.

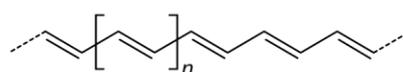


Figure I-22. Structure du polyacétylène

Le polyacétylène est l'exemple le plus simple de polymère conjugué puisqu'il contient une alternance de double et simple liaisons le long de la chaîne carbonée.

Les orbitales atomiques sp^2 formées par hybridation de l'orbitales 2s avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ se recouvrent avec celles des atomes voisins pour former une liaison covalente σ . Ces liaisons constituent le squelette carboné de la molécule. Les orbitales atomiques $2p_z$, contenant chacune un électron, peuvent alors se recouvrir latéralement et donnent lieu à la création de la liaison π . Cette dernière est issue du recouvrement d'une orbitale moléculaire liante π , la plus haute occupée (HOMO) et d'une orbitale antiliante π^* , la plus basse inoccupée (LUMO). La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO d'un polymère conjugué est assimilée au gap électronique entre la bande de valence et la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. Ainsi, les polymères ou molécules conjuguées présentant des alternances de simples et doubles liaisons sont appelées des semi-conducteurs organiques. La Figure I-23 montre le schéma de bande de la molécule d'éthylène.

Les semi-conducteurs organiques peuvent être rendus conducteurs par oxydation ou réduction (Figure I-23) (aussi appelé "dopage" par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques). Les mécanismes de dopage des polymères conducteurs sont variés et seul sera décrit celui du PEDOT:PSS utilisé dans cette thèse au paragraphe I.3.3.5.2.

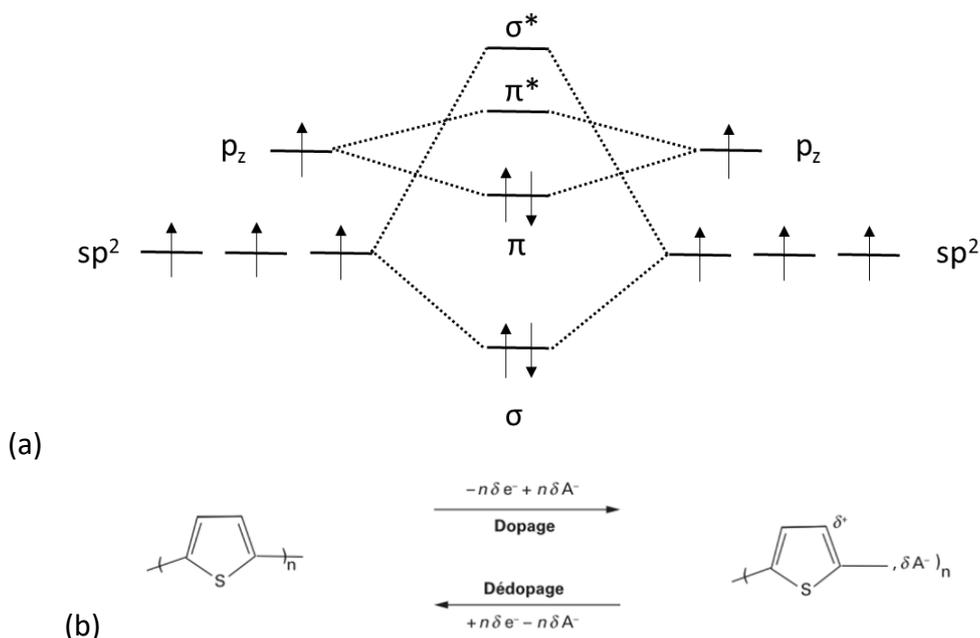


Figure I-23. (a) Schéma de bande de la molécule d'éthylène et (b) « dopage » d'un polythiophène

I.3.3.5.2. Synthèse du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS fait partie de la famille des polymères conducteurs. Sa synthèse, dont la structure chimique est présentée sur la Figure I-24, a été décrite par l'équipe de Peter G. Pickup en 1998^{137,138}. Le PEDOT:PSS est synthétisé dans l'eau à partir du monomère d'EDOT et d'une solution de NaPSS. L'EDOT possède une faible solubilité dans l'eau (2,1 g/L à 20 °C). Il est donc polymérisé dans une solution de NaPSS afin de le solubiliser plus facilement. Le PSS joue également le rôle de contre-ions. La synthèse est une polymérisation oxydante en présence d'un sel de nitrate de fer, le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, dilué dans l'eau. La polymérisation est immédiate et une solution bleu-noire est obtenue. Une filtration est effectuée après 2h afin de récupérer une poudre. Celle-ci est séchée à 50 °C pendant une nuit dans un four sous vide.

Dans le cas du PEDOT:PSS, le PEDOT est dopé chimiquement et les charges positives du PEDOT sont compensées par le PSS. Le dopage consiste à générer un transfert de charges par un mécanisme d'oxydation en présence d'un contre-ion. Ainsi, un « défaut » chargé est créé et la charge peut se propager le long de la chaîne conjuguée. Le PEDOT passe ainsi d'un état semi-conducteur à un état conducteur¹³⁹.

D'autres contre-ions peuvent être utilisés pour apporter des propriétés de plus haute conduction ou une meilleure stabilité. Ainsi, le toluène sulfonate (Tos) ou le poly(4-styrène trifluorométhyl(bissulfonylimide) (PSTFSI) sont utilisés dans la littérature^{140,141}.

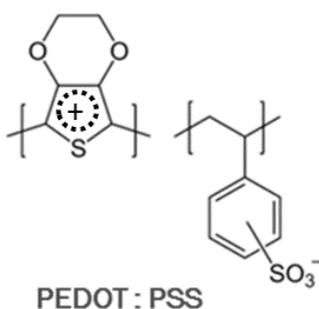


Figure I-24. Structure chimique du PEDOT:PSS

I.3.3.5.3. Avantages et limites du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur qui peut être utilisé à la fois comme couche de transport de trous et comme électrode transparente dans le domaine de l'électronique organique. Le ratio PEDOT/PSS influence la conductivité du matériau. En effet, lorsque l'on augmente la quantité de PSS, la conductivité diminue puisque le PSS s'agrège et crée des zones isolantes¹⁴². Afin de l'utiliser en tant qu'électrode transparente, la conductivité doit être la plus élevée possible. Pour cela, différents solvants et additifs sont utilisés¹⁴³⁻¹⁴⁷. La résistance carrée obtenue peut atteindre $5 \Omega/\square$ pour une épaisseur d'environ $5 \mu\text{m}$ ¹⁴⁵. Néanmoins, à cette épaisseur, l'électrode est conductrice mais non transparente. Des électrodes transparentes ayant une résistance carrée inférieure à $65 \Omega/\square$ pour une transmittance supérieure à 80 % ont été obtenues¹⁴⁸. Les cellules solaires réalisées présentent des performances similaires à des cellules sur électrode d'ITO. La conductivité peut également

être augmentée en fabricant des électrodes hybrides mêlant le PEDOT:PSS avec le graphène, les NTC, les grilles d'argent ou les nanofils métalliques comme vu précédemment.

Le PEDOT:PSS est généralement formulé dans l'eau à une concentration massique d'environ 1 %. Ainsi, il est facilement déposable par des techniques de dépôt par voie liquide qui peuvent être adaptées de l'impression industrielle rouleau à rouleau.

Bien que le PEDOT:PSS puisse substituer l'ITO en tant qu'électrode transparente dans des cellules solaires, il présente néanmoins une forte acidité et il est fortement hygroscopique^{149,150}. Les groupements PSS libres induisent une acidité qui peut être contrôlée par l'ajout d'additifs. Les films de PEDOT:PSS ne sont pas stables en présence d'humidité. En effet, ils sont solubles dans l'eau et des interactions avec les autres matériaux des cellules solaires peuvent avoir lieu¹⁵¹. Ces interactions participent à la dégradation des dispositifs. Toutefois, le PEDOT:PSS peut être réticulé et ainsi, il devient insoluble dans l'eau et les groupements PSS ne peuvent plus interagir avec les autres matériaux. Le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GOPS) est un agent réticulant très utilisé dans la littérature dans la fabrication des transistors électrochimiques¹⁵². Des diodes électroluminescentes organiques ont également été fabriquées en utilisant une électrode transparente de PEDOT:PSS réticulé avec du GOPS. Les films obtenus sont plus stables et l'ajout de GOPS n'influe pas sur les performances des dispositifs¹⁵³.

Dans le cadre de la thèse, nous avons initialement choisi, en accord avec l'entreprise, de déposer l'électrode transparente par impression jet d'encre. Ainsi, au regard des avantages et des inconvénients des différentes alternatives à l'ITO listées, le choix s'est porté sur le PEDOT:PSS. En effet, celui-ci est facilement déposable par jet d'encre. De plus, les limites de cette électrode, à savoir, la conductivité limitée et la stabilité des films sont facilement contrôlables. Le PEDOT:PSS peut être associé à d'autres matériaux conducteurs. Enfin, l'utilisation d'un agent réticulant permet d'augmenter la stabilité des films sans nuire aux performances des dispositifs.

D'autre part, une alternative par voie sèche sera également utilisée. Le choix s'est porté sur les électrodes tricouches oxyde/métal/oxyde évaporées thermiquement qui présentent un fort potentiel et qui sont facilement mises en œuvre au laboratoire. De plus, tout comme le PEDOT:PSS, elles ont déjà été utilisées en tant qu'électrode supérieure transparente qui fera l'objet du paragraphe I.4.

I.4. Etat de l'art des cellules solaires avec une électrode supérieure transparente

Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi une architecture particulière, avec l'électrode transparente déposée sur le dessus, afin de pouvoir les intégrer facilement par collage sur une carrosserie automobile. Par conséquent, un état de l'art des cellules solaires ayant une électrode supérieure transparente est réalisé afin de déterminer l'électrode la plus adaptée à ce projet (Tableau I-3).

Un intérêt particulier s'est porté sur les électrodes en nanofils d'argent, celles à base de PEDOT:PSS et les électrodes tricouches oxyde-métal-oxyde (O-M-O).

Tableau I-3. Etat de l'art succinct des électrodes transparentes pouvant être utilisées en tant qu'électrode supérieure dans des cellules solaires organiques

Electrode inférieure	Electrode supérieure	Méthode de dépôt de l'électrode supérieure	Couche active	PCE (%)	Référence
Métal	PEDOT:PSS	Spin-coating	P3HT:PC ₆₁ BM	3,11	154
Argent	MoO ₃ /Ag/MoO ₃	Evaporation	PTB7:PC ₇₁ BM	7,18	155
Métal	PEDOT:PSS et grille d'argent	Spin-coating et évaporation	P3HT:PC ₆₁ BM	1,53	156
ITO	MoO ₃ /Ag/V ₂ O ₅	Evaporation	P3HT:PC ₆₁ BM	1,55	157
ITO	MoO ₃ /Ag/WO ₃	Evaporation	P3HT:PC ₆₁ BM	1,48	157
ITO	MoO ₃ /Ag/MoO ₃	Evaporation	P3HT:PC ₆₁ BM	0,96	157
ITO	V ₂ O ₅ /Ag/V ₂ O ₅	Evaporation	P3HT:PC ₆₁ BM	1,30	158
Nanofils d'argent (AgNws)	PEDOT:PSS/AgNws	Jet d'encre	PV2000:PC ₇₁ BM	4,3	159
AgNws	AgNws	Doctor Blade	pDPP5T-2	2,85	105
AgNws	AgNws	Spray	Si-PCPDTBT:P3HT:PC ₆₁ BM	2,2	160
Argent	PEDOT:PSS/AgNws	Spray	P3HT:PC ₆₁ BM	2,50	161
ITO	CPP-PEDOT/PEDOT PH 1000	Spin-coating	P3HT:PC ₆₁ BM	2,4	162
Grille argent/PEDOT	PEDOT:PSS/Grille argent	Jet d'encre	P3HT:PC ₆₁ BM	1,6	101
Grille argent/PEDOT	PEDOT:PSS/Grille argent	Jet d'encre	ActivInk PV2000	4,1	101
ITO	AgNws	Jet d'encre	P3HT:PC ₆₁ BM	2,71	163

L'utilisation de nanofils d'argent est une solution cohérente et prometteuse en termes de performances photovoltaïques. Néanmoins, même si l'impression jet d'encre est utilisée dans

la littérature pour leurs dépôts, cela semble très compliqué (bouchage très important des buses d'impression). Ainsi, cette option ne sera pas choisie dans le cadre de cette thèse.

Les électrodes de PEDOT:PSS et PEDOT:PSS + grille d'argent permettent d'obtenir des performances encourageantes. Les deux matériaux sont, de plus, facilement déposables par impression jet d'encre. Des cellules solaires seront donc réalisées au chapitre III avec cette électrode.

Les électrodes tricouches oxyde/métal/oxyde ont permis d'atteindre les plus hauts rendements avec une couche active à base de PTB7:PC₇₁BM sur une électrode inférieure d'argent. Ce type d'architecture fera donc l'objet du chapitre IV de ce manuscrit.

Enfin, afin de réaliser des cellules solaires par voie liquide sur substrat flexible, les matériaux des couches de transport devront être optimisés afin d'être compatibles avec de l'impression jet d'encre. Leurs températures de recuit ne devront pas excéder 100-120°C afin d'être transposables sur des substrats PET. La formulation de la couche active pourra également être optimisée afin d'être plus facilement déposable par impression jet d'encre. Ces travaux seront effectués au chapitre II de cette thèse.

Chapitre II :

Optimisation des cellules solaires organiques sur ITO

Dans le cadre de ces travaux de thèse, des cellules solaires sur des substrats flexibles avec l'électrode supérieure transparente sont réalisées. La voie liquide (spin-coating, jet d'encre, Dr Blade) sera préférée à la voie sèche (évaporation ou pulvérisation) dans la mesure du possible.

Cependant, un travail en amont a été nécessaire afin de choisir les matériaux optimums de couche active, de transport de charge ou d'électrodes. Ce chapitre sera donc consacré à l'optimisation des matériaux des couches interfaciales et de la couche active afin de pouvoir les utiliser sur substrat souple et de les déposer par voie liquide. Dans ce chapitre, les cellules solaires seront réalisées sur substrat de verre/ITO avec l'électrode supérieure opaque (Ag). Le remplacement du substrat de verre par du PET, de l'électrode d'ITO par une électrode opaque et de l'électrode d'argent supérieure par une électrode transparente sera effectué par la suite et les résultats seront présentés dans les chapitres III et IV.

Introduction

Dans cette thèse, deux couches actives différentes seront utilisées, à savoir le poly[N- 9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) et le Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothiopheno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl)] (PTB7-Th) et en tant que matériau donneur et le PC₇₁BM en tant qu'accepteur (Figure II-1). Certaines architectures de cellules solaires présentées serviront de référence pour les chapitres III et IV.

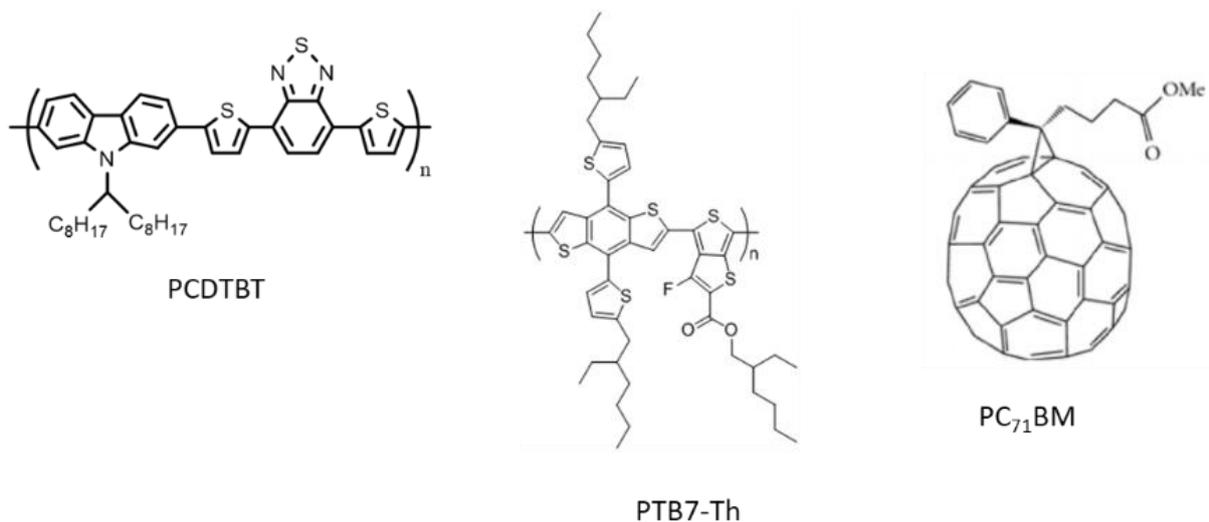
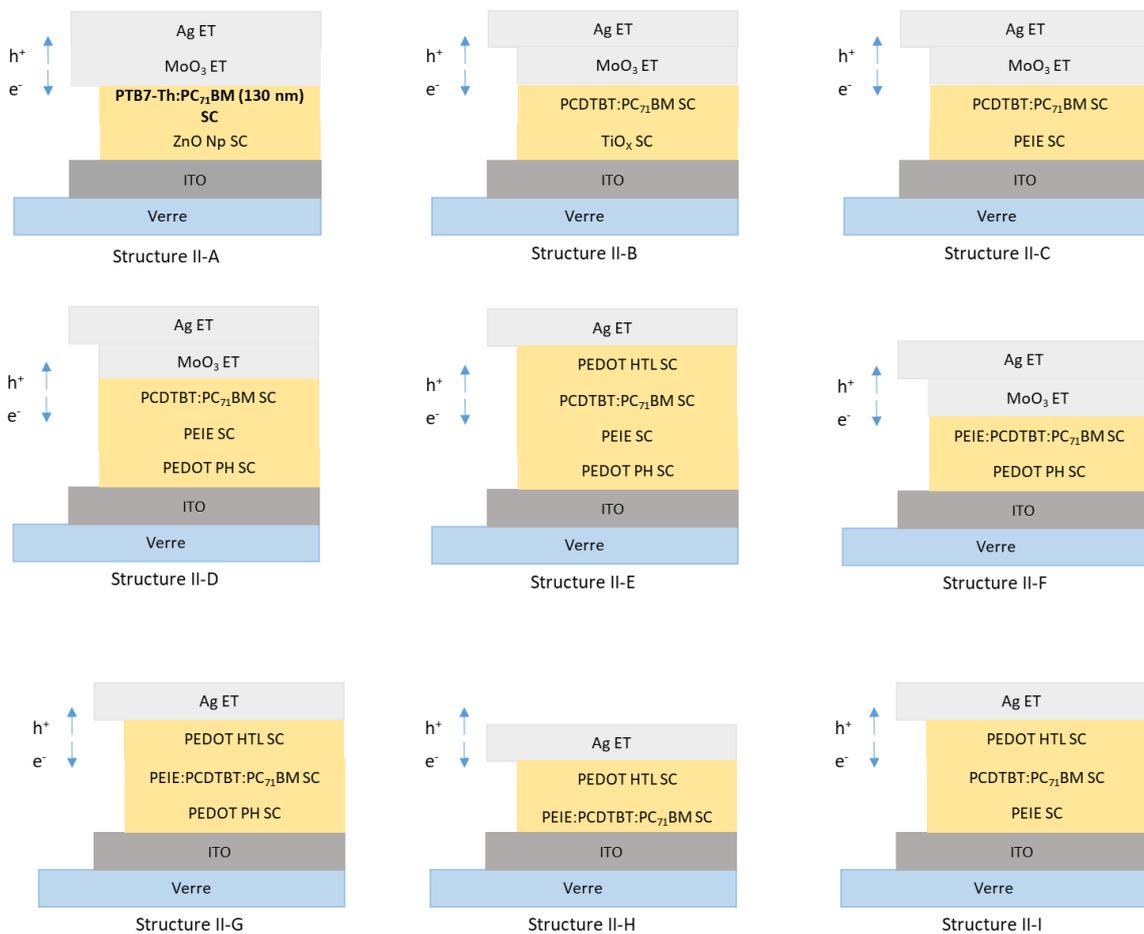


Figure II-1. Structures chimiques des matériaux donneurs utilisés, le PCDTBT et le PTB7-Th et l'accepteur PC₇₁BM

Les différentes structures des cellules solaires utilisées dans ce chapitre sont résumées sur la Figure II-2 et indexées de A à I. Par souci de clarté, nous y ferons référence dans la présentation des travaux.



Légende : SC = spin-coating, IJ = jet d'encre, ET = évaporation thermique

Figure II-2. Ensemble des structures réalisées dans le chapitre II

II.1. Cellules solaires avec une couche active de PCDTBT:PC₇₁BM

II.1.1. Fabrication d'une cellule solaire à base de PCDTBT:PC₇₁BM

Dans cette partie, la cellule de référence avait déjà été optimisée au laboratoire avant mon arrivée. Le choix de la couche active s'est porté sur le couple PCDTBT:PC₇₁BM puisqu'il est connu dans la littérature pour sa stabilité¹⁶⁴. Ce matériau a été synthétisé pour la première fois par l'équipe de Mario Leclerc en 2007¹⁶⁵. De plus, le PCDTBT (matériau donneur) associé au PC₇₁BM (matériau accepteur) permet d'obtenir des performances de l'ordre de 6%¹⁶⁶. Cette couche active peut également être déposée avec succès par impression jet d'encre^{167,168}. L'architecture choisie est Verre/ITO/TiO_x/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-B).

II.1.1.1. Dépôt du TiO_x

La solution de sol-gel d'oxyde de titane, TiO_x, est préparée à partir d'un précurseur, l'isopropoxyde de titane (IV) (Sigma Aldrich), à une concentration de 0,05 M dans de l'éthanol absolu contenant 0,001 v/v % d'acide chlorhydrique. La solution est agitée à température ambiante pendant 24 h avant utilisation. Avant le dépôt du TiO_x, les substrats sont placés sous UV-ozone pendant 15 minutes afin d'éliminer toutes les traces de produits organiques restantes et de rendre la surface hydrophile pour améliorer l'adhésion. Le dépôt est effectué par spin-coating à une vitesse de 1000 rpm pendant 60 secondes. Les échantillons sont ensuite placés dans une boîte de pétri à l'air pendant une heure pour que l'hydrolyse se produise et atteindre la stœchiométrie optimale de l'oxyde. Un recuit de 10 minutes à 150°C est effectué en boîte à gants dans une atmosphère inerte. Ce procédé a été optimisé auparavant au laboratoire. L'épaisseur des films obtenus est d'environ 25 ± 5 nm.

II.1.1.2. Dépôt et caractérisation de la couche active PCDTBT:PC₇₁BM

Des cellules solaires avec une couche active PCDTBT:PC₇₁BM avaient déjà été effectuées avant mon arrivée au laboratoire. Ainsi, la formulation était déjà optimisée pour le lot utilisé.

Deux lots de PCDTBT achetés chez PCAS ont été utilisés. Le lot 1 possède une pureté supérieure à 99,9 % et une masse molaire de 125 kDa d'après le fournisseur. Le PC₇₁BM provient de Solaris et a une pureté supérieure à 99 %.

En milieu de thèse nous avons dû commander un nouveau lot (lot 2) qui s'est révélé de bien moins bonne qualité. Ce point sera discuté un peu plus tard.

La solution de couche active (lot 1) est réalisée en effectuant un ratio 1:3 entre le donneur et l'accepteur pour une concentration massique totale de 20 mg/mL dans de l'ortho-dichlorobenzène. La solution est agitée, en boîte à gants, à 80 °C pendant 24h, puis à 50 °C pendant une nuit avant utilisation.

Le dépôt est effectué par spin-coating sous atmosphère inerte. La vitesse de spin-coating est ajustée en fonction de la température de la boîte à gants afin d'obtenir une épaisseur de 80 nm. La vitesse est généralement comprise entre 1000 et 2000 rpm. L'épaisseur de la couche active est très sensible à la température et il a été montré dans la littérature que les performances varient avec l'épaisseur¹⁶⁹. Pour le lot utilisé, une épaisseur de 80 nm est optimale. Aucun recuit n'est nécessaire pour ce matériau.

Le spectre d'absorption UV-visible de la couche active de PCDTBT:PC₇₁BM déposée par spin-coating sur une lame de verre a été réalisé afin de connaître la plage d'absorption des matériaux (Figure II-3). Lors de la mesure, le spectre de référence est réalisé sans substrat.

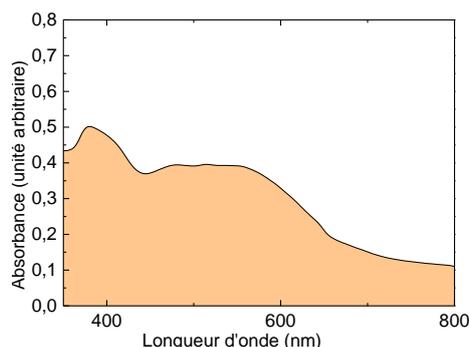


Figure II-3. Spectre d'absorption UV-visible du PCDTBT:PC₇₁BM sur verre

La première bande aux alentours de 380 nm correspond à l'absorption du PC₇₁BM. Le PCDTBT, quant à lui, absorbe sur une plage de 450 à 600 nm¹⁷⁰.

II.1.2. Caractérisation des cellules solaires à base de PCDTBT:PC₇₁BM

L'électrode supérieure MoO₃/Ag est déposée par évaporation thermique selon le protocole décrit en annexe.

Les paramètres photovoltaïques sont extraits des courbes intensité-potential dans le noir et sous illumination à 1000 W.m⁻² dont un exemple est présenté sur la Figure II-4. Pour chaque lot de cellules, la moyenne et l'écart-type sont calculés sur les huit cellules réalisées.

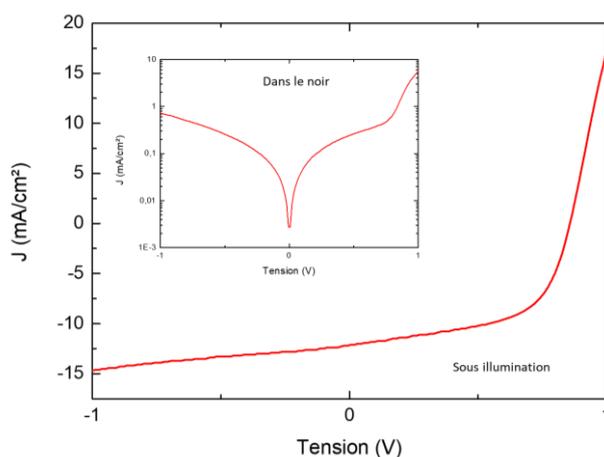


Figure II-4. Courbes J-V, sous illumination et dans le noir, d'une cellule solaire Verre/ITO/TiO_x/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-B)

Ces cellules de référence présentent une densité de courant de court-circuit de $12,1 \pm 0,09$ mA/cm², une tension en circuit ouvert de $0,84 \pm 0,02$ V, un facteur de forme de 55 ± 3 et un PCE de $5,62 \pm 0,42$ %. Les performances obtenues sont proches de celles de la littérature et correspondent à l'état de l'art du laboratoire¹⁶⁵.

La courbe J-V sous illumination révèle la présence de courants de fuite dans les cellules. En effet, la résistance parallèle (R_{sh}) est assez basse avec une valeur de 113 ± 7 k Ω . La courbe tracée dans le noir permet de mieux se rendre compte de la présence de ces courants de fuite. A -1 V, la densité de courant dans le noir est proche de 1 mA/cm². Les courants de fuite sont

due aux défauts dans la couche active visible sur la Figure II-5. La valeur du facteur de forme est impactée par la faible résistance parallèle.

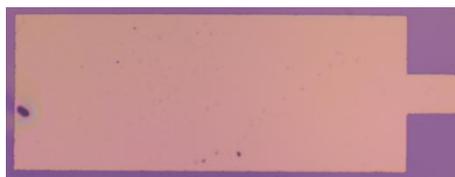


Figure II-5. Image d'une cellule entière réalisée au microscope optique avec un objectif x 2,5

Or, la fabrication des cellules précédentes utilise de l'oxyde de titane en sol-gel nécessitant un recuit thermique à 150 °C, non compatible avec les substrats PET utilisés dans le chapitre III et IV. De plus, l'oxyde de molybdène étant évaporé thermiquement, nous nous sommes attachés à trouver une nouvelle couche de transport de trous déposable par voie liquide et en particulier par impression jet d'encre, autorisant un recuit thermique inférieur à 120 °C¹⁷¹.

II.1.3. Optimisation des couches interfaciales

II.1.3.1. Couche de transport d'électrons (CTE)

II.1.3.1.1. Le PolyEthylèneImine Ethanol (PEIE)

Les couches de transport d'électrons par voie liquide sont généralement l'oxyde de zinc (nanoparticules ou sol-gel), l'oxyde de titane (TiO_x) le poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène (PFN)¹⁷² ou le polyEthylèneImine Ethanol (PEIE)¹⁷³. Le choix s'est porté sur le PEIE, dont la structure est présentée sur la Figure II-6, puisqu'il peut être déposable par impression jet d'encre et que la température de recuit n'excède pas 120 °C. De plus, il peut être mélangé à la couche active, permettant ainsi de réaliser un dépôt simultané de la CTE et de la couche active¹⁷⁴. Ces travaux feront l'objet du paragraphe II.1.4 .

Les propriétés du PEIE ont été découvertes par l'équipe de Bernard Kippelen en 2012¹⁷³. L'ajout du PEIE permet de diminuer le travail de sortie d'un matériau. Les valeurs mesurées par Zhou et al par Kelvin-Probe à l'air sont présentées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Travaux de sortie de différents matériaux avec et sans couche de PEIE mesurés par Kelvin Probe à l'air¹⁷³

Electrode	Sans PEIE (eV)	Avec PEIE (eV)
ITO	4,62 ± 0,06	3,60 ± 0,06
ITO traité plasma O₂	5,16 ± 0,06	3,60 ± 0,06
ZnO	4,26 ± 0,06	3,28 ± 0,06
FTO	4,68 ± 0,06	3,80 ± 0,06
Au	5,10 ± 0,10	3,90 ± 0,06
Ag	4,60 ± 0,06	3,70 ± 0,06
Al	3,40 ± 0,06	2,75 ± 0,06
PEDOT:PSS	4,90 ± 0,06	3,58 ± 0,06

Le PEIE est un polymère modificateur de surface ayant des groupements amines aliphatiques. Ceux-ci sont adsorbés physiquement par les groupements hydroxyles présents à la surface de l'ITO. Ainsi le travail de sortie est diminué grâce au dipôle se formant à la surface de l'ITO induit par le transfert des charges des groupements amines vers les groupes hydroxyles. De plus, un dipôle moléculaire intrinsèque lié aux groupements amines neutres se forme également permettant de diminuer le travail de sortie de l'électrode. La couche de PEIE formée à la surface de l'ITO ne doit pas excéder 10 nm¹⁷³.

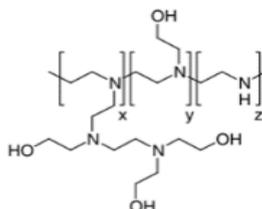


Figure II-6. Structure chimique du PolyEthylèneimine Ethanol (PEIE)

Dans la littérature, le PEIE a été intégré dans des cellules solaires organiques (simple ou tandem) en remplacement du ZnO ou du TiO_x en tant que transporteur d'électrons dans des structures inverses^{175,176}. Les performances des dispositifs sont améliorées en présence de PEIE. Des cellules avec une couche active PTB7:PC₇₁BM ont montré des performances de 6,26 % avec du ZnO contre 7,02 % avec du PEIE¹⁷⁶. Dans certains cas, le PEIE peut également être déposé sur une couche de ZnO ou de TiO_x pour augmenter les performances¹⁷⁷. Des cellules avec le couple donneur:accepteur PTB7-Th:PC₇₁BM ont ainsi obtenu des rendements de 7,87 % avec une bicouche ZnO/PEIE contre 6,36 % avec une couche de ZnO seule¹⁷⁷.

Il peut aussi être intégré dans des structures directes où il est alors déposé sur la couche active. Dans ces conditions, les matériaux de la couche active doivent supporter un recuit de 10 minutes à 100 °C. L'équipe de Bernard Kippelen a montré que le PEIE peut remplacer le calcium avec des performances équivalentes pour des cellules directes Verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:ICBA/PEIE/Ag, Au ou Al¹⁷⁸.

II.1.3.1.2. Cellules Verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

Des cellules ont été réalisées en remplaçant le TiO_x par du PEIE selon la structure Verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-C). Le lot 1 de PCDTBT a été utilisé pour ces manipulations. Les cellules solaires ont été fabriquées selon le protocole décrit précédemment à l'exception de la couche de PEIE.

Le PEIE est une solution de Poly(Ethylèneimine) où 80 % des groupements -NH₂ du Poly(Ethylèneimine) sont substitués par des groupements -OH (M_w = 70000 g/mol, 35-40 wt % dans l'eau, Sigma Aldrich). Le PEIE est dilué dans de l'isopropanol à une concentration comprise entre 0,025 et 0,2 wt %. La solution est agitée une nuit à température ambiante. Avant le dépôt, la solution est filtrée sur un filtre PTFE 0,45 µm. Les dépôts sont réalisés sur l'ITO traité par UV-ozone par spin-coating à une vitesse de 5000 rpm pendant 60 secondes. Enfin, un recuit à 100 °C pendant 10 minutes est effectué. Les échantillons sont ensuite transférés sous atmosphère inerte en boîte à gants pour les autres étapes de fabrication.

Les paramètres photovoltaïques de ces cellules sont présentés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-C) en fonction de la concentration en PEIE

Concentration en PEIE (wt %)	R _s (Ω)	R _{sh} (Ω)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Référence avec TiO_x	89 ± 19	113 ± 7	12,1 ± 0,09	0,84 ± 0,02	55 ± 3	5,62 ± 0,42
0,025	295 ± 6	62 ± 20	9,72 ± 0,23	0,70 ± 0,05	37 ± 1	2,62 ± 0,17
0,1	340 ± 11	11 ± 2	9,72 ± 0,01	0,66 ± 0,04	38 ± 1	2,49 ± 0,23
0,2	600 ± 188	28 ± 6	8,14 ± 0,26	0,71 ± 0,01	37 ± 2	2,18 ± 0,18

Tous les paramètres photovoltaïques obtenus avec le PEIE diminuent fortement avec des rendements divisés par deux par rapport aux cellules de référence avec le TiO_x.

De plus, les performances des cellules diminuent avec l'augmentation de la concentration en PEIE. En effet, le PEIE étant un isolant, si l'épaisseur de la couche déposée est trop élevée, les charges peuvent ne plus être transportées jusqu'aux électrodes. Ainsi, une diminution du J_{sc} est observée lorsque la concentration en PEIE est augmentée. De plus, une importante baisse du V_{oc} a lieu par rapport aux cellules de référence, indiquant un problème aux interfaces. La couche de PEIE mesurée auparavant au laboratoire par ellipsométrie sur un substrat de silicium est d'environ 5 à 10 nm. Il est alors possible qu'elle ne recouvre pas totalement l'électrode d'ITO créant des défauts à l'interface.

Tableau II-3. Rugosité RMS de substrats Verre/ITO/PEIE en fonction de la concentration en PEIE, reproduit de¹⁷⁹.

Concentration de PEIE (wt % dans l'eau)	Rugosité RMS (nm)
Sans PEIE	3,78 (± 2,72)
0,075	3,50 (± 2,42)
0,15	3,01 (± 2,17)
0,30	2,72 (± 1,90)
0,45	1,52 (± 1,12)
0,60	1,01 (± 0,51)

Par ailleurs, de nombreux court-circuits ont été observés lorsque la concentration en PEIE est faible. Des images AFM réalisées dans le cadre de la thèse de Marcin Kielar montrent que le PEIE permet de réduire significativement la rugosité de l'ITO lorsque la concentration en PEIE dans l'eau déionisée augmente¹⁷⁹ (Tableau II-3). Néanmoins, les performances diminuent lorsque la concentration en PEIE augmente donc dans notre cas il n'est pas pertinent d'utiliser une concentration en PEIE supérieure à 0,45 wt %. La diminution du facteur de forme peut s'expliquer par la forte valeur de R_s et la faible valeur de R_{sh}. La résistance série augmente avec la concentration en PEIE à cause du caractère isolant du PEIE qui fait diminuer la

conductivité de l'électrode. Néanmoins, elle n'est pas mesurable par la technique des quatre pointes car celles-ci traversent la couche de PEIE et mesurent la résistance de l'ITO.

Toutes ces observations montrent que le PEIE ne peut pas remplacer seul le TiO_x . Afin de diminuer les court-circuits observés, une couche de planarisation, avec du PEDOT:PSS, va être ajoutée entre l'ITO et le PEIE.

II.1.3.1.3. Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

Des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-D) ont été fabriquées selon le protocole décrit précédemment. Le PEDOT:PSS utilisé est le Clevios PEDOT PH de la société Heraeus et est habituellement utilisé comme couche de transport de trous pour la fabrication de cellules solaires au laboratoire. Son travail de sortie, mesuré par Kelvin-Probe, est de 5,1 eV. Dans la littérature, des cellules avec une architecture similaire ont été réalisées par Zhang et al¹⁸⁰. Les performances obtenues sont supérieures à celles obtenues avec du ZnO en tant que CTE ou avec du PEIE seul.

Avant le dépôt, les lames d'ITO sont traitées à l'UV-ozone et le PEDOT PH est filtré sur un filtre en cellulose régénérée (RC) de 0,45 μm . Le dépôt s'effectue par spin-coating à 4000 rpm pendant 60 secondes. Un recuit de 10 minutes à 100 °C est opéré. Les autres étapes de fabrication sont ensuite réalisées. La concentration en PEIE dans l'isopropanol a été variée entre 0,2 et 0,6 wt %.

Les performances des dispositifs sont présentées dans le Tableau II-4 ci-dessous.

Tableau II-4. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-D) en fonction de la concentration en PEIE

Concentration en PEIE (wt %)	J _{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Avec TiO_x	12,1 ± 0,09	0,84 ± 0,02	55 ± 3	5,62 ± 0,42
0,2	10,53 ± 0,34	0,87 ± 0,05	55 ± 1	4,99 ± 0,15
0,3	10,46 ± 0,15	0,87 ± 0,04	55 ± 1	4,98 ± 0,10
0,4	10,19 ± 0,13	0,87 ± 0,01	56 ± 2	4,95 ± 0,21
0,6	9,86 ± 0,25	0,86 ± 0,01	55 ± 1	4,73 ± 0,12

Les rendements photovoltaïques obtenus avec le PEIE sont du même ordre de grandeur que ceux avec le TiO_x (5 % contre 5,5 %). La tension en circuit ouvert et le facteur de forme sont identiques. Le J_{sc} est quant à lui légèrement plus faible avec le PEIE (10 mA/cm² contre 12 mA/cm²). L'extraction des charges s'effectuent un peu moins bien avec le PEIE qu'avec le TiO_x . Les performances sont identiques pour une concentration comprise entre 0,2 et 0,4 wt %, puis une diminution est observée à une concentration en PEIE de 0,6 wt %. Ainsi pour la suite des expériences, les cellules solaires seront réalisées avec une concentration en PEIE de 0,2 wt %.

Les courbes J-V, sous illumination à 1000 W/m², des cellules solaires avec les différentes CTE testées et les paramètres photovoltaïques sont présentées sur la Figure II-7.

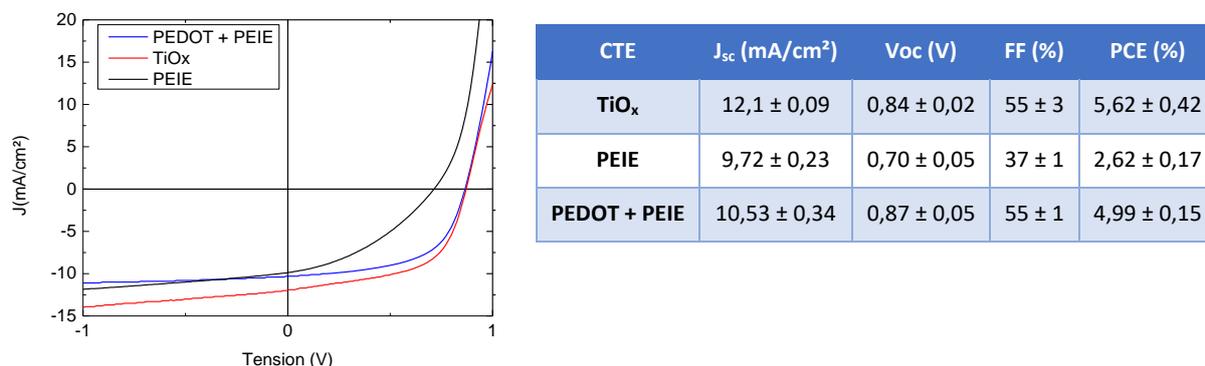


Figure II-7. Courbes J-V des cellules solaires avec les différentes CTE testées : TiO_x, PEIE et PEDOT + PEIE et le tableau regroupant les paramètres photovoltaïques

Ces résultats montrent que des performances similaires sont obtenues pour des dispositifs incluant le TiO_x ou le PEDOT + PEIE en tant que CTE dans des structures inverses. Ainsi, dans la suite des expériences la couche de transport d'électrons sera une couche de PEDOT:PSS recouverte par une couche de PEIE à une concentration de 0,2 wt % dans l'isopropanol.

La mesure des travaux de sortie à l'air par Kelvin-Probe présentée dans le Tableau II-5 confirme que la nouvelle CTE choisie est une option viable pour la fabrication de cellules solaires. En effet, le travail de sortie de l'empilement ITO/TiO_x est identique à celui de l'empilement ITO/PEDOT/PEIE. Le PEIE permet bien de réduire le travail de sortie des électrodes testées.

Tableau II-5. Travail de sortie des différentes électrodes mesurées par Kelvin-Probe à l'air

Electrode	Travail de sortie (eV)
ITO	4,9
ITO/TiO _x	4,4
ITO/PEDOT	5,1
ITO/PEDOT/PEIE	4,4

II.1.3.2. Couche de transport de trous (CTT)

II.1.3.2.1. Les matériaux de couche de transport de trous

Les couches de transport de trous utilisées sont généralement l'oxyde de molybdène (MoO₃), l'oxyde de tungstène (WO₃), l'oxyde de vanadium (V₂O₅) ou le PEDOT:PSS. Dans le cadre de la thèse, le matériau doit être déposable en voie liquide par impression jet d'encre et nécessiter un recuit inférieur à 120 °C compatible avec les substrats polymères.

De nombreuses études ont été réalisées sur le dépôt par voie liquide des oxydes de métaux de transition à partir de solutions de nanoparticules ou de sol-gel¹⁸¹. Les cellules solaires organiques fabriquées avec ces matériaux déposés par voie liquide présentent des

performances similaires à ceux obtenus avec des dépôts en voie sèche par évaporation¹⁸¹. Cependant dans le cadre de la thèse, les matériaux déposés à base de sol-gel ne seront pas utilisés puisqu'ils sont difficilement imprimables par impression jet d'encre, surtout dans le cas où aucun recuit thermique n'est nécessaire. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de PEDOT:PSS pour ces cellules avec PCDTBT:PC₇₁BM comme couche active.

En effet, le PEDOT:PSS est un polymère facilement déposable par impression jet d'encre. De plus, le PEDOT:PSS étant dispersé dans l'eau, il nécessite un recuit thermique inférieur à 120 °C compatible avec le dépôt sur substrat flexible. Enfin, comme vu dans le chapitre I, le PEDOT:PSS peut également être utilisé en tant qu'électrode supérieure transparente. Cela permet de déposer un seul matériau pour la CTT et pour l'électrode supérieure et de réduire ainsi le nombre d'étapes de fabrication des cellules solaires organiques.

II.1.3.2.2. Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

Des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-E) ont été réalisées selon le protocole habituel.

Le PEDOT:PSS utilisé en tant que couche de transport de trous déposé sur la couche active est le PEDOT HTL solar acheté chez Heraeus. La formulation commerciale est spécialement conçue pour être déposée sur les couches actives. Le travail de sortie du PEDOT HTL solar a été mesuré à 5,2 eV par Kelvin-Probe. Avant le dépôt, le PEDOT HTL est filtré sur un filtre RC 0,45 µm. Les films sont déposés par spin-coating, à l'air, pendant 60 secondes et la vitesse a été variée entre 2000 et 4000 rpm. Un recuit de 10 minutes à 100 °C est réalisé. L'épaisseur des films de PEDOT HTL sur la couche active déposés sur un substrat de verre a été mesurée au profilomètre mécanique. Pour chaque échantillon, l'épaisseur est la moyenne sur quatre mesures. L'écart-type calculé tient compte de l'écart-type de la mesure de l'épaisseur de la couche active dont l'épaisseur est de 82 ± 1 nm. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-6.

Tableau II-6. Epaisseur du film de PEDOT HTL sur la couche active

Vitesse de spin-coating du PEDOT HTL (rpm)	Epaisseur (nm)
2000	102 ± 4
3000	66 ± 10
4000	62 ± 10

Les performances des cellules solaires en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT HTL sont présentées dans le Tableau II-7. La structure de la cellule de référence est Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-D).

Tableau II-7. Performances des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-E)

Épaisseur du PEDOT HTL (nm)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Référence (MoO₃/Ag)	10,53 ± 0,34	0,87 ± 0,05	55 ± 1	4,99 ± 0,15
102 ± 4	7,11 ± 0,30	0,78 ± 0,01	51 ± 1	2,87 ± 0,11
66 ± 10	7,50 ± 0,64	0,76 ± 0,01	52 ± 3	2,97 ± 0,25
62 ± 10	7,89 ± 0,32	0,75 ± 0,01	52 ± 1	3,10 ± 0,08

L'efficacité des cellules est d'environ 3 % en fonction de la vitesse de spin-coating ; ce qui correspond à l'état de l'art au laboratoire avec ce type d'architecture à base de PEDOT HTL sur PCDTBT:PC₇₁BM. Les valeurs de J_{sc} sont assez faibles (de l'ordre de 7,5 mA/cm² contre 10,5 mA/cm² pour les cellules de référence) et lorsque l'épaisseur de la couche de PEDOT HTL solar diminue, le J_{sc} augmente légèrement également. Deux interprétations sont possibles. Soit le PEDOT HTL introduit une résistance dans le circuit augmentant les courants quand son épaisseur diminue, soit le PEDOT HTL solar agit comme un espaceur optique¹⁸². Celui-ci permet de modifier la position du maximum du pic d'absorption de la cellule solaire afin qu'il coïncide avec le maximum d'absorption de la couche active (Figure II-8).

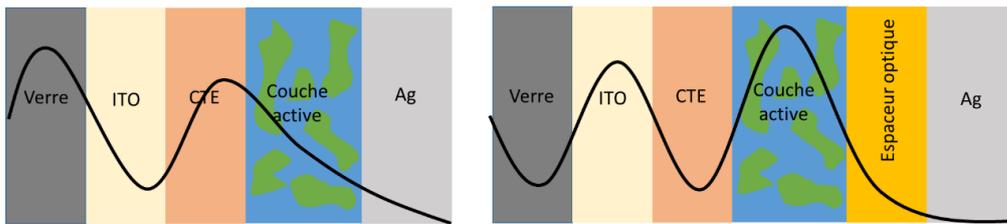


Figure II-8. Schéma de la fonction d'un espaceur optique, repris de¹⁸²

Dans notre cas, nous supposons que le PEDOT HTL joue le rôle d'espaceur optique. Sur la Figure II-8 nous voyons qu'en ajustant l'épaisseur de la couche d'espaceur (ici le PEDOT HTL), le maximum du pic d'absorption se trouvera dans la couche active induisant une augmentation du J_{sc}. Il semblerait donc d'après les résultats obtenus que l'épaisseur de PEDOT HTL doit être diminuée pour augmenter le J_{sc}. Néanmoins, l'augmentation du J_{sc} est associée à une légère diminution du V_{oc}. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus l'épaisseur de la couche de PEDOT HTL est fine, plus il y a un risque que la couche active ne soit pas entièrement recouverte par le PEDOT HTL. Il faut donc trouver un compromis entre le J_{sc} et le V_{oc} pour obtenir les performances les plus élevées possibles.

Afin de comprendre l'origine de la diminution de la densité de courant de court-circuit dans les cellules solaires avec du PEDOT HTL, des mesures d'absorption et d'EQE ont été réalisées (Figure II-9).

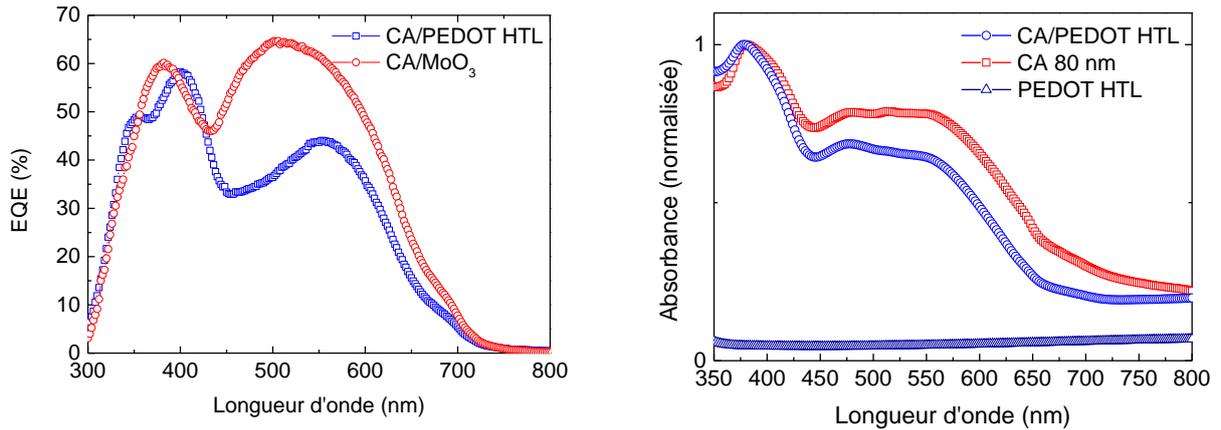


Figure II-9. Spectres d'EQE des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT :PC₇₁BM/MoO₃ ou PEDOT HTL/Ag et spectres d'absorption normalisés de films de PCDTBT :PC₇₁BM, PEDOT HTL et PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL

La courbe d'EQE confirme qu'il y a une diminution globale du courant de court-circuit lorsque le MoO₃ est remplacé par le PEDOT. De plus, le spectre d'EQE montre une diminution nette du rendement quantique à partir de 450 nm lorsque le MoO₃ est remplacé par le PEDOT HTL. L'absorbance de la couche active diminue également en présence du PEDOT HTL sur une plage de longueur d'onde comprise entre 450 et 750 nm. Cette diminution de l'absorbance est en corrélation avec celle observée pour le J_{SC} sur le spectre d'EQE. Celle-ci est due à l'absorption du PEDOT HTL sur cette même plage de longueur d'onde. En revanche, l'oxyde de molybdène en fine couche n'absorbe pas à ces longueurs d'onde^{183,184}.

De plus, lorsque le PEDOT HTL est utilisé en tant que CTT, un recuit de 10 min à 100 °C est effectué, ce qui n'est pas le cas lorsque l'on utilise le MoO₃. L'influence du recuit a été étudiée en ajoutant une étape de recuit de la couche active de 10 minutes à 100 °C avant le dépôt par évaporation du MoO₃.

Pour cette expérience, un nouveau lot de PCDTBT (lot 2) a été utilisé. La masse molaire moyenne et la dispersité ont été calculés à partir d'un chromatogramme réalisé par chromatographie d'exclusion stérique présenté dans la partie expérimentale.

La masse molaire moyenne est de 55 kg/mol et la dispersité de 4. Le chromatogramme obtenu par chromatographie d'exclusion stérique est très large et avec de nombreuses populations. Or le lot 1 possède, d'après le fournisseur, une masse molaire moyenne de 125 kg/mol (nous n'avons pas effectué de chromatographie sur ce lot pour vérifier cette valeur). Ces deux lots semblent donc très différents, ce qui est susceptible d'affecter les performances des dispositifs. Par ailleurs, l'aspect du matériau est également différent entre les deux lots. Il est sous forme de poudre pour le lot 1 et sous forme de feuillet pour le lot 2.

Cependant, l'objectif ici est d'évaluer l'influence du recuit sur des cellules fabriquées dans les mêmes conditions, et non de comparer les manipulations entre elles.

Les résultats des cellules solaires fabriquées avec le lot 2 du PCDTBT sont présentés dans le Tableau II-8.

Tableau II-8. Performances des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT :PC₇₁BM/MoO₃/Ag avec et sans recuit de la couche active avant le dépôt de MoO₃ par évaporation thermique

	J _{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Référence (MoO₃/Ag)	8,76 ± 0,29	0,82 ± 0,01	46 ± 3	3,32 ± 0,27
Référence (MoO₃/Ag) + recuit	8,00 ± 0,18	0,78 ± 0,02	40 ± 1	2,50 ± 0,19

Il apparaît que les performances des cellules de référence réalisées avec le lot 2 sont moins élevées que celles réalisées avec le lot 1, ce qui n'est pas surprenant étant donné la différence dans les caractéristiques des matériaux entre les deux lots de PCDTBT.

Le recuit de la couche active diminue les performances des cellules de 25 % en affectant tous les paramètres photovoltaïques. Ainsi, les performances des cellules avec le PEDOT HTL en tant que CTT sont diminuées de 25 % à cause du recuit.

Des images AFM de substrats Verre/ITO/PEIE recouverts par un film de PCDTBT:PC₇₁BM avec et sans recuit ont été effectuées afin d'étudier l'effet du recuit sur la morphologie de la couche active (Figure II-10). Les images sont réalisées avec l'appareil Dimension Icon AFM de Veeco. La longueur du scan est de 500 nm à une vitesse de 1 Hz en mode contact intermittent (tapping mode).

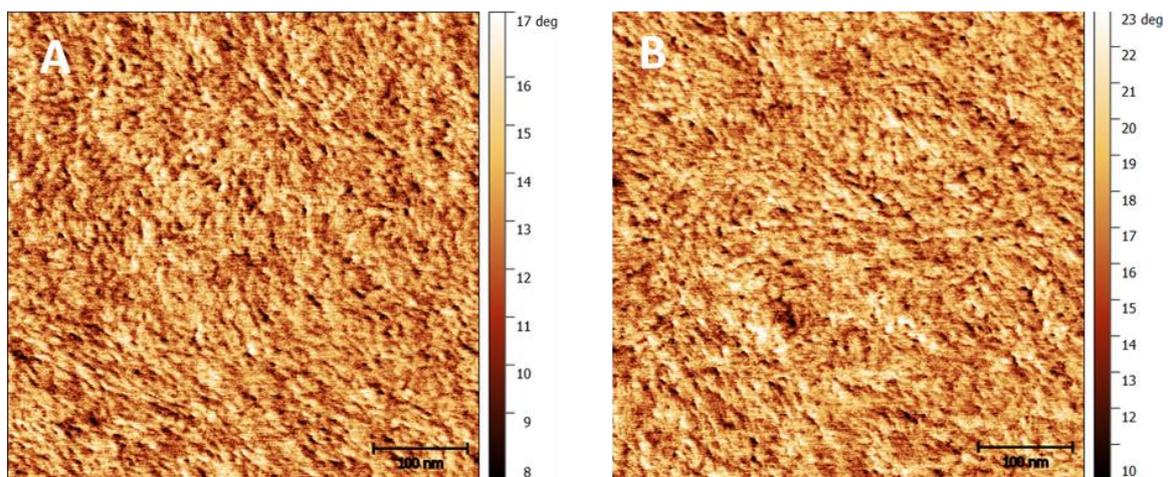


Figure II-10. Images AFM de phase de films de PCDTBT :PC₇₁BM sur des substrats d'ITO en mode contact intermittent (A) sans recuit et (B) avec recuit thermique de 10 minutes à 100 °C

Les images de phase ne montrent pas de changement majeur de la morphologie de la couche active lors du recuit. Ainsi, cette analyse ne permet pas de comprendre la diminution des performances lorsqu'un recuit est effectué.

Enfin, des cellules solaires avec du PEDOT HTL ont été réalisées sans effectuer de recuit du PEDOT mais en retirant l'eau présente dans le film en plaçant les échantillons dans un four sous vide pour des périodes comprises entre 30 minutes et 4 heures. Cependant, aucune influence n'a été observée sur les rendements de conversion des cellules solaires et ceux-ci sont toujours de 3 %.

Malgré les différentes alternatives testées, les performances des cellules avec du PEDOT HTL en tant que CTT sont plus faibles que les cellules de référence avec du MoO₃. Néanmoins, pour la suite des travaux de thèse, il a été choisi d'utiliser le PEDOT HTL solar en tant que couche de transport de trous puisque par la suite, les couches de PEDOT HTL et d'argent pourront être remplacées uniquement par une électrode supérieure en PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre. Ces travaux feront l'objet du chapitre III.

II.1.4. Optimisation de la couche active : dépôt en une seule étape du PEIE et de la couche active

II.1.4.1. Motivations

Afin d'utiliser le PEIE en tant que CTE, il faut ajouter une couche de PEDOT PH entre l'ITO et le PEIE pour avoir des cellules avec un rendement similaire aux cellules de références réalisées dans le cadre de ces travaux. Ainsi, une étape supplémentaire vient s'ajouter, ce qui complique le procédé de fabrication. De plus, la couche de PEIE doit être très fine (de l'ordre de 10 nm maximum) et il est difficile de maîtriser le dépôt par voie liquide sur des grandes surfaces sans avoir de défaut. Des essais de dépôt du PEIE ont été réalisés par impression jet d'encre mais ils n'ont pas été concluants. L'éjection du PEIE n'était pas stable et il est difficile de maîtriser l'épaisseur des films déposés par impression jet d'encre. Ainsi, il apparaît nécessaire de déposer le PEIE simultanément avec un autre matériau de la cellule solaire, la couche active dans la suite de ces travaux.

Dans la littérature, il a été démontré qu'une séparation de phase verticale entre deux matériaux peut avoir lieu spontanément dans un mélange. Qiu et al ont ainsi observé une séparation de phase entre le P3HT et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) lorsqu'ils sont déposés à partir d'une solution unique dans le cas de la fabrication de transistors¹⁸⁵. Le PMMA migre sur le substrat en silicium et le P3HT se place à la surface du PMMA. Kang et al ont réalisé des cellules solaires à hétérojonction volumique en déposant à partir d'une seule solution le PEIE et la couche active¹⁷⁴. Le dépôt est effectué par spin-coating ou par Doctor Blade. Dans les deux cas, les cellules solaires présentent des performances similaires. Au laboratoire, Murat et al ont démontré une séparation de phase entre du PEIE et du 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-benzimidazole (TPBi))¹⁸⁶. Des OLEDs ont ainsi été fabriquées par voie liquide avec une efficacité identique lorsque les matériaux sont déposés séparément ou simultanément.

La séparation de phase entre deux polymères dans un mélange est décrite par la théorie de Flory-Huggins¹⁸⁷. Elle dépend ainsi du degré de polymérisation, du paramètre d'interaction et de la tension superficielle des matériaux¹⁸⁷. Une séparation verticale de phase a lieu lorsque les deux matériaux possèdent une tension de surface différente¹⁷⁴. L'un doit avoir des propriétés hydrophiles (dans notre cas le PEIE joue ce rôle de par la présence des groupements amines et hydroxyles), et l'autre doit être plus hydrophobe (dans notre cas la couche active à

base de PCDTBT:PC₇₁BM). Les mesures de tension superficielle mesurées par la méthode de la goutte pendante sont présentées dans le Tableau II-9 ci-dessous.

Tableau II-9. Tensions superficielles du PEIE et du mélange PCDTBT:PC₇₁BM mesurées par la méthode de la goutte pendante

Matériaux	Tension superficielle (mN/m)
PCDTBT :PC ₇₁ BM	36 ± 2
PEIE	60 ± 3

Le PEIE possède une tension superficielle supérieure à celle du mélange PCDTBT:PC₇₁BM. Cette différence permet d'induire une séparation de phase verticale spontanée entre le PEIE et le mélange PCDTBT:PC₇₁BM. Il a été montré que le matériau ayant la tension superficielle la plus basse migre à l'interface avec l'air¹⁷⁴. De plus, d'après la littérature les polymères ramifiés migrent à la surface tandis que les polymères linéaires se placent sur le substrat¹⁸⁸ et que, dans le cas d'un mélange, le polymère de masse molaire la plus faible va migrer à la surface¹⁸⁹. Nous émettons donc l'hypothèse que, étant donné que le PCDTBT:PC₇₁BM est ramifié avec de longues chaînes carbonées et que la masse du PCDTBT est plus faible que celle du PEIE, le PEIE devrait donc pouvoir migrer à la surface du PEDOT:PSS ou de l'ITO et le PCDTBT:PC₇₁BM former un film sur la surface du PEIE. Enfin, comme il a été expliqué dans le paragraphe II.1.3.1.1, le PEIE s'adsorbe physiquement à la surface de l'ITO ou du PEDOT:PSS ce qui implique une migration du PCDTBT à la surface.

II.1.4.2. Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

II.1.4.2.1. Optimisation de la concentration de PEIE

Dans ces travaux, le lot 2 de PCDTBT a été utilisé. Les résultats bruts qui suivent sont à prendre avec précautions, notamment lorsque la couche active est mélangée avec le PEIE, puisque les performances des cellules solaires réalisées avec le lot 2 sont inférieures à celles obtenues avec le lot 1. Dans la suite, la bicouche entre le PEIE et le PCDTBT:PC₇₁BM sera notée PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM tandis que le mélange sera noté PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM.

Des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-F) ont été réalisées. Les solutions de PEIE et de la couche active sont réalisées séparément selon le protocole habituel. Le mélange des deux solutions est réalisé en boîte à gants et agité à 50°C pendant 1 à 2 heures avant le dépôt. Les conditions de dépôts sont identiques au protocole habituel. Des mélanges de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM avec des concentrations en PEIE comprises entre 10 et 120 µg/mL ont été réalisés. Les cellules de références sont réalisées en déposant successivement le PEIE puis la couche active. Les performances des cellules solaires sont présentées sur la Figure II-11.

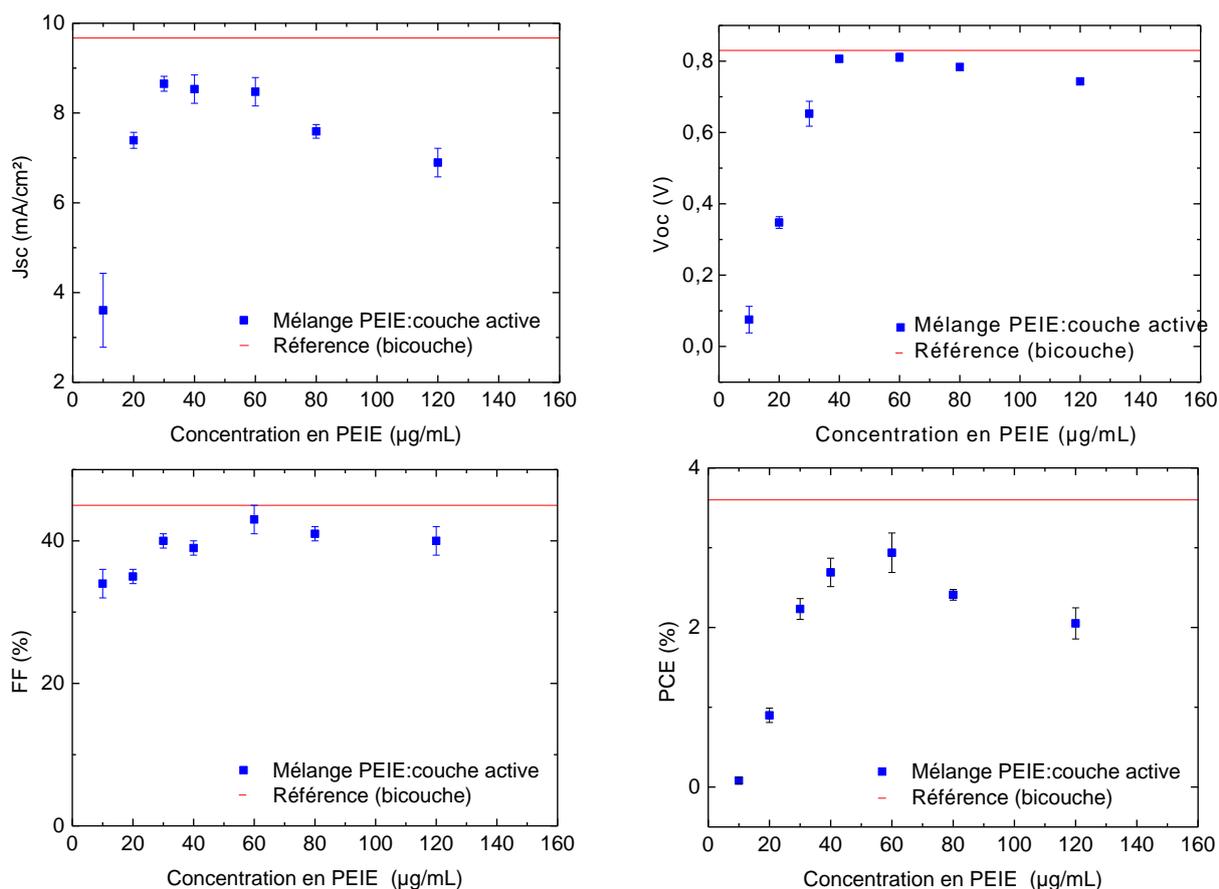


Figure II-11. Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration en PEIE dans la couche active

L'épaisseur du film de PCDTBT:PC₇₁BM:PEIE est d'environ 100 nm pour toutes les concentrations testées. Pour les cellules de référence, la couche active a une épaisseur de 85 nm. A des concentrations en PEIE dans la couche active comprises entre 10 et 30 µg/mL, les cellules présentent des performances inférieures à 1 %. La concentration en PEIE est trop faible et le PEIE ne peut jouer le rôle de transporteur d'électrons. La basse valeur de V_{oc} observée montre un problème aux interfaces laissant penser que la couche de PEIE n'est pas correctement formée. A partir d'une concentration en PEIE de 40 µg/mL, la tension en circuit ouvert est de 0,81 V et les cellules ont des performances qui se rapprochent de celles des cellules de référence.

Puis, un maximum est observé pour une concentration en PEIE de 60 µg/mL. Les performances photovoltaïques sont alors proches de celles des cellules de référence (3% contre 3,5%). Ensuite, pour des concentrations en PEIE plus élevées, supérieures à 60 µg/mL, les performances diminuent à nouveau. En effet, le PEIE est un matériau isolant. Ainsi, à une concentration trop élevée il empêche le transport des charges. Afin d'augmenter les rendements et qu'ils soient similaires à ceux obtenus avec les cellules de référence, l'épaisseur de la couche active va être optimisée.

II.1.4.2.2. Optimisation de l'épaisseur de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM

Les cellules solaires Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-F) sont fabriquées selon le protocole décrit précédemment. Le mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM est effectué avec une concentration en PEIE fixée à 60 µg/mL et en PCDTBT:PC₇₁BM à 20 mg/mL. L'épaisseur du film varie entre 50 et 250 nm en fonction de la vitesse de spin-coating. L'évolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'épaisseur du film est présentée sur la Figure II-12. La cellule prise en référence pour les comparaisons est de structure Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-D) avec une épaisseur de 85 nm pour la couche active et une concentration de 0,2 wt % pour le PEIE.

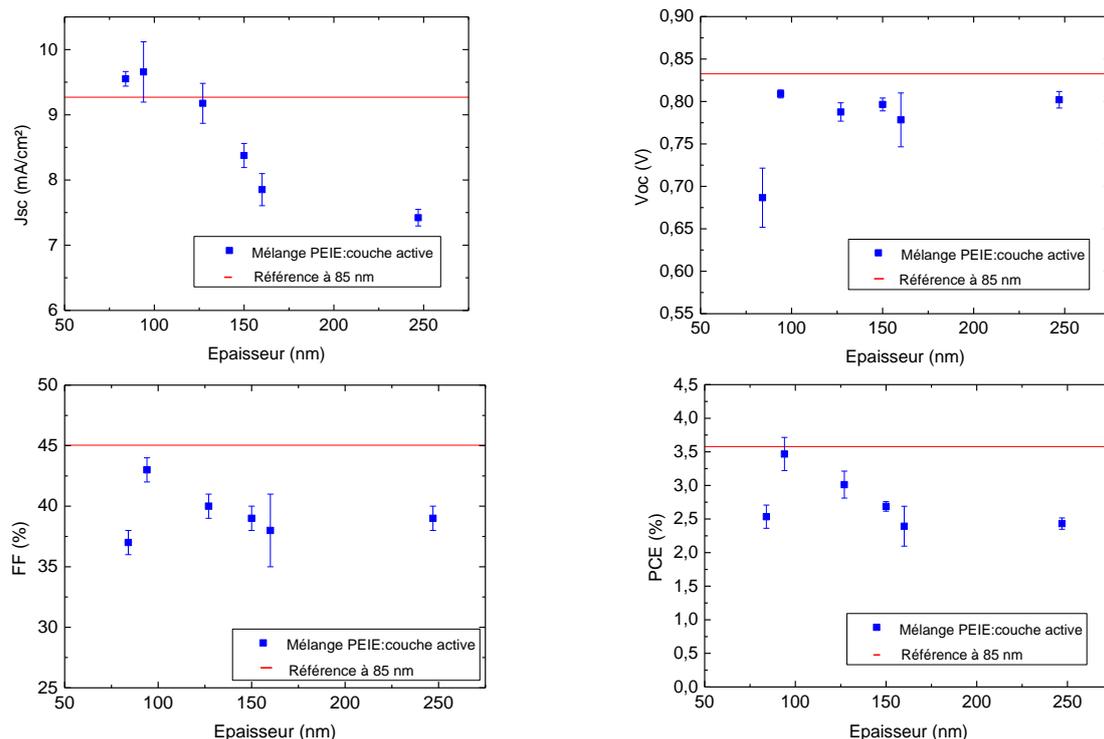


Figure II-12. Evolution des paramètres photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-F) en fonction de l'épaisseur du film de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM

Les performances maximales sont obtenues pour une épaisseur du film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM de 94 nm. Dans la littérature, l'épaisseur permettant d'obtenir les meilleures performances est d'environ 80-90 nm¹⁶⁹. Lorsque l'épaisseur augmente, le J_{sc} diminue. La mobilité des trous, mesurée au laboratoire à partir de transistors à effet de champ, étant seulement de 7.10⁻⁴ cm²/V/s dans le PCDTBT, lorsque l'épaisseur augmente ceux-ci sont moins facilement transportés jusqu'aux électrodes et plus de recombinaisons ont lieu. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, sa résistance augmente également ce qui provoque la diminution du facteur de forme. Dans cette structure, il est donc possible de déposer simultanément le PEIE et la couche active et d'obtenir des rendements proches de la cellule bicouche.

Les spectres d'EQE des cellules solaires pour les différentes épaisseurs ont été réalisés afin de comprendre l'origine de la diminution du courant de court-circuit (Figure II-13).

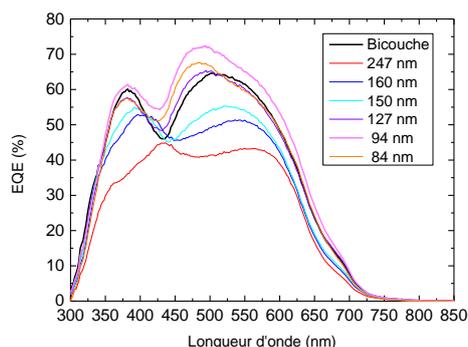


Figure II-13. Spectres d'EQE des cellules solaires Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-F) en fonction de l'épaisseur du film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM

Les spectres d'EQE sont en corrélation avec les J_{SC} calculés à partir des courbes intensité-potentiel. Le maximum de conversion des photons à 72 % est atteint pour le film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM à une épaisseur de 94 nm à une longueur d'onde de 494 nm. Le maximum de la cellule de référence est de 65 % à 502 nm. Pour une épaisseur de 127 nm, le spectre d'EQE est proche de celui de la cellule de référence en bicouche à 85 nm, conduisant ainsi à un J_{SC} similaire. Cependant, les performances sont moins élevées pour le mélange à cause de la diminution du V_{OC} et du FF. Le nombre de photons convertis diminue encore lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. Ainsi, pour une épaisseur de 247 nm, l'EQE est faible et inférieur à 40 %. Ces mesures confirment que l'épaisseur de la couche active doit être de l'ordre de 80-90 nm pour obtenir des bonnes performances photovoltaïques pour des cellules à base du mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM.

Dans la suite des expériences, la couche active sera un mélange de PEIE et de PCDTBT:PC₇₁BM à une concentration en PEIE de 60 µg/mL et le film aura une épaisseur d'environ 95 nm.

II.1.4.3. Caractérisations de la surface du film de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM

Comme nous l'avons décrit précédemment, d'après la littérature, le dépôt simultané de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM à partir d'un mélange sur une couche de PEDOT:PSS conduit à la formation d'une bicouche, le PEIE se positionnant sur le PEDOT:PSS et la couche active PCDTBT:PC₇₁BM à l'interface avec l'air. Des analyses par AFM et par spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) des films de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM et de PCDTBT:PC₇₁BM ont été réalisées afin de vérifier la formation de la bicouche.

II.1.4.3.1. Microscopie à force atomique (AFM)

Des images de phase par AFM ont été réalisées afin d'étudier la morphologie des films de PCDTBT:PC₇₁BM et de PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM (Figure II-14). Des films de PCDTBT:PC₇₁BM de 85 ± 2 nm sont déposés par spin-coating sur des films de PEIE à partir de la solution de couche active. Les films de mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM sont réalisés sur des substrats d'ITO à partir d'une formulation à une concentration en PEIE dans l'isopropanol de 60 µg/mL. L'épaisseur du film est de 94 ± 3 nm. Les images sont réalisées en mode contact intermittent avec un

appareillage Dimension Icon AFM de Veeco. La longueur du scan est de 500 nm à une vitesse de 1 Hz.

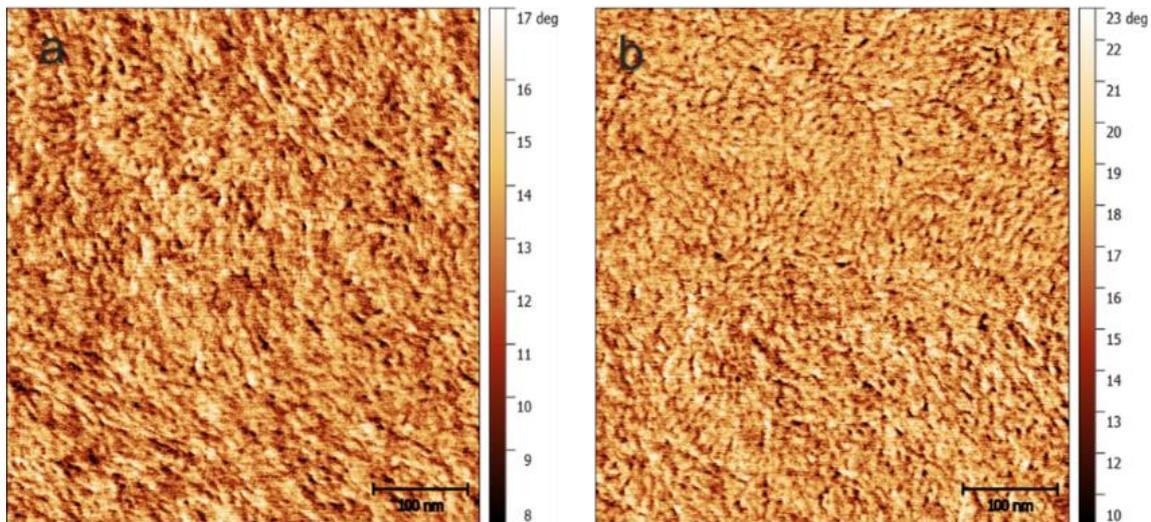


Figure II-14. Images de phase réalisées par AFM en contact intermittent (tapping mode) sur des substrats d'ITO de films de (a) PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM et (b) PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM

La rugosité RMS des films a été mesurée à partir des images de hauteur réalisées. Celle-ci est très faible et identique avec une valeur de 1,3 et 1,2 nm respectivement pour les films PCDTBT:PC₇₁BM et PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM. Les images AFM montrent qu'il y a un mélange entre le donneur (PCDTBT) et l'accepteur (PC₇₁BM) dans les deux cas. Les domaines sont plus petits pour les films PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM. La morphologie des films est donc modifiée lorsque l'on dépose simultanément les deux matériaux. La densité de courant de court-circuit des cellules avec le mélange PEIE:couche active s'en trouve augmentée de par la diminution de la taille des domaines donneurs-accepteurs observés. Toutefois, ces images AFM ne permettent pas de conclure quant à la formation instantanée de la bicouche.

II.1.4.3.2. Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

Les analyses AFM sont complétées par des analyses XPS afin d'étudier la composition des films à leur surface. Les films analysés sont déposés par spin-coating selon le protocole habituel sur des substrats d'ITO.

Les atomes qui sont analysés sont le carbone C1s, l'azote N1s et le soufre S2p^{190,191}. Pour chaque atome la position du maximum des pics ainsi que les largeurs à mi-hauteur seront comparées. Les spectres sont présentés sur la Figure II-15 et les formules chimiques des matériaux sont rappelées sur la Figure II-16.

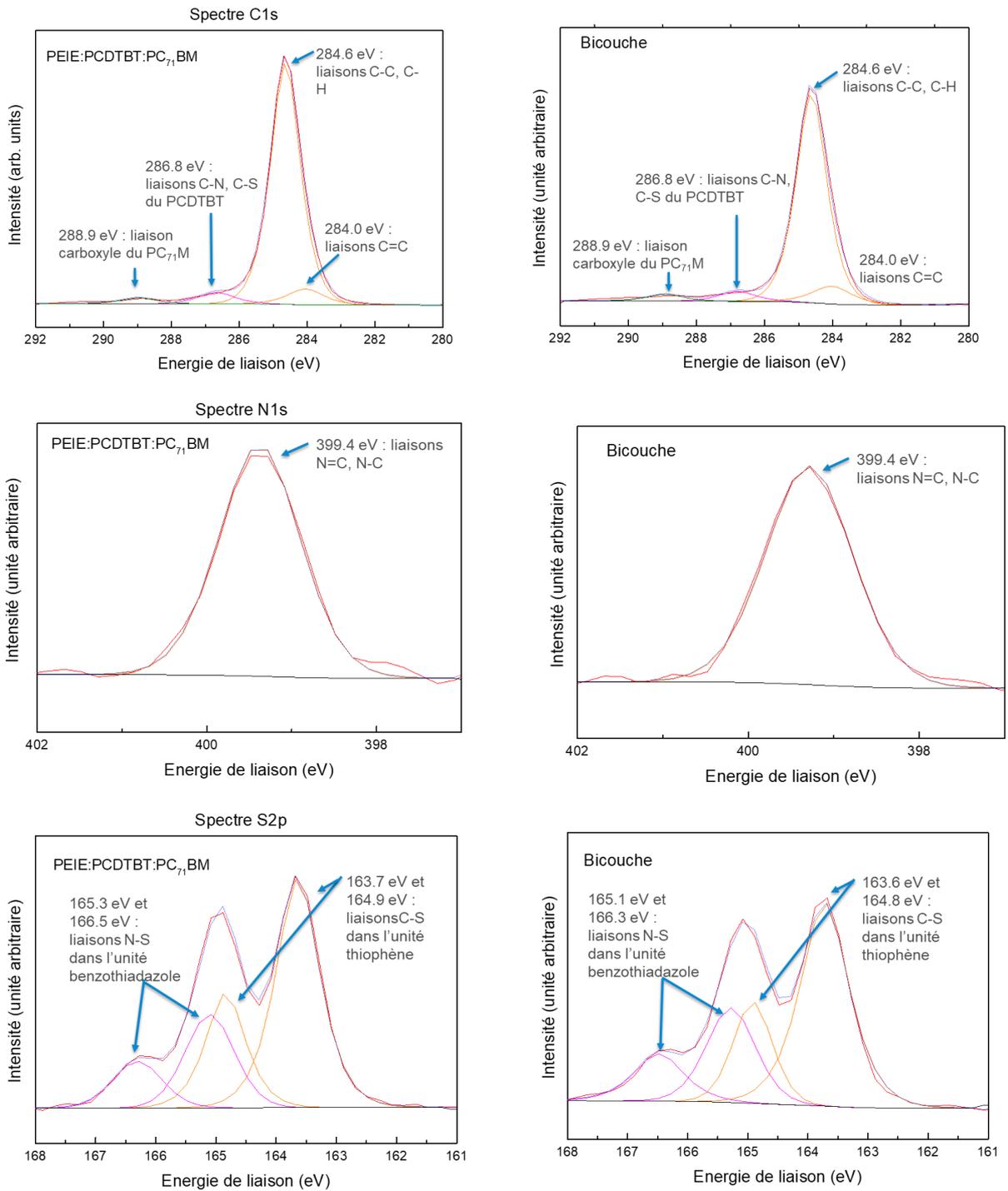


Figure II-15. Spectres C1s, N1s et S2p réalisés par XPS des films PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM et PCDTBT:PC₇₁BM sur des substrats d'ITO

Tout d'abord, le spectre carbone C1s met en évidence quatre pics correspondant à quatre liaisons différentes pour les deux films. Un effet de champ est observé, les déconvolutions des spectres sont donc réalisés en appliquant un décalage de ces pics de -0,4 eV sur les spectres des films de la couche active seule. Pour les deux films, les pics présentent la même énergie de liaison. Le pic de plus basse énergie à 284 eV correspond aux liaisons C=C des cycles aromatiques présents. Le second pic à 284,6 eV montre quant à lui la présence de liaisons C-C

et C-H. Pour le pic à 284 eV, la largeur à mi-hauteur est de 1,26 eV pour le mélange contre 1,35 eV pour la bicouche. La largeur à mi-hauteur est identique et de 1,06 eV pour le pic à 284,6 eV. Toutes ces valeurs sont proches et permettent de conclure qu'il n'y a aucune différence pour les deux films. De plus, les largeurs à mi-hauteur correspondent aux valeurs attendues pour ce type de matériau et d'équipement XPS. Le pic à 286,7 eV correspond aux liaisons C-S et C-N présentes dans le PCDTBT. Enfin, le pic à 288,9 eV correspond à la liaison carboxyle du PC₇₁BM. Les largeurs à mi-hauteur sont à nouveau identiques. L'analyse des spectres C1s montrent que les deux films semblent identiques.

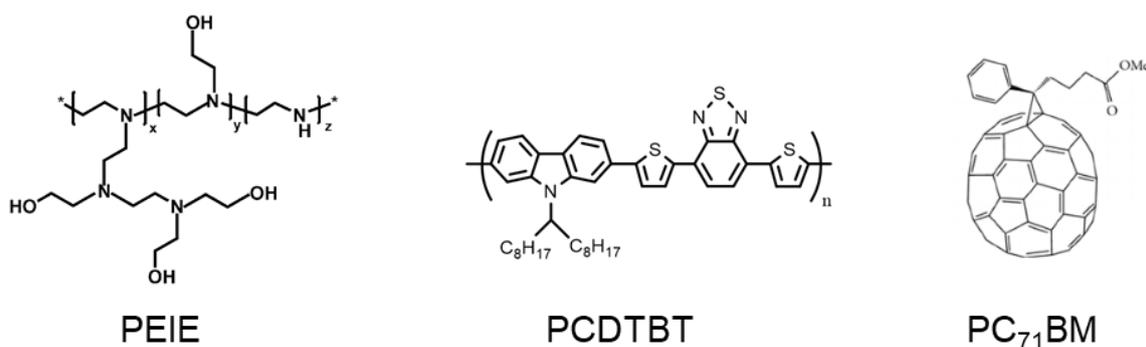


Figure II-16. Structures chimique des matériaux analysés

Ensuite, le spectre N1s met en évidence un seul pic à 399,4 eV et une largeur à mi-hauteur de 1,2 eV pour les deux films correspondant aux liaisons C=N et C-N. La déconvolution du spectre est réalisée avec une seule composante malgré les deux types de liaisons car celles-ci sont énergétiquement proches. De plus, la largeur à mi-hauteur obtenue correspond à la valeur attendue et montre qu'il n'est pas judicieux de mettre une autre composante.

Enfin, les spectres de soufre S2p mettent en évidence deux groupements de deux pics distincts. Le soufre possède toujours deux pics à cause du couplage spin-orbital du soufre. Ainsi, le pic de plus basse énergie est toujours le S2p_{3/2} et le pic de plus haute énergie le S2p_{1/2}. Ces deux pics sont toujours séparés de 1,2 eV. Par conséquent, les spectres ont été analysés en tenant compte de ces éléments. Les pics observés à plus basse énergie correspondent aux liaisons C-S contenues dans les unités thiophène du PCDTBT. Pour les deux films, les maxima des pics ont des valeurs proches, distants seulement de 0,1 eV, ce qui est dans la marge d'erreur de l'équipement. Pour le film de PCDTBT:PC₇₁BM, les pics sont situés à 163,7 et 164,9 eV. Les pics pour le film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM se trouvent à 163,6 et 164,8 eV. La largeur à mi-hauteur est de 0,97 et identique pour les deux films. Les pics de haute énergie sont caractéristiques des liaisons N-S dans l'unité benzothiadiazole. Les pics sont localisés à 165,3-166,2 eV et 165,1-166,3eV respectivement pour les films PCDTBT:PC₇₁BM et PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM. L'écart énergétique entre les films est de 0,2 eV et les largeurs à mi-hauteur sont proches (0,87 et 0,98 eV). Ainsi, aucune différence majeure n'est observée entre les deux surfaces des films.

Les analyses XPS montrent que les surfaces des deux films sont identiques. De plus, une quantification des atomes présents à la surface a été réalisée. La quantification est déduite à partir de l'aire des différents pics (Tableau II-10).

Tableau II-10. Pourcentage atomique des différents éléments à la surface de chaque film déterminé à partir des spectres XPS

Energie de liaison (eV)	% _{atome} PEIE:PCDTBT:PC ₇₁ BM	% _{atome} PCDTBT:PC ₇₁ BM
S2p_{3/2} 163,6	0,73	0,83
S2p_{3/2} 165,1	1,71	1,88
C1s 284	6,37	8,41
C1s 284,6	78,55	77,22
C1s 286,7	4,53	4,33
C1s 288,9	2,32	3
N1s 399,4	1,94	2,15
O1s 532,3	3,30	2,02
Si2p 102,1	0,56	0,17

La quantification montre que les atomes sont présents en quantités similaires à la surface des deux films. Le ratio nombre d'atomes d'azote/nombre d'atomes de soufre est identique et égal à 0,80. Le ratio nombre d'atomes d'azote/nombre d'atomes d'oxygène est de 0,59 pour le film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM contre 1,06 pour le film de PCDTBT:PC₇₁BM. Néanmoins, le pourcentage de silicium est également plus élevé pour le film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM ce qui semble indiquer que le substrat n'est peut-être pas entièrement recouvert avec le film. Il est donc difficile de conclure quant à la formation de la bicouche avec ces analyses.

II.1.4.4. Cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

L'oxyde de molybdène évaporé dans la structure précédente est remplacé par du PEDOT HTL déjà utilisé auparavant dans le but de favoriser les procédés en voie humide.

Des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-G) ont été réalisées. Le PCDTBT utilisé est issu du lot 2. Le mode opératoire utilisé est le même que précédemment. Des cellules de référence où le PEIE et la couche active ont été déposés séparément ont été effectuées.

La concentration en PEIE dans la couche active est de 60 µg/mL et la vitesse de spin-coating est adaptée pour que l'épaisseur du film PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM soit de 90-100 nm. Après le dépôt de PEDOT HTL par spin-coating sur la couche active, un recuit de 10 minutes à 100 °C est effectué.

Les valeurs des paramètres photovoltaïques sont présentées dans le Tableau II-11.

Tableau II-11. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-E) et Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-G)

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Structure II-E (bicouche)	9,18 ± 0,11	0,77 ± 0,04	44 ± 3	3,10 ± 0,33
Structure II-G (mélange)	3,95 ± 0,11	0,26 ± 0,02	28 ± 1	0,33 ± 0,04

Malheureusement, les performances des cellules obtenues sont très faibles et tous les paramètres photovoltaïques sont affectés. Dans cette structure, la bicouche PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM ne semble pas se former spontanément. Le mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM étant déposé entre deux couches de PEDOT:PSS, la séparation verticale peut ne pas se produire puisque les mêmes surfaces sont présentes de part et d'autre.

II.1.4.5. Cellules Verre/ITO/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

Il est toutefois intéressant de vérifier s'il est envisageable de déposer simultanément le PEIE et la couche active lorsque l'on supprime le PEDOT PH sur l'ITO. Des cellules Verre/ITO/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure II-H) ont donc été réalisées. Les performances obtenues sont présentées dans le Tableau II-12.

Tableau II-12. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure H) et Verre/ITO/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure I)

	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Structure II-I	9,48 ± 0,22	0,70 ± 0,02	44 ± 1	2,91 ± 0,07
Structure II-H	10,52 ± 0,14	0,77 ± 0,04	44 ± 6	3,62 ± 0,65

Les cellules réalisées sur ITO sont fonctionnelles et présentent des performances équivalentes à celles obtenues précédemment avec MoO₃/Ag. Néanmoins, de nombreuses cellules sont court-circuitées à cause de la rugosité des substrats Verre/ITO/PEIE. Cette expérience montre qu'il est possible de réaliser des cellules à partir d'un mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM avec du PEDOT HTL en tant que couche de transport de trous sur des substrats Verre/ITO.

II.2. Cellules solaires avec une couche active de PTB7-Th:PC₇₁BM

II.2.1. Fabrication des cellules solaires à base de PTB7-Th:PC₇₁BM

Dans ce paragraphe, sont présentées les cellules de référence réalisées avec un couple donneur:accepteur prometteur de la littérature, à savoir le PTB7-Th:PC₇₁BM. Nous avons décidé de changer de couche active en raison de la mauvaise qualité du lot 2 du PCDTBT. Cette couche active sera utilisée dans le chapitre IV.

La structure choisie est Verre/ITO/ZnO sol-gel/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-A). Les performances obtenues dans la littérature atteignent 9 % en structure directe et jusqu'à 7 % avec une couche active épaisse d'environ 200 nm^{192,193}.

II.2.1.1. Dépôt du ZnO sol-gel

Nous avons choisi le ZnO comme couche de transport d'électrons dans les cellules à base de PTB7-Th en raison des résultats de la littérature prometteurs avec cette structure. De plus ces cellules ont été réalisées pendant la dernière année de thèse et il nous a semblé plus simple de travailler avec des nanoparticules de ZnO à faible température de recuit, plutôt qu'avec du PEDOT/PEIE.

L'oxyde de zinc est déposé à partir d'une solution sol-gel dont la formulation est la suivante. Tout d'abord, 165 mg d'acétate de zinc dihydraté sont incorporés dans un mélange éthanolamine/éthanol (90 μ L/5 mL). La solution est ensuite chauffée sous agitation à 50 °C pendant 30 minutes puis conservée sous agitation à température ambiante.

Le dépôt sur l'ITO préalablement traité par UV-ozone de la solution s'effectue par spin-coating à une vitesse de 2000 rpm pendant 60 secondes. Un recuit de 30 minutes à 180 °C est effectué pour éliminer toutes les traces de solvant et former le « gel ». Les échantillons sont ensuite transférés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte pour le dépôt de la couche active et des électrodes.

II.2.1.2. Dépôt de la couche active et de l'électrode supérieure

Le PTB7-Th est acheté chez Ossila et le PC₇₁BM provient de Solaris et a une pureté supérieure à 99 %. La masse molaire moyenne du PTB7-Th a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Le chromatogramme et la technique utilisée sont décrits en annexe. La masse molaire moyenne, M_w est de 86400 g/mol. La dispersité obtenue, qui est de 3, est plus élevée qu'attendue, à savoir 3 au lieu de 2.

La solution de couche active est réalisée en effectuant un ratio 1:1,5 entre le donneur et l'accepteur pour une concentration massique totale de 35 mg/mL dans du chlorobenzène. Ce ratio est celui permettant d'obtenir les meilleures performances d'après la littérature¹⁹⁴. La solution est agitée, en boîte à gants, à 90 °C pendant 2h, puis à 50 °C pendant une nuit avant utilisation. Enfin, 3 v/v % de 1,8-diiodooctane (DIO), un additif, sont ajoutés à la solution 1h avant le dépôt. Le dépôt est effectué par spin-coating, sous atmosphère inerte, à une vitesse de 3000 rpm pendant 60 secondes. L'épaisseur obtenue, mesurée au profilomètre mécanique KLA-Tencor, est de 120 nm. Aucun recuit n'est nécessaire pour ce matériau.

Le spectre d'absorption UV-visible de la couche active a été réalisé avec un spectrophotomètre Safas afin de connaître la plage d'absorption des matériaux (Figure II-17). La couche active est déposée par spin-coating sur une lame de verre. Lors de la mesure, le spectre de référence est réalisé sans substrat.

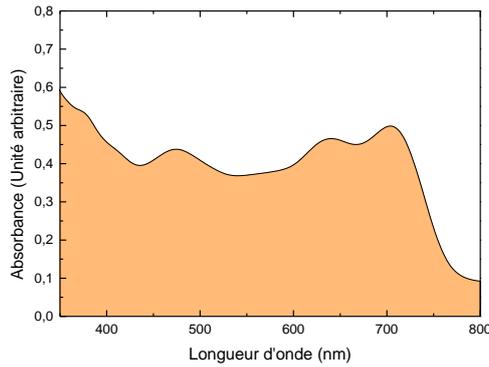


Figure II-17. Spectre d'absorption UV-visible du PTB7-Th:PC₇₁BM sur verre

La première bande, aux alentours de 380 nm, correspond à l'absorption du PC₇₁BM. Les autres bandes à 480 et entre 600 et 720 nm coïncident avec l'absorption du PTB7-Th publié dans la littérature¹⁹³.

L'électrode supérieure MoO₃/Ag est évaporée thermiquement selon le protocole décrit en annexe.

II.2.2. Caractérisation des cellules solaires à base de PTB7-Th:PC₇₁BM

Les courbes intensité-potential, réalisées à 1000 W/m² permettent d'extraire les paramètres photovoltaïques des cellules solaires (Figure II-18). Le simulateur solaire utilisé fonctionne avec une lampe HMI possédant un spectre très proche du spectre AM 1.5G. Pour chaque lot de cellules, la moyenne et l'écart-type sont calculés sur les huit cellules réalisées.

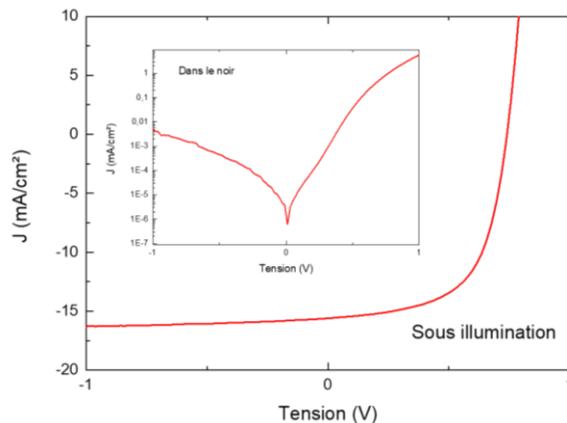


Figure II-18. Courbes J-V, sous illumination et dans le noir, d'une cellule solaire Verre/ITO/ZnO sol-gel/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure II-A)

Ces cellules de référence présentent une densité de courant de court-circuit de $15,41 \pm 0,17$ mA/cm², une tension en circuit ouvert de $0,73 \pm 0,01$ V, un facteur de forme de 60 ± 2 et un PCE de $6,72 \pm 0,34$ %. Les performances obtenues sont inférieures à celles records de la littérature (8,8 % en structure inverse) mais correspondent à l'état de l'art du laboratoire¹⁹⁵.

II.2.3. Optimisation de la couche de transport d'électrons

La couche de transport d'électrons présentée dans la partie précédente est constituée de ZnO sol-gel. Or le ZnO sol-gel (ZnO SG) nécessitant un recuit à 180 °C, ne pourra pas être utilisé sur un substrat polymère de type PET, comme dans le chapitre IV de cette thèse.

Par conséquent, le ZnO sol-gel (ZnO SG) doit être remplacé par du ZnO sous forme de nanoparticules (ZnO Np) pouvant être recuit à 80°C si nécessaire.

Le ZnO Np est acheté chez Sigma-Aldrich et conservé au frigo. Avant utilisation, il est passé 10 minutes sous ultrasons puis filtré sur un filtre PTFE 0,45 µm. Il est déposé par spin-coating à différentes vitesses pendant 60 secondes. Un recuit de 10 minutes à 80 °C est effectué. Les cellules solaires sont ensuite réalisées selon le mode opératoire décrit précédemment.

Les performances des cellules solaires en fonction de l'épaisseur du ZnO sont présentées dans le Tableau II-13.

Tableau II-13. Performances des cellules solaires Verre/ITO/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag en fonction de la vitesse de spin-coating du ZnO

Vitesse de spin-coating	J _{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Référence avec ZnO SG (2000 rpm)	15,41 ± 0,17	0,73 ± 0,01	60 ± 2	6,72 ± 0,34
ZnO Np 1000 rpm	15,39 ± 0,25	0,72 ± 0,01	59 ± 1	6,57 ± 0,17
ZnO Np 2000 rpm	15,40 ± 0,20	0,73 ± 0,01	59 ± 1	6,67 ± 0,21
ZnO Np 3000 rpm	15,46 ± 0,32	0,73 ± 0,01	58 ± 1	6,39 ± 0,29
ZnO Np 4000 rpm	15,62 ± 0,26	0,73 ± 0,01	58 ± 4	6,54 ± 0,57
ZnO Np 5000 rpm	15,73 ± 0,17	0,73 ± 0,03	57 ± 5	6,37 ± 0,58

Les performances obtenues sont constantes à toutes les vitesses testées. Néanmoins, un maximum est atteint pour une vitesse de 2000 rpm avec un PCE de 6,67 %. Les rendements sont similaires à ceux obtenus avec le ZnO sol-gel.

Cette architecture de cellule servira de référence pour les travaux effectués au chapitre IV de ce manuscrit.

II.3. Conclusions

Dans ce chapitre ont été présentées et optimisées différentes architectures de cellules solaires qui seront utilisées dans les chapitres III et IV.

Dans un premier temps, l'architecture avec PCDTBT:PC₇₁BM a été optimisée. Les couches interfaciales ont été modifiées afin de pouvoir être déposées par impression jet d'encre et sur des substrats flexibles nécessitant des températures de recuit d'environ 100 °C. Ainsi, le PEIE est utilisé comme couche de transport d'électrons et le PEDOT:PSS comme couche de transport de trous. Ces cellules seront les références pour le chapitre III.

Il a également été démontré qu'il est possible de déposer simultanément le PEIE et la couche active PCDTBT:PC₇₁BM par spin-coating à partir d'une solution unique. Les analyses par XPS ne permettent pas de s'assurer que la séparation verticale entre le PEIE et le PCDTBT:PC₇₁BM soit spontanée. Il faudrait les compléter avec des mesures de tension de surface et une analyse atomique de la surface. De plus, lorsque le mélange PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM est compris entre deux couches de PEDOT:PSS, la bicouche ne se forme pas et les cellules ne sont pas fonctionnelles.

Dans ce chapitre, dans un second temps, la structure avec PTB7-Th:PC₇₁BM a été modifiée en remplaçant le ZnO sol-gel, non déposable sur substrat flexible, par le ZnO sous forme de nanoparticules. Des performances similaires ont été obtenues. Ces cellules serviront de référence pour le chapitre IV.

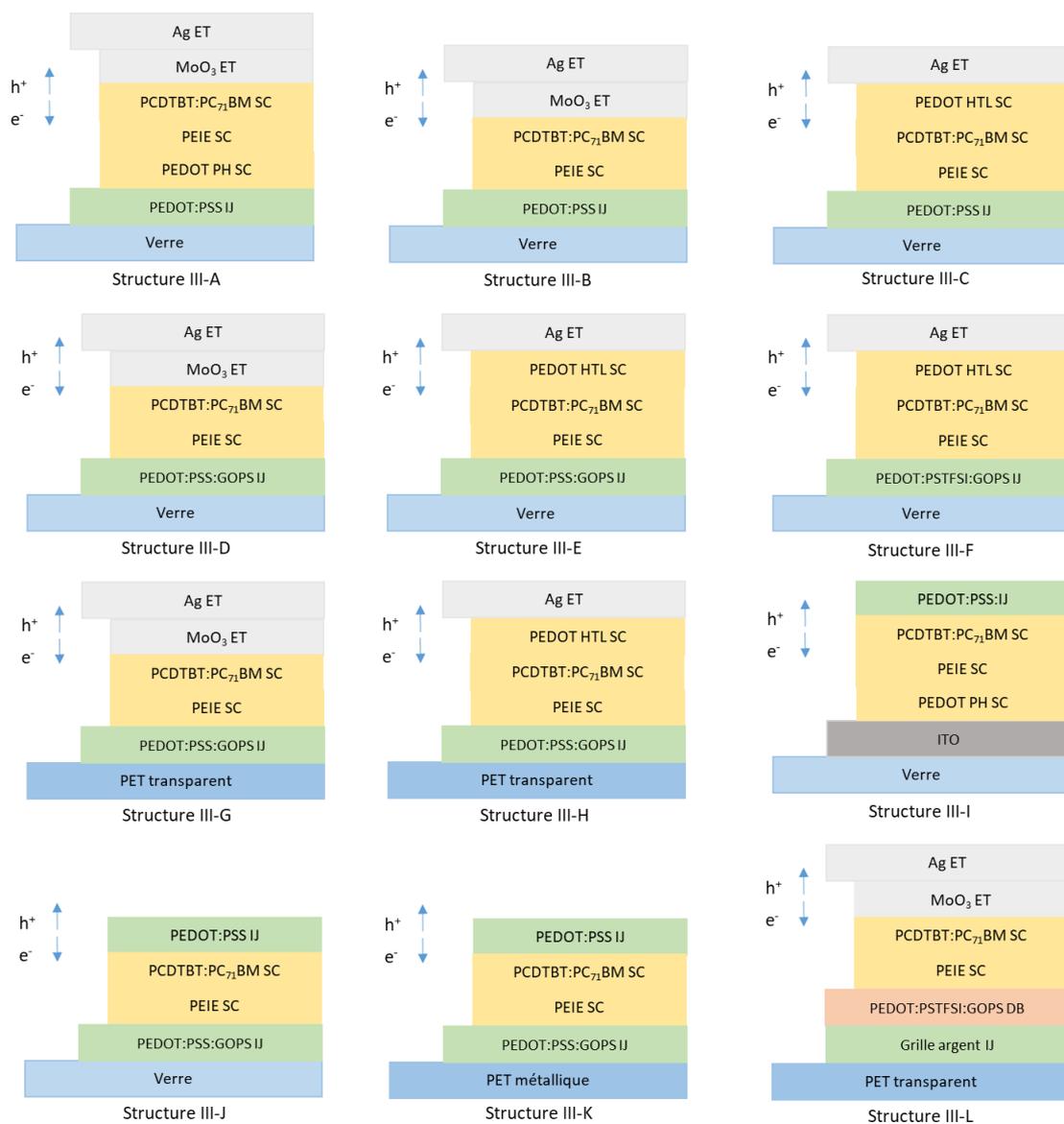
Les performances obtenues sont toutefois encourageantes et serviront de référence pour les chapitres III et IV.

Chapitre III :

Cellules solaires organiques comportant des électrodes en PEDOT déposées par impression jet d'encre sur verre et PET

Dans le cadre du projet de thèse, nous avons choisi, en concertation avec l'entreprise Bollig und Kemper, de favoriser la technique du jet d'encre pour le dépôt des électrodes. Le choix s'est porté sur une électrode en PEDOT:PSS comme expliqué dans le chapitre 1. Dans un premier temps, la fabrication des électrodes inférieures par impression jet d'encre de PEDOT:PSS sera décrite et celles-ci seront intégrées dans des cellules solaires organiques sur verre. L'objectif de ce chapitre étant de développer des dispositifs entièrement déposés par voie liquide, l'électrode supérieure sera également déposée par impression jet d'encre dans un deuxième temps. Dans un troisième temps, le substrat de verre sera remplacé par un substrat en PET flexible. Enfin, des cellules solaires avec une surface active de 1 cm² seront réalisées.

Dans ce chapitre, un nombre important de structures est utilisé. Celles-ci sont présentées sur la Figure III-1 à laquelle il faudra se référer tout au long de la lecture de ce chapitre.



Légende : SC = spin-coating, IJ = Impression jet d'encre, DB = Doctor Blade, ET = évaporation thermique

Figure III-1. Ensemble des structures réalisées dans le chapitre III

III.1. Fabrication de l'électrode de PEDOT:PSS par impression jet d'encre

III.1.1. Principe de fonctionnement de l'imprimante jet d'encre

L'imprimante jet d'encre d'impression à la demande utilisée est la MicroFab JetLab 4. Il s'agit d'une imprimante mono-buse permettant d'imprimer simultanément jusqu'à quatre matériaux différents. Elle permet d'imprimer sur des substrats de taille A4 et le substrat peut être chauffé jusqu'à 90°C et la tête d'impression jusqu'à 50°C. L'imprimante est installée dans la salle blanche ELORPrintTec ISO 6 de Bordeaux qui est contrôlée en température et en humidité. La buse, d'un diamètre de 50 μm , est constituée d'un matériau piézo-électrique qui a la capacité de se déformer sous l'action d'un signal électrique permettant l'éjection d'une goutte. Le signal électrique, appelé pulse, est défini par un temps de montée, une amplitude, une durée et la forme du signal (Figure III-2).

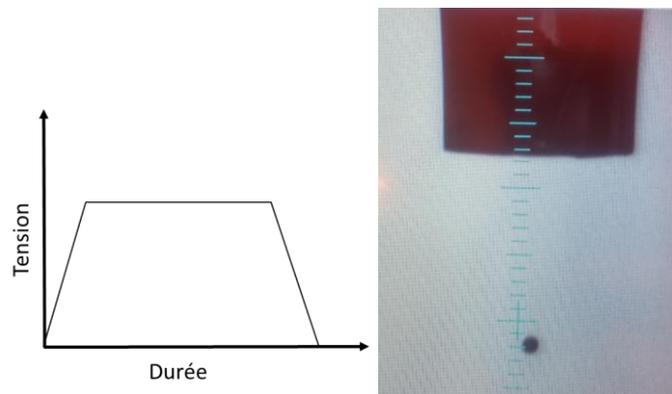


Figure III-2. Schéma d'un pulse électrique commandant la tête d'impression piézo-électrique et photographie d'une goutte de PEDOT:PSS éjectée par la buse lors de l'impression jet d'encre

Les paramètres du pulse doivent être optimisés afin d'éjecter une seule goutte de manière stable. En effet, dans certain cas, une goutte secondaire, appelée satellite, peut se former et rester accrochée à la goutte principale. Le réglage des paramètres du pulse permet d'éviter ce type de phénomène. Pour chaque session d'impression réalisée, les paramètres du pulse seront réglés afin d'obtenir l'éjection d'une goutte unique et stable telle que photographiée sur la Figure III-2. Les autres paramètres influençant sur la qualité de l'impression sont la formulation de l'encre et l'interaction entre le substrat et l'encre à déposer.

III.1.2. Formulation de l'encre

La formulation de l'encre est importante puisque la viscosité, la tension superficielle et les solvants de l'encre jouent un rôle important dans l'impression. Afin de déterminer si la formulation d'une encre est adaptée à l'impression jet d'encre, des nombres sans dimension ont été définis. Il s'agit du nombre de Reynolds (Re), du nombre de Weber (We) et du nombre d'Ohnesorge (Oh)^{196,197}.

Le nombre de Reynolds (Re) est le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité au sein d'un liquide. Il est défini par l'équation (III-1).

$$Re = \frac{v\rho a}{\eta} \quad (\text{III-1})$$

Le rapport entre les forces d'inertie et les forces de capillarité est défini par le nombre de Weber (Equation (III-2)).

$$We = \frac{v^2\rho a}{\sigma} \quad (\text{III-2})$$

Néanmoins, dans ces deux nombres, la vitesse d'éjection de la goutte est prise en compte. Ainsi, en 1984, Fromm a été le premier à définir un nouveau nombre sans dimension ne dépendant pas de la vitesse d'éjection des gouttes¹⁹⁸. Celui-ci, appelé Z , est l'inverse du nombre d'Ohnesorge (Oh) et est défini par l'équation (III-3).

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{(\sigma\rho a)^{1/2}}{\eta} \quad (\text{III-3})$$

Où v est la vitesse d'éjection de la goutte en m.s^{-1} , ρ est la densité de l'encre en kg.m^{-3} , a est le diamètre de la buse en mètre, η est la viscosité dynamique de l'encre en Pa.s et σ est la tension superficielle de l'encre en N.m^{-1} . Ce nouveau nombre permet de déterminer la capacité d'une encre à former des gouttes indépendantes par la technique d'impression jet d'encre.

Différentes études ont été menées et ont permis de définir le domaine d'éjection d'une encre. Fromm, par ailleurs, montre que Z doit être supérieur à 2 pour obtenir une éjection stable. Reis et Derby¹⁹⁹ à la suite d'une étude expérimentale et de simulation numérique ont proposé une éjection stable pour un nombre Z compris entre 1 et 10. Lorsque Z est inférieur à 1, cela signifie que la viscosité est trop élevée et la goutte ne peut être éjectée par la buse. Si Z est supérieur à 10, l'éjection des gouttes se produit mais elles sont associées à des satellites. Enfin, d'après les travaux de Jang et al, l'éjection est stable pour un nombre Z compris entre 4 et 14²⁰⁰. Ces deux domaines sont proches et ainsi le nombre Z doit être compris entre 1 et 14 pour obtenir une éjection stable.

Le nombre Z ne dépend pas de la vitesse d'éjection des gouttes mais celle-ci joue toutefois un rôle important. Une vitesse d'éjection minimale est nécessaire pour dépasser la force exercée par la tension superficielle de l'encre à l'interface buse/air. Duineveld et al ont ainsi montré que le nombre de Weber doit être supérieur à 4²⁰¹. Néanmoins, la vitesse ne doit pas être trop élevée afin que lors de l'impact des gouttes sur le substrat des gouttelettes ne soient pas projetées sur des zones où l'on ne désire pas imprimer de motifs. D'après Stow et Handfield, ce phénomène ne se produit pas si $We^{1/2} Re^{1/4} < 50$ ²⁰².

Toutes ces conditions permettent de définir un domaine d'éjection stable à partir des caractéristiques physico-chimiques d'une encre. Derby a ainsi établi un abaque permettant de définir le domaine d'éjection en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Weber²⁰³ (Figure III-3).

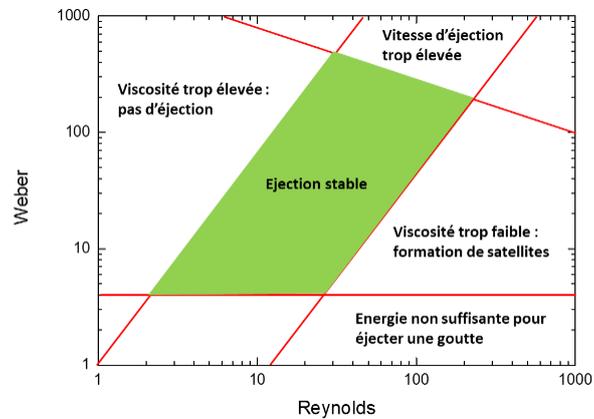


Figure III-3. Domaine d'éjection stable d'une encre en fonction des nombres de Reynolds et de Weber

D'autres caractéristiques doivent être prises en compte dans la formulation d'une encre pour l'impression jet d'encre. Les formulations de PEDOT utilisées sont des dispersions de particules dans de l'eau. Les particules présentes dans l'encre doivent être environ 100 fois inférieures au diamètre de la buse afin de ne pas l'obstruer²⁰⁴. Enfin, à l'interface buse/air, l'encre ne doit pas sécher pour ne pas boucher la buse. Pour cela, des solvants à haut point d'ébullition sont utilisés dans les formulations afin que l'encre ne s'évapore pas trop rapidement.

III.1.3. Mouillabilité de l'encre sur le substrat

III.1.3.1. Tension de surface d'un solide

Après la formulation de l'encre, un autre paramètre important est la capacité de l'encre à s'étaler sur le substrat. La mouillabilité peut être caractérisée par l'angle de contact θ qui se situe entre le solide et la goutte de liquide. A l'interface solide-liquide, trois tensions interfaciales, à savoir solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur, coexistent (Figure III-4).

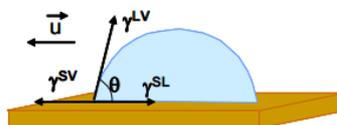


Figure III-4. Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un substrat solide

Lorsque le système est à l'équilibre, la force résultante est nulle, d'où la relation de Young²⁰⁵ suivante.

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{III-4})$$

Où γ_{LV} est la tension interfaciale liquide-vapeur, γ_{SV} la tension interfaciale solide-vapeur et γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide et θ l'angle de contact.

La mesure de l'angle de goutte permet également de déterminer la tension de surface d'un substrat. En utilisant des liquides modèles dont les tensions superficielles sont connues (tant la partie dispersive que la partie polaire de ces tensions superficielles), il est possible de calculer la tension de surface du substrat solide par la méthode d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble²⁰⁶. En effet, d'après leur théorie, la tension de surface d'un substrat ou d'un liquide peut être décomposée entre une partie dispersive et une partie polaire.

Par conséquent, $\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^D + \gamma_{LV}^P$ et $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^D + \gamma_{SV}^P$

$$\text{D'après Fowkes}^{207,208}, \gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\left(\sqrt{\gamma_{SV}^D} \sqrt{\gamma_{LV}^D} + \sqrt{\gamma_{SV}^P} \sqrt{\gamma_{LV}^P}\right) \quad (\text{III-5})$$

Ainsi, en combinant les équations de Young (III-4) et de Fowkes (III-5), l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^D}} = \sqrt{\gamma_{SV}^P} \frac{\sqrt{\gamma_{LV}^P}}{\sqrt{\gamma_{LV}^D}} + \sqrt{\gamma_{SV}^D} \quad (\text{III-6})$$

Expérimentalement, l'angle de contact de trois liquides modèles est mesuré sur la surface à caractériser. L'équation (III-6) est de type $y = ax+b$, ainsi en traçant $\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^D}}$ en fonction de

$\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^P}}{\sqrt{\gamma_{LV}^D}}$, on peut en déduire γ_{SV}^D à partir de l'ordonnée à l'origine et γ_{SV}^P à partir de la pente de la droite obtenue par régression linéaire.

III.1.3.2. Tension superficielle d'un liquide

La tension superficielle d'un liquide peut être calculée en utilisant la méthode de la goutte pendante. La tension superficielle du liquide est déterminée à partir du profil de la goutte. Les calculs théoriques sont basés sur la loi de Laplace-Young suivante ²⁰⁹ :

$$\Delta P = \gamma_{LV} \times \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\Delta\rho gy + \gamma_{LV} \times \frac{2}{R_0} \quad (\text{III-7})$$

Où, γ_{LV} est la tension superficielle du liquide, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure au point M de coordonnées (x,y) , $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre le liquide dans la goutte et l'extérieur de la goutte, y se situe à l'ordonnée du point M, avec O comme origine au sommet de la goutte, g est l'accélération de la pesanteur et R_0 le rayon de courbure au sommet O de la goutte. La Figure III-5 représente la schématisation de la goutte pendante.

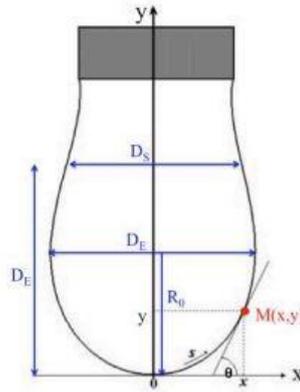


Figure III-5. Schématisation de la méthode de la goutte pendante

Le logiciel de l'appareil de mesure résout l'équation (III-7) et calcule ainsi la tension superficielle du liquide. Cette méthode permet de connaître la tension superficielle globale du liquide. Afin de connaître les contributions des parties dispersive et polaire, des mesures d'angle de contact seront effectuées sur du parafilm. En effet, le parafilm étant un matériau totalement apolaire, en utilisant la méthode de mesure d'angle de contact statique, la tension superficielle dispersive du liquide peut être déterminée grâce à la relation de Young suivante :

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Ainsi, par la suite la partie polaire pourra alors être déduite.

III.1.3.3. Enveloppe de mouillage

L'enveloppe de mouillage permet de prédire si un liquide va être mouillant ou non sur une surface donnée ²¹⁰. Pour cela, la connaissance des énergies de surface des substrats et des liquides est nécessaire. L'enveloppe de mouillage est tracée pour un substrat donné ; il s'agit de la courbe représentant la partie polaire en fonction de la partie dispersive. Cette courbe est tracée en utilisant les équations d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble pour $\theta = 0$.

Les solutions de l'équation du type $y=ax+b$ avec $a = \sqrt{\gamma_{SV}^D}$ et $b = \sqrt{\gamma_{SV}^P}$ sont les suivantes :

<p>Si $a \neq 0$ et $A \neq 0$, $B = \frac{1}{2} (\pm \sqrt{a^2 (a^2 + 4\sqrt{A}b - 4A)} + a^2 + 2\sqrt{A}b - 2A)$</p> <p>Si $a = 0$ et $A \neq 0$, $B = \sqrt{A}b - A$</p>

L'enveloppe de mouillage peut être tracée à partir des solutions de cette équation ; la courbe tracée est B en fonction de A. Les valeurs de B sont calculées et les valeurs de A sont fixées (par exemple, un point d'incrément de 0.5 peut être choisi). Un exemple théorique d'un tracé d'une courbe de mouillage est représenté sur la Figure III-6.

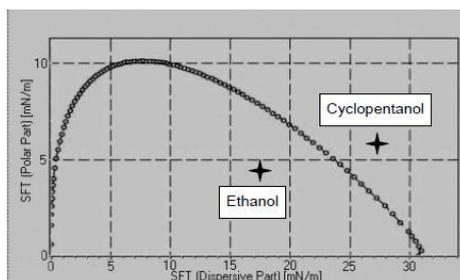


Figure III-6. Exemple du tracé théorique d'une enveloppe de mouillage

La courbe de mouillage permet de déterminer le caractère mouillant d'un liquide sur une surface donnée : si le liquide se trouve sous la courbe de mouillage, il est dit mouillant et s'il est au-dessus, il est alors dit non mouillant. Ainsi, sur cet exemple, l'éthanol est totalement mouillant tandis que le cyclopentanol est non mouillant, sur cette surface.

La mouillabilité d'une encre sur un substrat peut donc être prédit et permettre de déterminer si un additif de mouillage doit être utilisé.

III.1.4. Optimisation des paramètres de dépôt

Lors d'une impression jet d'encre, la qualité du film obtenu dépend à la fois du substrat, des paramètres réglés sur la machine et du recuit effectué.

Dans le cadre du projet, le PEDOT:PSS utilisé est le PEDOT P JET 700 de la société Heraeus dispersé dans de l'eau. D'après la fiche technique, le taux de solide est compris entre 0,6 et 1,2 wt %, la conductivité annoncée est de 650 S/cm, la viscosité est comprise entre 5 et 20 mPa.s d'après les données du fournisseur et la densité est de 1000 kg/m³.

Nous avons mesuré une tension de surface de 26,3 mN/m et le diamètre de la buse est de 50 µm. Ce PEDOT:PSS est spécifiquement formulé pour être déposé par impression jet d'encre. Les valeurs du nombre Z (voir relation III-3), calculé d'après les données fournies sur le produit par le fournisseur, sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1. Valeur du nombre Z en fonction de la viscosité de l'encre

Viscosité (mPa.s)	5	10	20
Nombre Z	7,25	3,6	1,8

Le nombre Z est compris entre 1,8 et 7,25 selon la viscosité de l'encre. Il est donc compris entre 1 et 10, ce qui, d'après Reis et Derby¹⁹⁹, indique que la formulation de l'encre est compatible avec l'impression jet d'encre (voir Figure III-3).

III.1.4.1. Mouillabilité du PEDOT:PSS sur le verre et le PET

La mouillabilité de l'encre joue un rôle important dans l'obtention du film. Ainsi, un traitement de surface UV-ozone peut être effectué afin de rendre le substrat plus hydrophile et augmenter la mouillabilité du PEDOT:PSS sur le verre et le PET. Les tensions superficielles,

parties polaires et dispersives, du verre, du PET et de la couche active ont été mesurées par la méthode de l'angle de contact à l'aide du goniomètre DSA 100 de Krüss selon la méthode décrite dans le paragraphe III.1.3.

Les liquides modèles utilisés sont l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane ou le bromonaphtalène. Les mesures des énergies de surfaces ont été effectuées selon la technique de la goutte posée (sessile drop). Les angles de contact des différents liquides sur les substrats utilisés dans la thèse et sur la couche active sont regroupés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Angles de contact des trois liquides sur les substrats verre et PET

Liquide de référence	Eau	Ethylène glycol	Bromonaphtalène ou diiodométhane
$\theta_{\text{moy}} (^{\circ})$ Verre	10,00	10,00	35,90
$\theta_{\text{moy}} (^{\circ})$ PET transparent	73,9	41,5	13,1
$\theta_{\text{moy}} (^{\circ})$ PET chromé	66,4	48,2	9,8
$\theta_{\text{moy}} (^{\circ})$ PCDTBT:PC ₇₁ BM	92,60	35,40	59,60

Les mesures d'angles de contact indiquent que des solvants polaires ou apolaires mouilleront sur le substrat de verre. Les solvants polaires ne mouilleront pas correctement sur les PET (nécessité d'un traitement de surface) et sur le PCDTBT:PC₇₁BM (ajout d'additifs de mouillage nécessaires).

D'après l'équation (III-6), $\frac{\gamma_{LV}(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^D}}$ a été tracé en fonction de $\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^P}}{\sqrt{\gamma_{LV}^D}}$ pour les différents substrats utilisés. L'exploitation de ces graphiques permet de déterminer leurs énergies polaires et dispersives. Un exemple de graphique pour un substrat en PET chromé qui sera utilisé par la suite, est donné sur la Figure III-7.

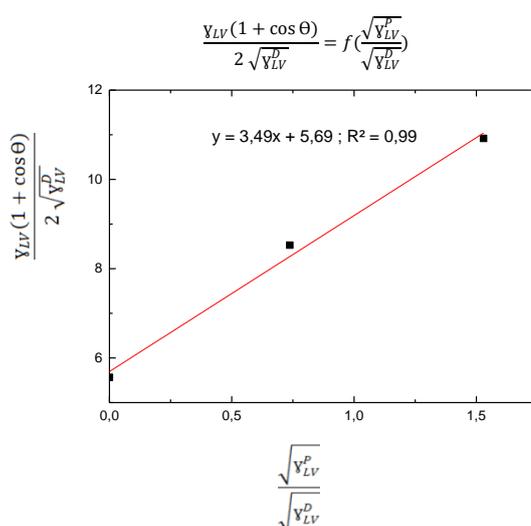


Figure III-7. Détermination des parties polaires et dispersives du PET chromé d'après le modèle d'Owens, Wendt, Rabel et Kaelble

Les valeurs des énergies de surfaces des échantillons sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Energies de surface polaires et dispersives des substrats utilisés

	IFT (mN/m)		
	γ_{SV}^D	γ_{SV}^P	γ_{SV}
Verre	32,1	35,2	67,3
PET transparent	36,8	7,2	43,9
PET chromé	32,4	12,2	44,7
PCDTBT:PC₇₁BM	34,3	1,8	36,1

Les mesures des énergies de surfaces polaires et dispersives des substrats confirment que les solvants apolaires mouilleront sur tous les substrats tandis que les solvants polaires mouilleront préférentiellement le verre.

D'autre part, les enveloppes de mouillage des différents substrats ont été tracées sur la Figure III-8. La tension superficielle de la solution de PEDOT:PSS a été déterminée par la méthode de la goutte pendante. La composante dispersive de la tension superficielle du PEDOT est calculée à partir de la mesure son angle de contact sur un substrat entièrement apolaire, ici le parafilm. La tension superficielle totale du PEDOT Heraeus est de 26,3 mN/m avec une composante polaire de 9,3 mN/m et une composante dispersive de 17 mN/m. Grâce à ces mesures, il est possible de prédire si le PEDOT Heraeus mouillera correctement toutes les surfaces.

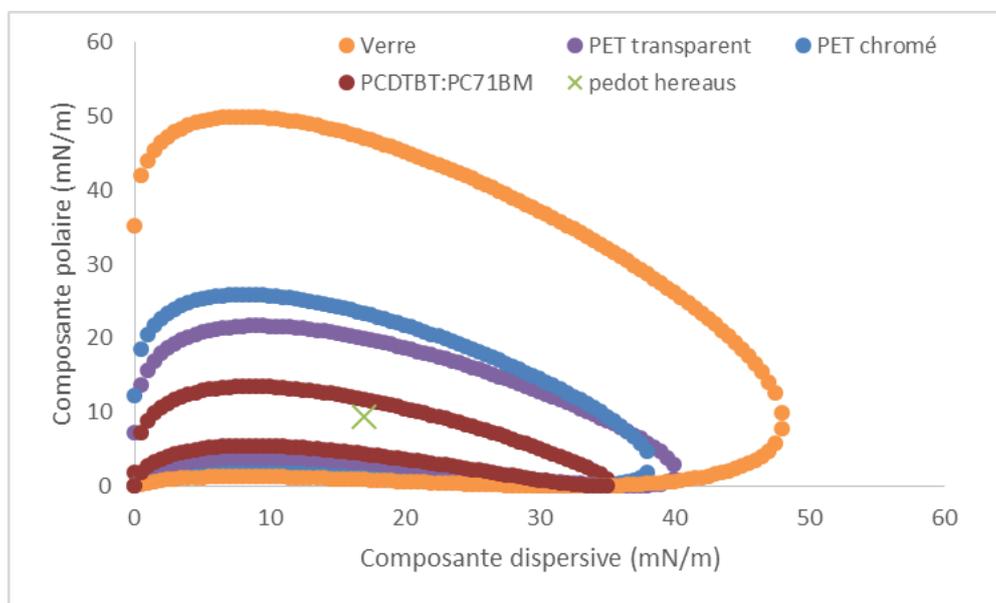


Figure III-8. Enveloppes de mouillage des différents substrats

Le PEDOT:PSS se situe à l'intérieur de toutes les enveloppes de mouillage. Par conséquent, il peut être utilisé à la fois comme électrode inférieure sur les substrats de verre et de PET et comme électrode supérieure sur la couche active PCDTBT:PC₇₁BM.

III.1.4.2. Optimisation des paramètres de dépôt de l'imprimante

Les paramètres de dépôt sur l'imprimante que l'on peut optimiser sont :

- La forme du pulse
- L'espacement inter-goutte
- La température du substrat et/ou de la buse
- Le nombre de passages de la buse

La forme du pulse est optimisée pour chaque formulation afin d'éjecter une goutte sphérique, sans satellite et rectiligne comme présentée sur la photographie de la Figure III-2. Dans le cadre du projet, les impressions sont réalisées avec un pulse ayant un temps de montée de 15 μ s, une durée de plateau de 15 μ s, un temps de descente de 15 μ s et une tension de 45 V. L'impression est réalisée à une fréquence de 600 Hz.

L'espacement inter-goutte doit être réglé de manière à obtenir un film continu de PEDOT:PSS. Pour cela, les gouttes doivent se recouvrir mais le recouvrement ne doit pas être trop important pour ne pas créer un film non uniforme comme illustré sur la Figure III-9.

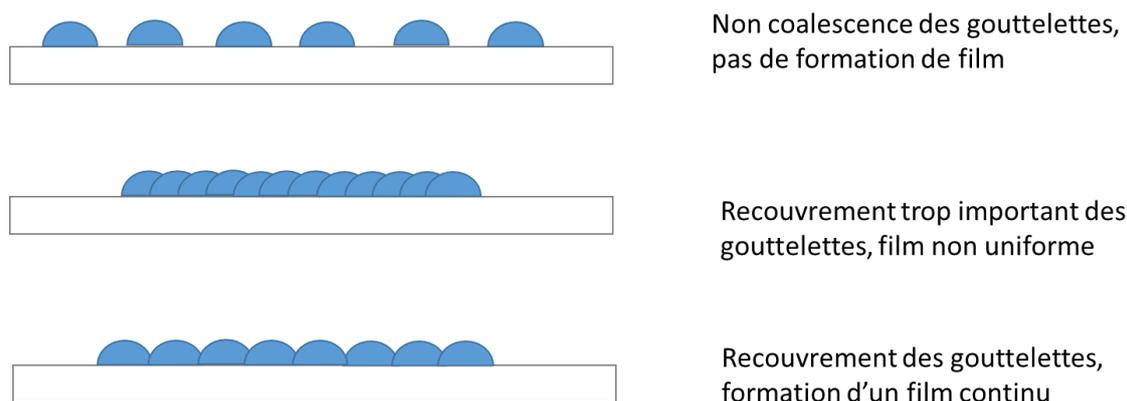


Figure III-9. Schéma de la formation d'un film de PEDOT:PSS en fonction de l'espacement inter-goutte

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que le PEDOT P JET 700 pouvait être utilisé pour tous les substrats. Néanmoins, les enveloppes de mouillage pour le PET transparent et le PET chromé sont différentes de celle du verre. Par conséquent, l'espacement inter-goutte est fixé à 90 μ m mais un traitement UV-ozone est nécessaire sur les substrats PET pour que les gouttes coalescent et forment un film homogène. Les dépôts de PEDOT sur la couche active PCDTBT:PC₇₁BM sont quant à eux effectués avec un espacement inter-goutte de 100 μ m. En effet, dans ce cas il s'agit de déposer l'électrode supérieure des cellules solaires selon un motif très précis. Il est donc important que les gouttes ne s'étalent pas trop sur le substrat afin que le motif soit bien dessiné et que les différentes électrodes des cellules solaires ne se touchent pas.

L'imprimante utilisée permet de chauffer le substrat et la tête d'impression. La tête d'impression ne sera jamais chauffée dans mes travaux afin de ne pas évaporer trop rapidement les solvants de l'encre et ainsi éviter l'obstruction de la buse. Le chauffage du

substrat quant à lui permet de sécher immédiatement les gouttes déposées et ainsi d'éviter un étalement trop important de l'encre pour créer un film homogène. Néanmoins, le substrat peut être chauffé uniquement si un seul passage de buse est effectué. Si ce n'est pas le cas, le film sèche et lors du second passage de la buse la mouillabilité sur le film sec n'est pas la même et un film inhomogène est créé. Or, les électrodes inférieures doivent avoir la rugosité la plus faible possible pour que les cellules ne soient pas court-circuitées. Par conséquent, le substrat est chauffé à 50 °C si un seul passage de la buse a lieu et le dépôt est réalisé à température ambiante si plusieurs passages de la buse sont nécessaires pour augmenter l'épaisseur du film. Pour le dépôt de l'électrode supérieure, le substrat est chauffé afin d'augmenter l'épaisseur du film et d'obtenir un motif bien défini. Le nombre de passages de la buse pour tous les dépôts sera optimisé de manière à obtenir les cellules solaires les plus performantes possibles. Enfin, dans tous les cas, un recuit de 10 minutes à 100 °C est effectué après l'impression pour finir d'évaporer tous les solvants et obtenir un film sec.

III.1.5. Caractérisation des films de PEDOT:PSS sur substrat de verre

III.1.5.1. Caractérisation opto-électronique des films de PEDOT:PSS

Le film de PEDOT:PSS déposé par impression jet d'encre sera utilisé en tant qu'électrode transparente dans des cellules solaires organiques. Le film doit donc être le plus transparent et le plus conducteur possible. Afin de caractériser la transmittance à 550 nm et la résistance carrée de l'électrode, des mesures par spectroscopie UV-visible et par la méthode des quatre pointes ont été réalisées. L'influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sur la résistance et la transmittance a été étudiée. Ainsi, afin d'augmenter l'épaisseur des films, les dépôts sont réalisés à température ambiante et la buse effectuée 5, 8, 9 et 10 passages successivement. Les films sont recuits à 100 °C pendant 10 minutes après l'ensemble de tous les passages. L'évolution de la transmittance à 550 nm et de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur des films de PEDOT déposés sur des substrats de verre est tracée sur la Figure III-10.

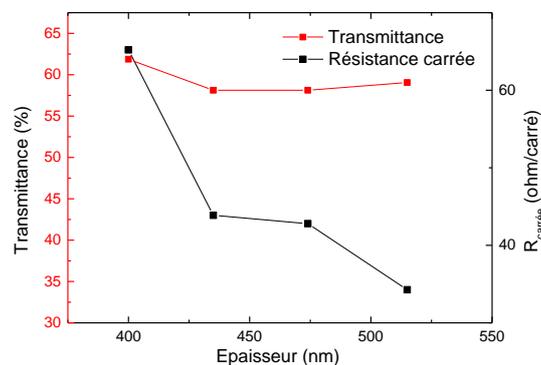


Figure III-10. Evolution de la transmittance et de la résistance carrée des films de PEDOT:PSS déposés par impression jet d'encre sur des substrats de verre en fonction de l'épaisseur

Tout d'abord, les mesures montrent que la transmittance à 550 nm est quasiment constante pour des films à des épaisseurs comprises entre 400 et 515 nm puisqu'elle varie entre 64 et

61 %. La résistance carrée de l'électrode, quant à elle, diminue lorsque l'épaisseur du film augmente. Un film à une épaisseur de 400 nm permet d'obtenir une résistance carrée de $63 \Omega/\square$. Puis, la résistance diminue fortement pour un film de 435 nm et passe de $63 \Omega/\square$ à $43 \Omega/\square$. Elle reste ensuite constante et atteint une valeur minimale de $34 \Omega/\square$ pour une épaisseur de 515 nm. Les figures de mérite des différentes électrodes de PEDOT:PSS réalisées et de l'ITO sont tracées sur la Figure III-11. Ce paramètre permet de quantifier la qualité d'une électrode transparente.

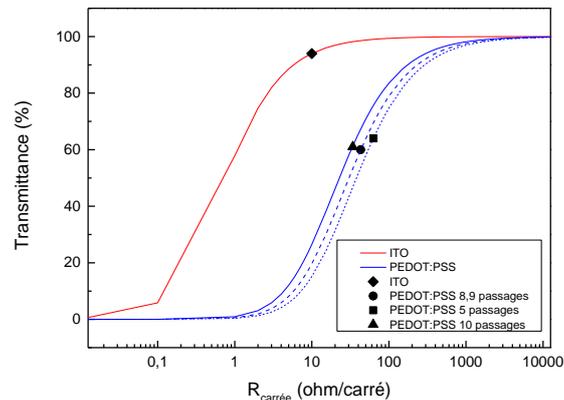


Figure III-11. Figures de mérite des électrodes de PEDOT:PSS réalisées par impression jet d'encre et de l'ITO

Les figures de mérite des différentes électrodes de PEDOT:PSS sont similaires et inférieures à celle de l'ITO. Toutefois, la résistance carrée est suffisamment faible pour que les films soient utilisés en tant qu'électrode. La faible transmittance à 550 nm aura pour influence de diminuer le courant de court-circuit généré par la cellule solaire.

III.1.5.2. Caractérisation de la surface des films

o Rugosité des films de PEDOT:PSS

Une électrode, en plus d'être transparente et conductrice, doit avoir une rugosité la plus faible possible pour éviter que les cellules ne soient court-circuitées. La rugosité des films de PEDOT:PSS déposés par impression jet d'encre sur des substrats de verre a été mesurée par AFM. La mesure est effectuée en mode contact intermittent à une fréquence de 1 Hz sur une longueur de $1 \mu\text{m}$. Les images de topographie et de phase sont présentées sur la Figure III-12.

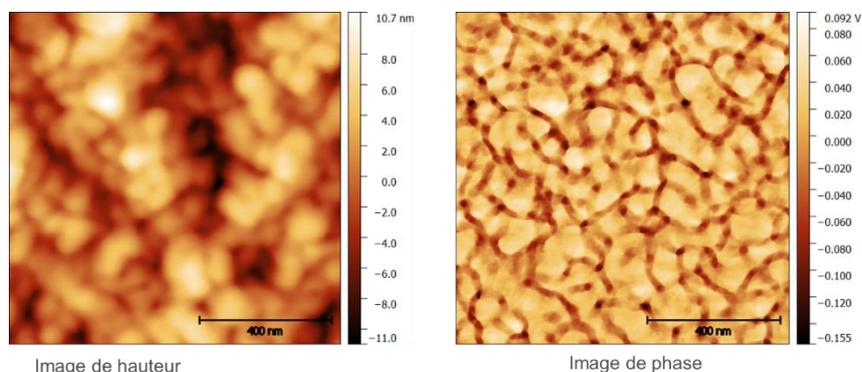


Figure III-12. Images de topographie et de phase réalisées par AFM en mode contact intermittent à une fréquence de 1 Hz de films de PEDOT:PSS déposés par impression jet d'encre sur des substrats de verre

La morphologie du film de PEDOT:PSS possède une structure de grains typique de ce type de matériau²¹¹. La rugosité RMS des films de PEDOT:PSS est de 3,5 nm, identique à celle de l'ITO. Des cellules solaires seront donc réalisées sur ces électrodes dans la suite de ces travaux de thèse.

- Travail de sortie

Enfin, un dernier paramètre à vérifier est le travail de sortie de l'électrode. Celui-ci a été mesuré par Kelvin-Probe à l'air. Le travail de sortie mesuré est de 5 eV, ce qui est très proche de la valeur mesurée pour l'ITO à 4,9 eV et cohérent avec la littérature²¹².

L'électrode réalisée peut donc substituer l'ITO. Des cellules solaires avec la même structure que sur ITO seront donc réalisées. Dans un premier temps, l'électrode d'ITO sera substituée par une électrode inférieure de PEDOT:PSS. Dans un second temps, l'électrode supérieure d'argent déposée par évaporation thermique sera remplacée par une électrode de PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre. Ainsi, des cellules solaires organiques entièrement déposées par voie liquide sur des substrats flexibles seront réalisées.

III.2. Intégration de l'électrode de PEDOT:PSS déposée par jet d'encre dans des cellules solaires organiques sur verre

III.2.1. Cellules Verre/PEDOT:PSS IJ/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

Dans un premier temps, l'électrode de PEDOT:PSS est intégrée en tant qu'électrode inférieure transparente sur verre en remplacement de l'ITO. La première structure réalisée est Verre/PEDOT:PSS IJ/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (Structure III-A). Cette architecture a été choisie par analogie avec celle du chapitre II, l'électrode d'ITO ayant été remplacée par le PEDOT:PSS déposé par jet d'encre, le reste de la structure restant inchangée. Le PEDOT PH est utilisé en tant que couche de planarisation mais sa nécessité sera discutée dans le paragraphe III.2.2.

Le PEDOT:PSS IJ est déposé à température ambiante avec un espacement inter-goutte de 90 µm. Un recuit de 10 minutes à 100 °C est effectué. Le PEDOT PH joue le rôle de couche de planarisation (comme dans le chapitre II). La couche active est composée de PCDTBT: PC₇₁BM (avec le lot 1 de PCDTBT). Le PEIE joue le rôle de transporteur d'électrons, le MoO₃ de transporteur de trous. La concentration en PEIE est de 0,4 wt % dans l'isopropanol. Les caractérisations opto-électroniques effectuées au paragraphe III.1.5.1 ont montré que la résistance carrée de l'électrode diminue avec l'augmentation de son épaisseur. Par conséquent, des cellules solaires sont effectuées en faisant varier l'épaisseur de l'électrode inférieure de PEDOT:PSS. Les caractéristiques opto-électroniques et les performances photovoltaïques sont présentées dans le Tableau III-4 et la Figure III-13.

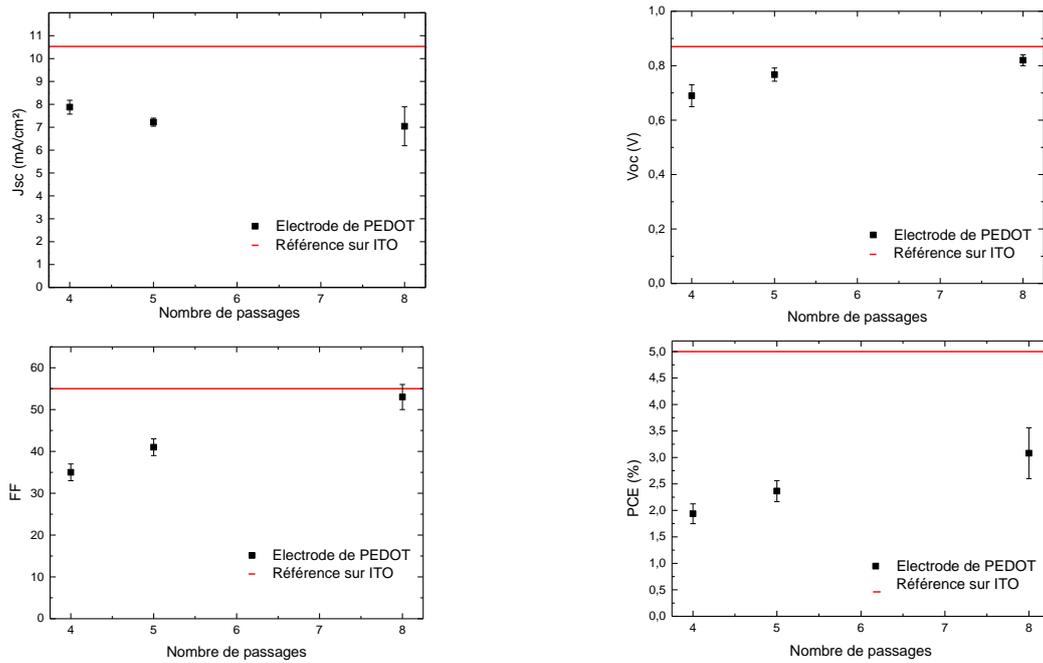


Figure III-13. Performances photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT:PSS IJ/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-A)

Tableau III-4. Caractéristiques opto-électroniques des électrodes de PEDOT:PSS déposées sur verre par impression jet d'encre

Nombre de passage	Epaisseur (nm)	Transmittance à 550 nm (%)	Résistance carrée (Ω/\square)
ITO	150	94	10
4	250	70	72
5	400	64	63
8	435	62	40

Les performances photovoltaïques augmentent avec le nombre de passages de la buse et atteignent un maximum pour 8 passages. La densité de courant de court-circuit diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'électrode à cause de la diminution de la transmittance à 550 nm. Elle passe ainsi de 7,9 à 7,0 mA/cm² lorsque l'épaisseur varie de 250 à 435 nm. Le facteur de forme, quant à lui, augmente de 35 à 53 %. Cette amélioration est à mettre en relation avec la diminution de la résistance carrée de 72 à 40 Ω/\square . En effet, le calcul du facteur de forme est dépendant de la résistance série. Ainsi, plus la résistance série est faible plus le facteur de forme sera élevé.

La tension en circuit-ouvert augmente également jusqu'à atteindre une valeur de 0,82 V proche de celle des cellules de référence sur ITO de 0,87 V.

Par rapport aux cellules de référence sur ITO, le J_{SC} diminue de 10,5 à 7,0 mA/cm² puisque la transmittance diminue de 94 à 62 % et ainsi le rayonnement arrivant jusqu'à la couche active est moins important. Le V_{OC} et le FF ont des valeurs proches des cellules sur ITO lorsque 8 passages de la buse sont effectués. La résistance carrée atteinte sur le PEDOT:PSS est

suffisamment basse pour obtenir des cellules solaires performantes. Les rendements moins élevés des cellules sur les électrodes de PEDOT:PSS s'expliquent donc par la diminution de la transmittance de l'électrode.

Fort de ces résultats, dans la suite de ces travaux, l'électrode de PEDOT:PSS sera déposée par impression jet d'encre à température ambiante avec un espacement inter-goutte de 90 μm et un nombre de passage de la buse égal à 8 sur des substrats de verre. Un recuit de 10 minutes à 100 $^{\circ}\text{C}$ sera effectué après l'ensemble des passages de la buse.

III.2.2. Cellules Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

La structure présentée précédemment comporte de nombreuses couches et notamment une couche de PEDOT PH entre l'électrode de PEDOT:PSS et le PEIE. En effet, dans le chapitre II, il s'était avéré indispensable d'insérer le PEDOT PH entre l'ITO et le PEIE. Néanmoins, dans cette nouvelle structure, il est judicieux de regarder si la couche de PEDOT PH est nécessaire. Si ce n'est pas le cas, cela permettra de simplifier la structure et de diminuer le temps de fabrication des dispositifs. Par conséquent, des cellules solaires ont été réalisées selon la structure Verre/PEDOT:PSS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-B) en gardant comme référence une cellule comportant une couche de PEDOT PH entre l'électrode inférieure et le PEIE. La concentration en PEIE dans l'isopropanol est comprise entre 0,025 et 0,4 wt %. Les performances photovoltaïques sont présentées sur la Figure III-14.

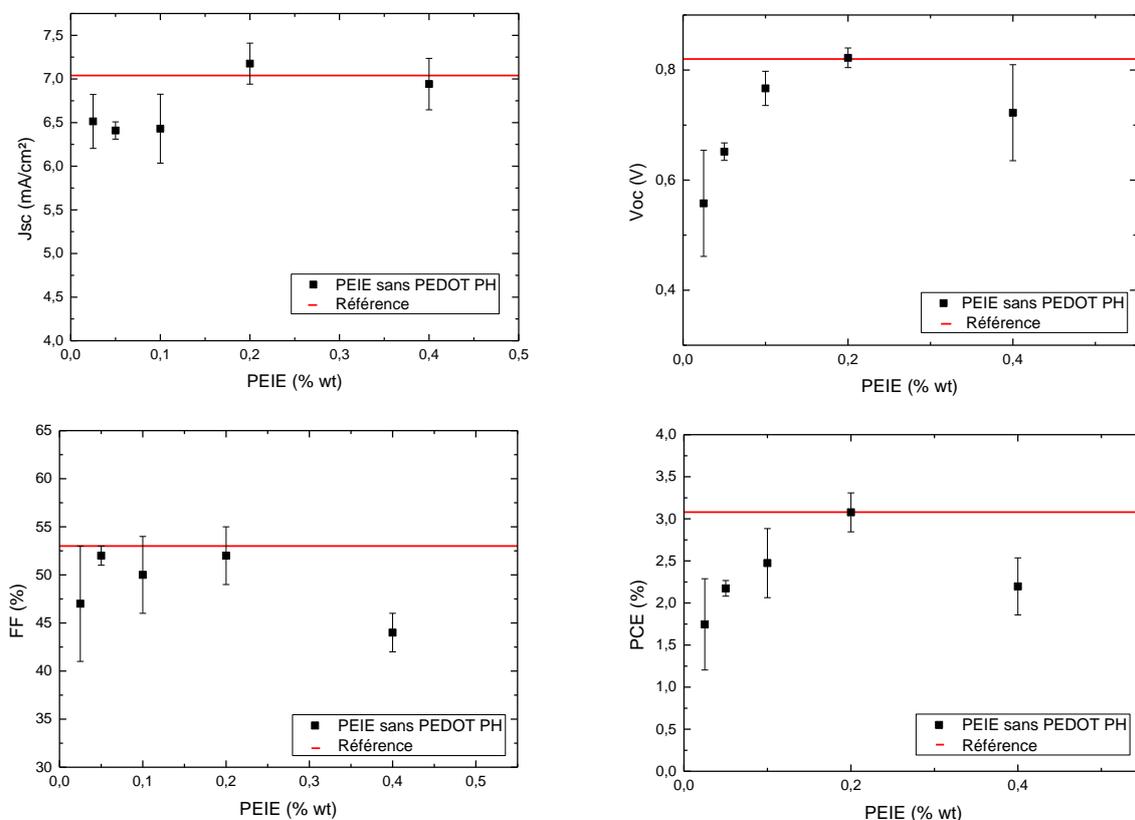


Figure III-14. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT:PSS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-B) en fonction de la concentration en PEIE et en comparaison avec la cellule de référence Verre/PEDOT:PSS IJ/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-A)

Les cellules réalisées à une concentration en PEIE de 0,2 wt % présentent les meilleures performances avec un rendement de 3 % et sont similaires aux cellules de référence comportant du PEDOT PH. La densité de courant de court-circuit augmente avec la concentration en PEIE. En effet, à des concentrations inférieures à 0,2 wt % la couche de PEIE jouant le rôle de CTE est très fine et ainsi les charges sont plus difficilement transportées jusqu'aux électrodes. Parallèlement, la tension en circuit ouvert, le facteur de forme et le rendement de conversion augmentent, puis atteignent un maximum pour une concentration de 0,2 wt %s et diminuent ensuite pour une concentration de 0,4 wt %. En augmentant la concentration en PEIE, la couche de PEIE est plus épaisse et permet de diminuer la rugosité de l'électrode, comme montré au chapitre II. Par conséquent, le V_{oc} et le FF sont améliorés grâce à un meilleur recouvrement du PEDOT:PSS. Néanmoins, le PEIE étant un matériau isolant, si la couche est trop épaisse, les charges ne peuvent plus être transportées correctement. Dans ce cas, une diminution du V_{oc} et du FF sont observés. C'est le cas lorsque la concentration en PEIE est de 0,4% wt.

Cette expérience montre donc qu'il n'est pas nécessaire d'intercaler une couche de PEDOT PH entre l'électrode de PEDOT:PSS et le PEIE. Dans la suite des travaux, le PEIE à une concentration de 0,2 wt % sera directement déposé sur l'électrode inférieure de PEDOT:PSS.

III.2.3. Cellules Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

L'objectif final est de fabriquer des cellules solaires organiques imprimables. Nous avons donc choisi de remplacer l'oxyde de molybdène, déposé par évaporation sous vide, par du PEDOT HTL utilisé en tant que transporteur de trous et spécialement formulé par Heraeus pour être déposé sur les couches actives. Il est déposé par spin-coating à une vitesse de 4000 rpm comme défini au chapitre 2. Un recuit de 10 minutes à 100 °C est réalisé avant le dépôt de l'électrode d'argent par évaporation thermique. Les cellules résultantes sont de structure Verre/PEDOT:PSS II/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-C).

Les cellules fabriquées ne présentent aucun effet photovoltaïque et sont entièrement court-circuitées. On en déduit qu'un contact est établi entre les deux électrodes. Contrairement aux cellules avec MoO₃, un recuit est nécessaire après le dépôt du PEDOT HTL. Nous supposons qu'au cours de ce dernier, une migration du PEDOT:PSS de l'électrode inférieure a certainement lieu, créant ainsi des court-circuits en venant en contact avec l'électrode supérieure. Par conséquent, nous avons essayé de sécher la couche de PEDOT HTL à température ambiante dans un four sous vide.

Etant donné les résultats obtenus, nous avons choisi de travailler sur l'électrode inférieure pour limiter les court-circuits.

III.3. Intégration de l'électrode PEDOT:PSS:GOPS dans des cellules solaires organiques sur verre

III.3.1. Le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GOPS)

Dans le paragraphe précédent, les cellules réalisées selon la structure Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-C) étaient court-circuitées. Nous avons émis l'hypothèse d'une migration du PEDOT:PSS de l'électrode inférieure dans le dispositif à cause du recuit du PEDOT HTL déposé sur la couche active. Afin de confirmer cette hypothèse, un agent réticulant a été ajouté à la solution de PEDOT:PSS dans le but d'éviter sa migration dans les couches supérieures.

Le PEDOT:PSS peut être réticulé par différentes molécules telles que le divinylsulfone (DVS) et le GOPS²¹³⁻²¹⁵. Le DVS permet de réticuler le PEDOT:PSS à température ambiante sans altérer les caractéristiques opto-électroniques des films^{213,216}. Néanmoins, comme les dépôts sont réalisés par impression jet d'encre, il est indispensable que la réticulation ne se produise pas dans la buse afin de ne pas l'obstruer. Le GOPS ne permettant pas de réticulation à température ambiante, il a donc été choisi comme agent réticulant.

Le GOPS est l'agent réticulant le plus utilisé pour la réticulation du PEDOT:PSS dans la fabrication des transistors électrochimiques organiques²¹⁷⁻²²⁰. La structure chimique du GOPS est présentée sur la Figure III-15. L'ajout du GOPS à de faibles concentrations permet de rendre le PEDOT:PSS insoluble dans l'eau et d'éviter sa délamination sur les substrats de verre^{221,222}. La réticulation nécessite un recuit thermique à une température de 140 °C permettant ainsi le dépôt de la formulation par impression jet d'encre sans risque d'obstruction de la buse²¹⁶.

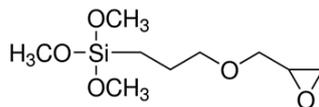


Figure III-15. Structure chimique du (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GOPS)

III.3.2. Caractérisation des électrodes avec le GOPS

III.3.2.1. Fabrication des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS par impression jet d'encre

Le GOPS acheté chez Sigma Aldrich a une pureté supérieure à 98 %. Le produit est stocké sous atmosphère inerte dans une boîte à gants afin d'éviter sa réaction avec l'air ambiant. La formulation de PEDOT:PSS:GOPS est préparée en prélevant le volume souhaité de GOPS en boîte à gants. Puis, le PEDOT:PSS est ajouté à l'extérieur. La solution est ensuite agitée une nuit à température ambiante. Des solutions à différentes concentrations volumiques entre

0,25 et 1 v/v % en GOPS ont été réalisées. Le GOPS doit être ajouté à de faibles concentrations car il diminue la conductivité des films¹⁵².

Les paramètres d'impression jet d'encre sont les mêmes que précédemment puisque le GOPS est ajouté en très faible quantité. L'impression jet d'encre est réalisée à température ambiante avec un espacement inter-goutte de 90 μm et 8 passages de la buse sur des substrats de verre. Les films sont ensuite recuits à 140 $^{\circ}\text{C}$ pendant une heure comme décrit par l'équipe de Georges Malliaras²¹⁶ afin que la réticulation ait lieu.

III.3.2.2. Analyse de la surface par AFM

Des images de topographie et de phase ont été réalisées par microscopie à force atomique afin d'étudier la morphologie des films avec l'ajout de GOPS. Les images de 1 μm sont réalisées en mode contact intermittent à une fréquence de 1 Hz sur des films déposés sur des substrats de verre (Figure III-16).

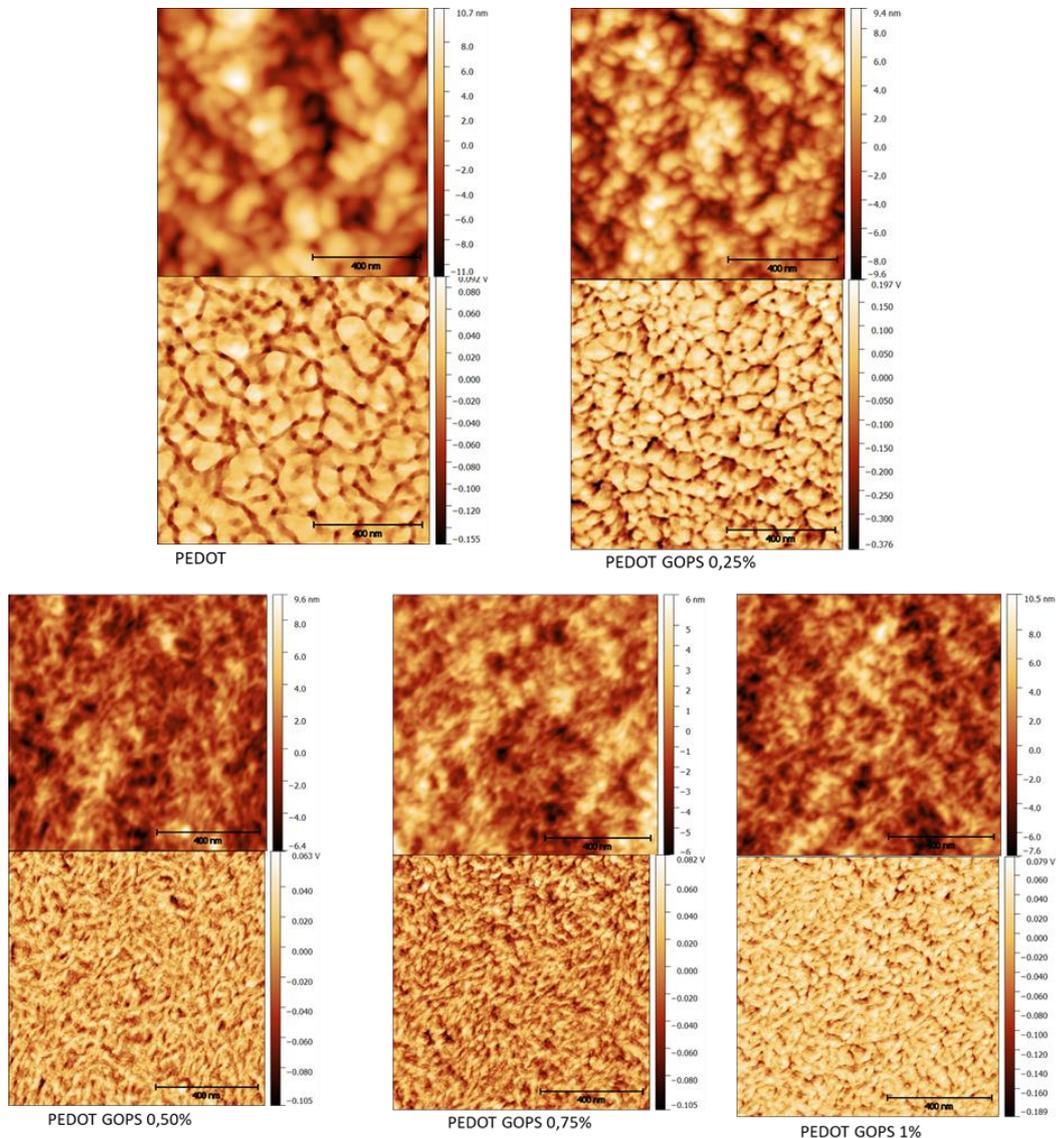


Figure III-16. Images AFM de topographie et de phase de films de PEDOT:PSS:GOPS sur des substrats de verre en mode contact intermittent à une fréquence de 1 Hz

La morphologie du film de PEDOT:PSS est une structure à grains typique de ce matériau²¹¹. La rugosité RMS du film de PEDOT:PSS est de 3,5 nm. La Figure III-16 montre que l'ajout de GOPS diminue la taille des grains et des domaines observés²²³. La rugosité RMS décroît également et atteint 2,5 nm lorsque la concentration de GOPS est de 1 v/v %. Ces électrodes pourront être utilisées en tant qu'électrode transparente dans des cellules solaires organiques puisque l'addition de GOPS n'altère pas la surface des films et même l'améliore.

III.3.2.3. Caractérisation opto-électronique des films de PEDOT:PSS/GOPS

Des électrodes inférieures de PEDOT:PSS:GOPS, réalisées par impression jet d'encre avec des concentrations en GOPS comprises entre 0,25 et 1 v/v % ont été caractérisées au niveau électro-optique.

La transmittance à 550 nm a été mesurée par spectroscopie UV-visible, la résistance carrée par la méthode des quatre pointes et l'épaisseur par profilométrie mécanique. Les caractéristiques opto-électroniques sont présentées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Caractéristiques opto-électroniques des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS

Concentration GOPS (v/v %)	Concentration GOPS ($\mu\text{g/mL}$)	Nombre de moles de GOPS (mmol)	Transmittance à 550 nm	R_{\square} (Ω/\square)	Épaisseur (nm)	Conductivité (S/cm)
0	0	0	67	42	445	534
0,25	2,68	0,057	66	41	558	437
0,5	5,36	0,114	64	49	995	205
0,75	8,04	0,171	66	53	1085	174
1	10,72	0,228	66	53	910	207

La transmittance des électrodes à 550 nm est constante pour toutes les concentrations de GOPS. La résistance carrée augmente légèrement à partir d'une concentration en GOPS de 0,5 v/v % mais reste faible avec une valeur de 53 Ω/\square , ce qui ne devrait pas influencer les performances des cellules solaires. En revanche, l'épaisseur des dépôts augmente, entraînant ainsi une diminution de la conductivité des électrodes à partir d'une concentration en GOPS de 0,5 v/v %. Ces résultats sont en accord avec la littérature^{152,217,223}. Les caractéristiques opto-électroniques obtenues sont identiques pour un film PEDOT:PSS et un film PEDOT:PSS:GOPS à une concentration en GOPS de 0,25 v/v %.

Enfin, le travail de sortie de l'électrode PEDOT:PSS:GOPS mesurée par une sonde Kelvin-Probe est de 5 eV et identique à une électrode de PEDOT:PSS. Tous ces résultats sont très encourageants pour la réalisation de cellules solaires performantes.

Le paragraphe suivant est dédié à différentes caractérisations ou tests afin d'essayer de comprendre le mécanisme de réticulation.

III.3.3. Compréhension du mécanisme de réticulation du PEDOT:PSS et du GOPS

III.3.3.1. Test qualitatif de réticulation du PEDOT:PSS avec le GOPS

Afin de vérifier qualitativement la réticulation du PEDOT:PSS et du GOPS, les électrodes ont été immergées dans l'eau sous sonication. La transmittance et l'épaisseur ont ensuite été mesurées. L'évolution de ces paramètres en fonction du temps et de la concentration de GOPS dans l'électrode a été étudiée. Cette expérience a été réalisée pour des temps de sonication cumulés compris entre 5 et 30 minutes. Les résultats sont présentés sur les graphiques de la Figure III-17).

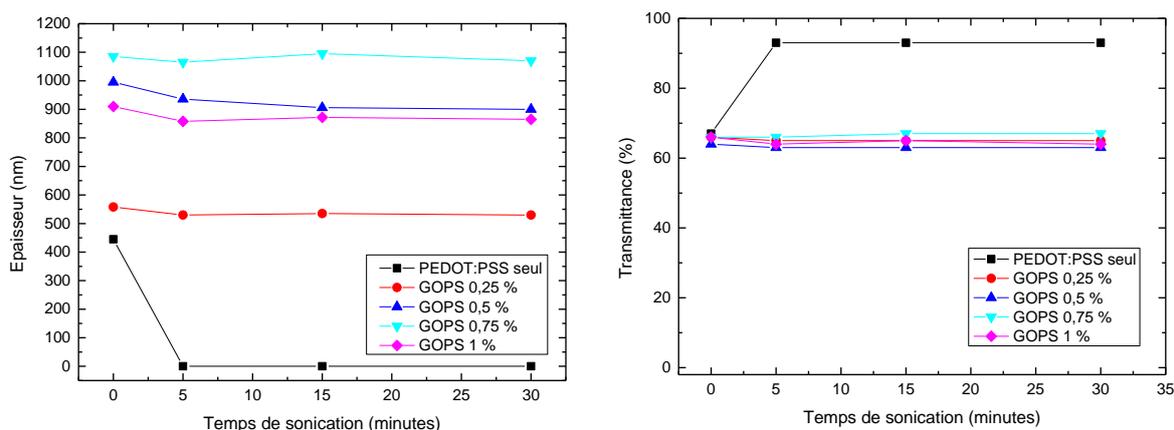


Figure III-17. Evolution de l'épaisseur et de la transmittance des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS en fonction du temps d'immersion dans l'eau sous sonication

Après 5 min de sonication, le film de PEDOT:PSS seul s'est détaché de la lame de verre. C'est pourquoi la transmittance et l'épaisseur sont respectivement de 94 % et 0 nm. Dans le cas des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS, pour toutes les concentrations en GOPS, les électrodes ne se dissolvent pas dans l'eau, même après 30 minutes sous sonication. En effet, la transmittance et les épaisseurs restent constantes. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés dans la publication d'Anna Hakansson²²³ qui a montré que les films de PEDOT:PSS:GOPS ne sont pas solubles dans l'eau lorsqu'ils sont réticulés. De plus, les films sont restés accrochés au verre, ce qui laisse penser que des liaisons se sont créées entre le verre (liaisons Si-O) et le PEDOT:PSS:GOPS. Ainsi, on peut en déduire que le PEDOT:PSS et le GOPS sont réticulés, rendant ainsi l'électrode résistante à l'eau.

III.3.3.2. Analyse par spectroscopie à rayon X (XPS)

Des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons de PEDOT:PSS afin de comprendre le mécanisme de réticulation de ce polymère en présence de GOPS sur des substrats de verre. La concentration de GOPS choisie est de 0,25 v/v % car elle permet d'obtenir de bonnes performances avec moins de réticulant. Les dépôts sont réalisés par impression jet d'encre comme décrit précédemment.

Les atomes qui sont analysés en détail par déconvolution des spectres sont le soufre S2p et l'oxygène O1s. Pour chaque atome la position du maximum des pics seront comparés. Les spectres sont présentés sur la Figure III-18 et la Figure III-19.

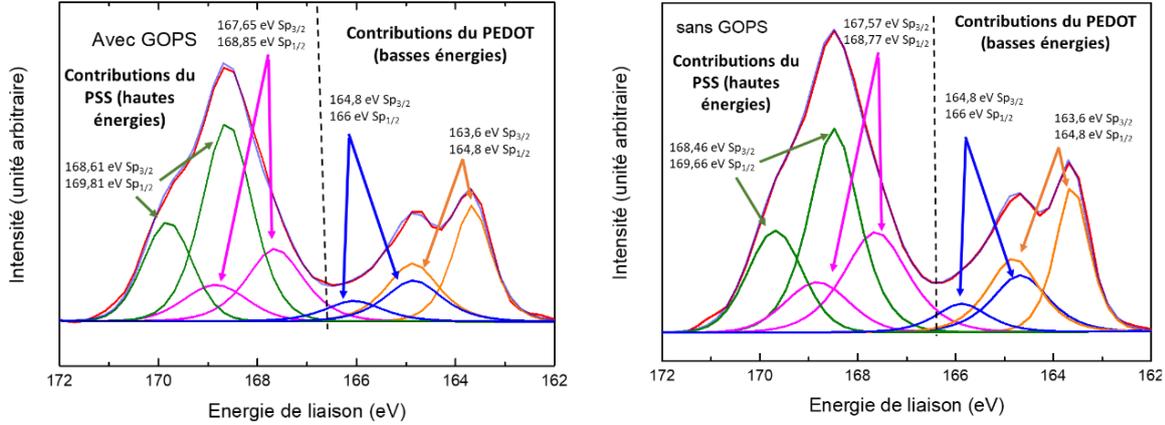


Figure III-18. Spectres XPS S2p des films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS sur des substrats de verre

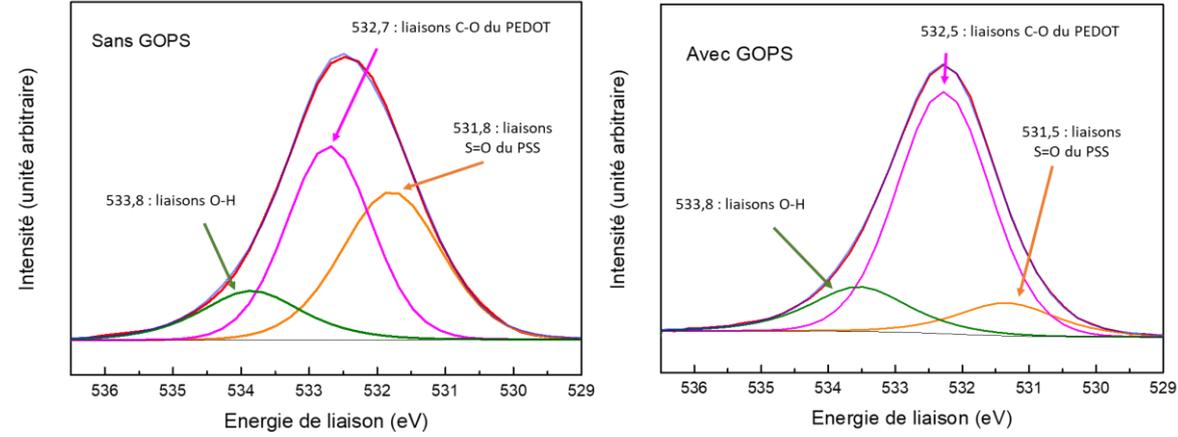


Figure III-19. Spectres XPS O1s des films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS sur des substrats de verre

Les structures chimiques du PEDOT:PSS et du GOPS sont rappelées sur la Figure III-20.

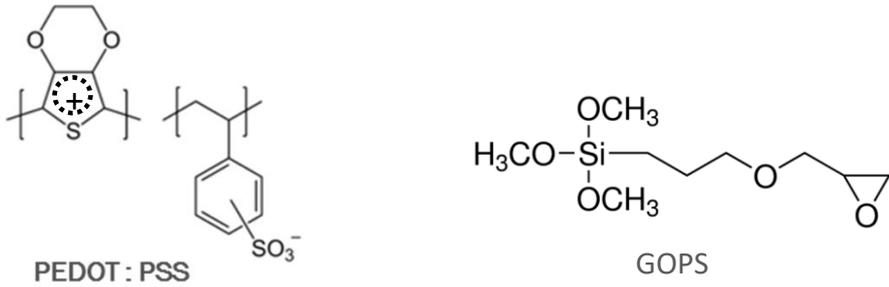


Figure III-20. Structures chimiques du PEDOT:PSS et du GOPS

Le pourcentage atomique de chaque atome a été déterminé et les résultats sont présentés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Pourcentage atomique de constituant des films de PEDOT:PSS et PEDOT:PSS:GOPS

Energie de liaison (eV)	% _{atome} PEDOT:PSS	% _{atome} PEDOT:PSS:GOPS
C1s	66,71	64,39
O1s	23,41	25,25
S2p	7,28	6,09
Si2p	1,88	3,11
N1s	0,51	0,22
Na1s	0,20	0,14

Le film PEDOT:PSS:GOPS possède un taux plus élevé d'atomes de silicium (3,11 % d'atomes de silicium pour le film avec le GOPS et 1,88 % sans le GOPS puisque le dépôt des films est réalisé sur le verre) caractéristiques de la présence du GOPS. Les spectres C1s sont identiques pour les deux films mais ne seront pas interprétés en détail à cause de leur complexité²²⁴.

○ Analyse du spectre S2p

Les spectres S2p présentent deux contributions majeures, la première à faible énergie comprise entre 162 et 166 eV et la seconde à plus haute énergie comprise entre 166 et 171 eV, correspondant respectivement au PEDOT et au PSS. Le PSS a une contribution à haute énergie de par la présence de trois atomes électronégatifs d'oxygène dans le groupement sulfonate²²⁵. Les atomes de soufre S2p sont toujours décomposés en deux contributions $Sp_{3/2}$ et $Sp_{1/2}$ du au couplage spin-orbital. Les deux pics sont toujours séparés de 1,2 eV et le ratio est de 1:2. Les différentes énergies de liaison pour les deux films de chaque contribution sont regroupées dans le Tableau III-7.

Les contributions des atomes de soufre du PEDOT se trouvent à 163,6 et 164,8 eV pour les atomes $Sp_{3/2}$ (164,8 et 166 pour les atomes $Sp_{1/2}$). Les spectres sont identiques pour les films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS. Le GOPS ne semble donc pas réagir sur le PEDOT.

Le signal correspondant aux atomes de soufre du PSS peut également être décomposé en deux contributions. La première à 167,57 et 167,65 eV pour les atomes $Sp_{3/2}$ respectivement pour le film de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS correspond à l'interaction entre les atomes de soufre du groupement sulfonate et les molécules de PEDOT⁺ dopé. La seconde à 168,46 et 168,61 eV pour les atomes $Sp_{3/2}$ respectivement pour le film de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS correspond à l'interaction entre les atomes de soufre du groupement sulfonate et le contre-ion sodium Na⁺²²³. Un léger décalage d'énergie de 0,15 eV est observé sur la seconde contribution en présence de GOPS laissant penser qu'une réaction a lieu entre le GOPS et le PSS en excès. La concentration en GOPS est faible ce qui explique qu'il y a peu de variations. En ajoutant une plus grande quantité de GOPS le décalage est plus important comme s'est expliqué dans les travaux d'Anna Hakansson²²³.

Tableau III-7. Energie de liaison des atomes de soufre des différents pics pour les films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS

	Energie de liaison (eV) sans GOPS	Energie de liaison (eV) avec GOPS à 0,25 v/v %
S2p_{3/2} basse énergie 1	163,6	163,6
S2p_{1/2} basse énergie 1	164,8	164,8
S2p_{3/2} basse énergie 2	164,8	164,8
S2p_{1/2} basse énergie 2	166	166
S2p_{3/2} haute énergie 1	167,57	167,65
S2p_{1/2} haute énergie 1	168,77	168,85
S2p_{3/2} haute énergie 2	168,46	168,61
S2p_{1/2} haute énergie 2	169,66	169,81

○ Analyse du spectre O1s

Les spectres de l'oxygène O1s présentent chacun trois contributions. Un décalage de -0,2 eV est observé sur les trois pics pour le film de PEDOT:PSS:GOPS. Les énergies de liaison des différents pics pour les deux films sont récapitulées dans le Tableau III-8.

Une diminution significative de la hauteur du pic de plus basse énergie à 531,8-531,5 eV et une augmentation de la hauteur du pic principal à 532,5-532,7 eV lors de l'ajout de GOPS est observée. Ces deux contributions correspondent respectivement aux atomes d'oxygène présents dans le groupe sulfonate du PSS (liaisons S = O) et aux atomes d'oxygène du cycle du PEDOT (liaisons C-O). Le pic à 533,8-533,7 eV correspond à l'eau qui peut encore être présente dans le milieu si le film n'est pas sec ou si elle se retrouve piégée dans le réseau.

Par conséquent, il semble que l'ajout de GOPS crée des liaisons C-O supplémentaires et diminue les interactions PSS-Na, PSS-H²²³. Il est possible d'en déduire que le GOPS réagit sur les groupements sulfonates du PSS. Les liaisons sur la molécule de PEDOT ne sont pas affectées ; cela confirme donc que les réactions avec le GOPS s'effectuent uniquement sur les molécules de PSS présentes en excès.

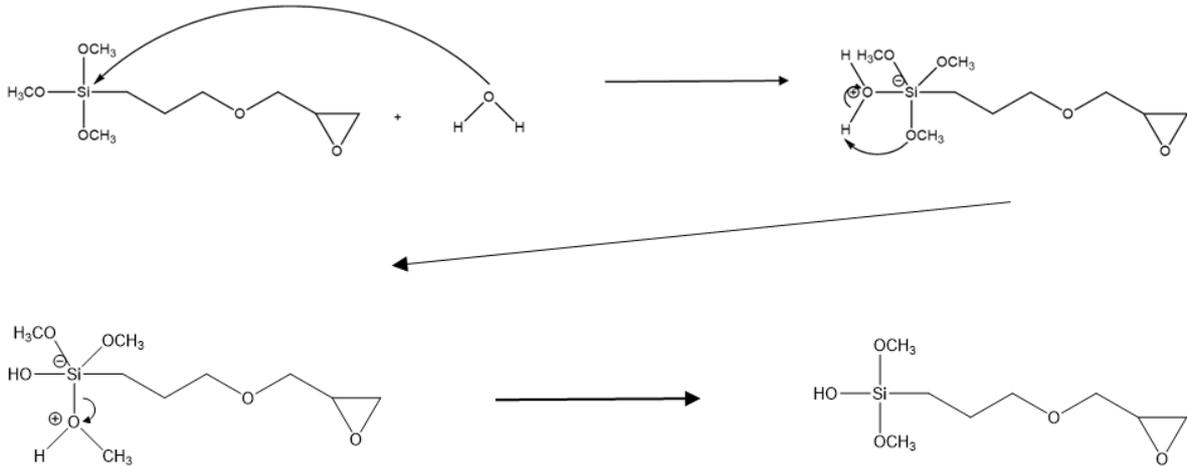
Tableau III-8. Energie de liaison des atomes d'oxygène des différents pics pour les films de PEDOT:PSS et de PEDOT:PSS:GOPS

	Energie de liaison (eV) sans GOPS	Energie de liaison (eV) avec GOPS à 0,25 v/v %
O1s 1	531,8	531,5
O1s 2	532,7	532,5
O1s 3	533,8	533,7

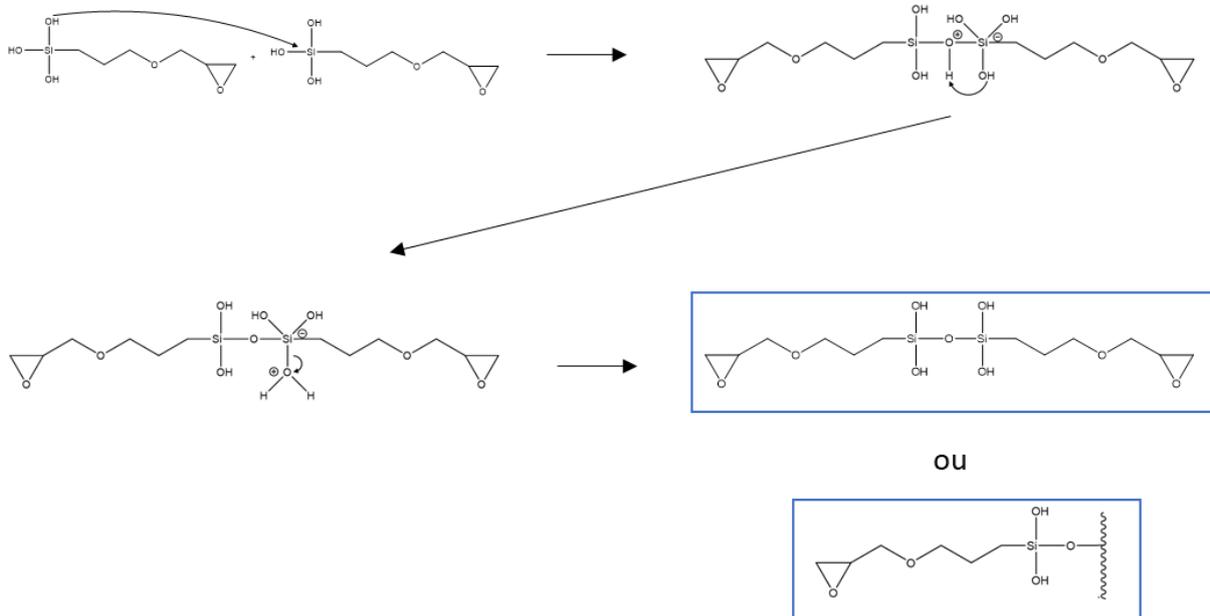
III.3.3.3. Proposition de mécanisme de réticulation

Les analyses réalisées par XPS permettent de proposer un mécanisme de réticulation entre le PEDOT:PSS et le GOPS.

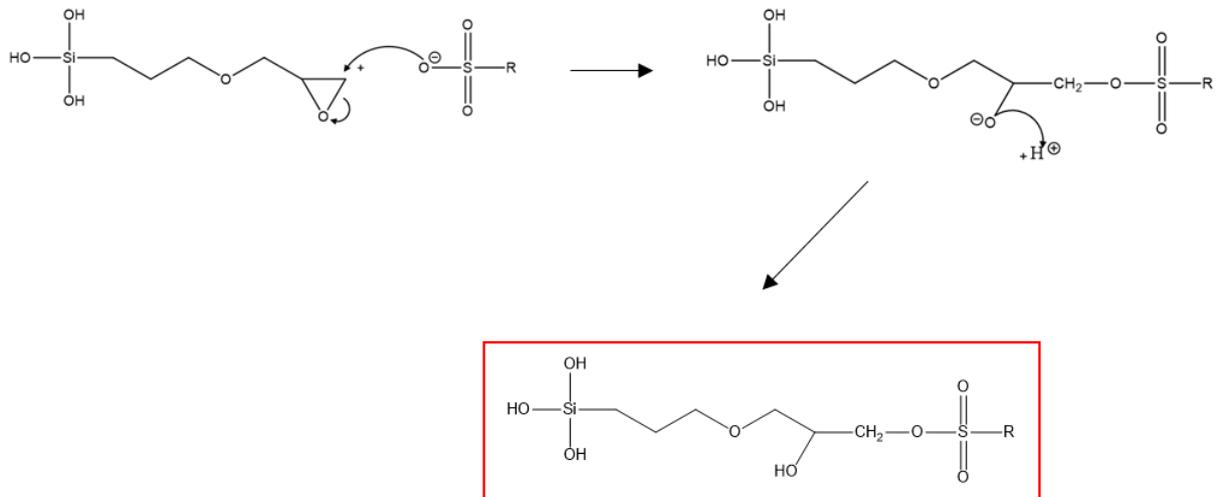
Tout d'abord, les groupements siloxane présents sur la molécule de GOPS réagissent très facilement en présence d'eau (solvant du PEDOT:PSS) et forment des liaisons Si-OH²²⁶ par hydrolyse.



Le GOPS possède à ce stade encore deux groupements siloxane pouvant réagir soit avec une autre molécule de GOPS soit avec le substrat de verre et créer ainsi un réseau à trois dimensions.



Le GOPS possède à sa seconde extrémité un cycle époxyde capable de réagir en présence d'alcool, de thiol, d'acide ou d'amide²²⁷. Le PSS contient un groupement SO^{3-} qui peut réagir sur la molécule de GOPS.



Toutes les réactions décrites se déroulent en même temps et forment un réseau 3D interpénétré. Le PEDOT:PSS est alors réticulé par le GOPS. Certaines molécules de GOPS viennent se fixer sur le verre par des liaisons Si-O-Si, expliquant ainsi que les films de PEDOT:PSS:GOPS ne se dissolvent pas dans l'eau, même après sonication.

La structure finale proposée est présentée sur la Figure III-21.

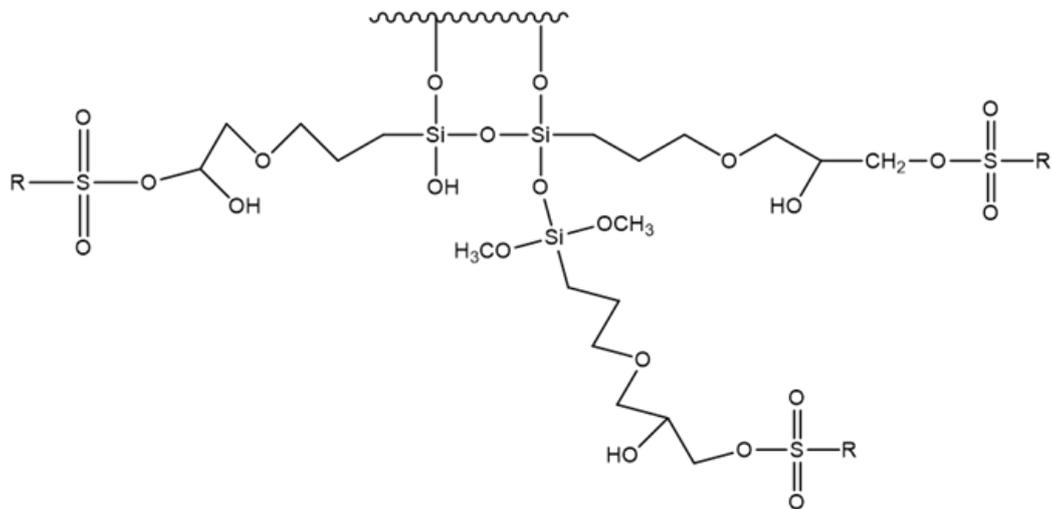


Figure III-21. Structure chimique du réseau interpénétré du PEDOT:PSS et GOPS

III.3.4. Cellules solaires organiques avec une électrode PEDOT:PSS:GOPS

III.3.4.1. Cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag

Dans un premier temps, des cellules d'architecture Verre/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-D) ont été réalisées afin de vérifier que l'ajout de GOPS dans l'électrode de PEDOT:PSS n'altère pas les performances des dispositifs qui ont montré leur efficacité. Dans toute la suite des expériences, le lot 2 de PCDTBT est utilisé.

La concentration en GOPS dans les électrodes est comprise entre 0,25 et 1 v/v %. Le dépôt est réalisé par impression jet d'encre sur des lames de verre dans les mêmes conditions que pour les électrodes ne contenant pas de GOPS. Un recuit d'une heure à 140 °C est effectué sur les électrodes afin de réticuler le PEDOT:PSS. Les caractéristiques opto-électroniques des électrodes sont regroupées dans le Tableau III-5 au paragraphe III.3.2.3. Les performances des cellules solaires sont présentées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Performances photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-D)

Concentration en GOPS (v/v %)	Transmittance à 550 nm (%)	Résistance carrée (Ω/\square)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
0	67	42	7,15 ± 0,09	0,75 ± 0,02	45 ± 2	2,40 ± 0,15
0,25	66	41	7,43 ± 0,34	0,71 ± 0,05	44 ± 2	2,30 ± 0,31
0,5	64	49	7,53 ± 0,25	0,68 ± 0,05	45 ± 2	2,30 ± 0,33
0,75	66	53	7,69 ± 0,37	0,74 ± 0,03	45 ± 1	2,55 ± 0,21
1	66	53	7,75 ± 0,18	0,64 ± 0,04	44 ± 2	2,20 ± 0,11

Tout d'abord, les performances des cellules de référence sans GOPS sont moins élevées que celles obtenues au paragraphe III.2.2 qui atteignaient un PCE de 3,08 %. Ce nouveau lot de cellules est réalisé avec le lot 2 de PCDTBT qui s'avère moins performant comme c'était le cas pour les cellules de référence sur ITO au chapitre II. La tension en circuit ouvert et le facteur de forme sont fortement diminués (passage d'un V_{oc} de 0,82 V à 0,75 V et d'un FF de 53 % à 45 %).

Cependant, les performances des cellules solaires appartenant à une même série peuvent être comparées. Il apparaît que celles-ci sont similaires pour toutes les concentrations de GOPS. Ces résultats étaient attendus puisque les caractéristiques opto-électroniques des nouvelles électrodes de PEDOT:PSS:GOPS sont identiques à celles des électrodes de PEDOT:PSS. L'ajout de GOPS n'est donc pas délétère pour les cellules solaires et sera donc toujours utilisé dans la suite des expériences.

III.3.4.2. Cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

L'objectif ici est de vérifier si la réticulation du PEDOT:PSS peut minimiser les court-circuits observés sur la structure Verre/PEDOT:PSS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-C).

Des cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-E) sont donc réalisées pour des concentrations en GOPS comprises entre 0,25 et 1 v/v %. Un recuit est toujours réalisé après le dépôt de PEDOT HTL sur la couche active. Les performances photovoltaïques obtenues sont regroupées dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Performances photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

Concentration en GOPS (v/v %)	Transmittance à 550 nm (%)	Résistance carrée (Ω/\square)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
0	67	42	COURT-CIRCUITS			
0,25	66	41	6,94 ± 0,21	0,59 ± 0,04	37 ± 2	1,54 ± 0,16
0,5	64	49	6,20 ± 0,14	0,58 ± 0,01	37 ± 1	1,32 ± 0,18
0,75	66	53	6,52 ± 0,28	0,56 ± 0,05	34 ± 1	1,25 ± 0,16
1	66	53	7,08 ± 0,09	0,62 ± 0,04	38 ± 1	1,66 ± 0,08

Dans un premier temps, l'ajout de GOPS permet d'obtenir des cellules solaires fonctionnelles sans court-circuit. Dans un second temps, les performances obtenues sont peu élevées, de l'ordre de 1,5 % à cause des faibles valeurs de la tension en circuit-ouvert et du facteur de forme. Une diminution de ces paramètres a déjà été observée lors du remplacement du MoO₃ par le PEDOT HTL au chapitre 2 sur des cellules sur des électrodes d'ITO. Les performances photovoltaïques obtenues sont similaires pour toutes les concentrations de GOPS. Une concentration en GOPS de 0,25 v/v % est donc suffisante pour réticuler le PEDOT:PSS et obtenir des dispositifs fonctionnels. Dans la suite des travaux, l'électrode inférieure sera donc constituée de PEDOT:PSS:GOPS à une concentration de 0,25 v/v %.

III.3.4.3. Influence de la température de recuit sur l'électrode de PEDOT:PSS:GOPS

L'objectif final étant de fabriquer des cellules solaires sur des substrats PET flexibles, la température de recuit des électrodes doit être diminuée. En effet, dans ces expériences la température est de 140 °C en accord avec la littérature²¹⁶. Néanmoins, cette température est relativement élevée, en vue du travail sur substrat plastique et nous avons voulu vérifier si elle pouvait être diminuée. Par conséquent, des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS ont été réalisées par impression jet d'encre en faisant varier la température de recuit entre 100 et 140°C pendant une heure, puis insérée en tant qu'électrode inférieure dans des cellules photovoltaïques.

Les performances photovoltaïques sont présentées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11. Performances photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

Température de recuit (°C)	Transmittance à 550 nm (%)	Résistance carrée (Ω/\square)	Jsc (mA/cm^2)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
100	65	45	6,72 ± 0,14	0,72 ± 0,01	42 ± 1	2,02 ± 0,05
140	65	43	6,95 ± 0,40	0,76 ± 0,01	41 ± 1	2,16 ± 0,13

Dans un premier temps, les caractéristiques opto-électroniques des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS sont identiques pour les deux températures de recuit. Ceci est cohérent puisque les dépôts sont effectués de la même façon et seule la température de recuit est modifiée. De plus, afin de vérifier si la réticulation du PEDOT:PSS a lieu à une température de 100 °C, les électrodes ont été immergées dans l'eau sous sonication pendant 30 minutes. Aucune dissolution du film n'a été observée et la transmittance s'est avérée constante après 30 minutes d'immersion. La réticulation du PEDOT:PSS avec le GOPS a donc bien lieu à 100 °C, température plus compatible avec les substrats polymères.

Dans un second temps, les performances photovoltaïques sont similaires pour les deux températures de recuit de l'électrode inférieure. Aucun court-circuit n'est observé lorsque le recuit est effectué à une température de 100 °C. Par conséquent, cette température est suffisante pour réticuler le PEDOT:PSS avec le GOPS et ainsi obtenir des cellules solaires avec de bonnes performances.

Les rendements photovoltaïques, de l'ordre de 2 %, sont supérieurs à ceux obtenus précédemment pour la même architecture de cellules solaires. Dans l'expérience précédente, les valeurs de la tension en circuit ouvert et le facteur de forme étaient anormalement faibles comparativement aux cellules de référence avec MoO₃/Ag.

Les cellules incluant du PEDOT HTL à la place du MoO₃ en tant que transporteur de trous présentent des performances similaires. La densité de courant de court-circuit de 6,72 mA/cm² est légèrement diminuée en présence de PEDOT HTL comme pour les cellules sur électrode d'ITO. La tension en circuit ouvert est similaire et est égale à 0,72 V. Le facteur de forme décroît légèrement (passage de 45 à 42 %) à cause de la résistivité de la couche de PEDOT HTL.

Dans la suite des travaux de thèse, l'ITO sera remplacé par une électrode inférieure de PEDOT:PSS:GOPS à une concentration en GOPS de 0,25 v/v %. Les films seront recuits une heure à 100 °C.

III.4. Influence du contre-ion du PEDOT : remplacement du PSS par du PSTFSI et intégration d'une électrode PEDOT:PSTFSI:GOPS dans des cellules solaires organiques sur verre

Le PEDOT:PSS utilisé est une formulation commerciale. Dans le cadre de la thèse d'Anna Hofmann au LCPO (soutenue en décembre 2016, université de Bordeaux), une électrode conductrice imprimable de PEDOT à base d'un nouveau contre-ion basique, le poly[4-styrènesulfonyl(trifluorométhyl sulfonyl)imide] (PSTFSIK, Figure III-22), a été développée¹⁴¹. Ce dernier permet de stabiliser les dispersions de PEDOT. Dans ces travaux, Cette électrode va être intégrée en remplacement de l'ITO ou du PEDOT/PSS dans des cellules solaires organiques.

III.4.1. Synthèse du PEDOT:PSTFSI

La structure chimique de l'EDOT et du PSTFSI est représentée sur la Figure III-22.

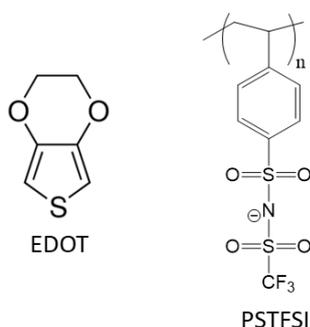


Figure III-22. Structure chimique de l'EDOT et du polyanion le PSTFSI

La synthèse du PEDOT:PSTFSI est une polymérisation oxydante de l'EDOT. Elle se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la solution de polyanion est préparée à partir d'une masse $m = 210$ mg de PSTFSIK, de masse molaire 350 kDa, puis est introduite dans 22,5 mL d'eau distillée. La solution est agitée magnétiquement à température ambiante à 400 rpm jusqu'à dissolution complète du polyanion. Parallèlement, le mélange oxydant est réalisé. Une solution de persulfate d'ammonium (161 mg dans 2,5 mL d'eau distillée) et une solution de chlorure de fer III (36 mg dans 2,5 mL d'eau distillée) sont préparées et mises sous agitation à 400 rpm jusqu'à dissolution complète.

Dans un second temps, la polymérisation oxydante se déroule à 10 °C. La solution de polyanion est transvasée dans un ballon de 50 mL monocol. Ensuite, un volume $V = 0,038$ mL d'EDOT est ajouté. La solution est maintenue sous un flux d'argon pendant 30 minutes. Ensuite, 1,25 mL des deux solutions précédentes sont ajoutés dans le ballon et l'ensemble est placé sous un flux d'argon pendant 30 minutes. Enfin, le ballon est maintenu sous atmosphère statique d'argon et agité à 400 rpm pendant 64h à 10°C jusqu'à la formation d'un gel.

Dans un troisième temps, le PEDOT est purifié sur résine échangeuse d'ions constituée d'un mélange d'une résine cationique et d'une résine anionique. L'ensemble est agité pendant quelques heures à 400 rpm, puis filtré.

Enfin, il est possible d'augmenter la masse sèche du PEDOT en réalisant une ultrafiltration sous vide. Il est également possible de faire varier les rapports massiques PEDOT/PSTFSI (0,24 dans cette synthèse) et oxydant/PEDOT.

III.4.2. Formulation et dépôt par impression jet d'encre

Le PEDOT:PSTFSI est dispersé dans l'eau à une concentration de 0,6 wt %. Cette concentration a été choisie en accord avec des travaux antérieurs réalisés au LCPO où l'objectif était de déposer l'encre par impression jet d'encre. La conductivité de l'encre de PEDOT est améliorée en ajoutant 5 v/v % d'éthylène glycol à la dispersion¹⁴⁸. La mouillabilité est quant à elle améliorée par l'ajout d'un tensioactif, le zonyl FS 300 à une concentration de 0,04 wt % (sigma aldrich). Enfin, 0,25 v/v % de GOPS sont ajoutés à la formulation afin de réticuler le PEDOT:PSTFSI.

La viscosité dynamique de la formulation à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} à 25 °C est de 25 mPa.s. La tension superficielle de l'encre est de 70 mN/m. D'après ces valeurs, le nombre Z de cette formulation est égal à 2,37. D'après les domaines d'éjection définis au chapitre 4, cette encre est compatible avec l'impression jet d'encre.

La tension superficielle de l'encre est élevée, un traitement UV-ozone des lames de verre est donc nécessaire pour améliorer la mouillabilité de l'encre. Il est très difficile d'obtenir une éjection stable de la goutte éjectée de par la forte viscosité de l'encre. Néanmoins, l'éjection est possible et étant donné que le motif souhaité est un rectangle plein, cela ne pose pas de problème et le motif est correctement obtenu. L'espacement inter-gouttes est de 90 μm , ce qui permet d'obtenir un film homogène. L'impression est réalisée à température ambiante. Les films de PEDOT:PSTFSI:GOPS sont recuits à 100 °C pendant une heure.

III.4.3. Caractérisation opto-électronique des électrodes de PEDOT:PSTFSI

Des films de PEDOT:PSTFSI et PEDOT:PSTFSI:GOPS à une concentration de 0,25 V/V % ont été réalisés par impression jet d'encre sur des substrats de verre. La transmittance à 550 nm, la résistance carrée, l'épaisseur et la conductivité ont été mesurées et comparées aux valeurs obtenues pour les films de PEDOT:PSS (Tableau III-12). Pour chaque film, la buse a effectué 8 passages successifs.

Tableau III-12. Caractéristiques opto-électroniques des films de PEDOT:PSTFSI:GOPS et de PEDOT:PSS:GOPS

Films	Transmittance à 550 nm (%)	R_{\square} (Ω/\square)	Epaisseur (nm)	Figure de mérite
PEDOT:PSTFSI	74	91	440	13
PEDOT:PSTFSI:GOPS	74	140	1040	8
PEDOT:PSS	67	42	445	20
PEDOT:PSS:GOPS	66	41	548	20

Le PEDOT:PSTFSI est moins conducteur que le PEDOT:PSS commercial et l'ajout de GOPS augmente la résistance encore davantage. La transmittance des électrodes est plus élevée avec le PEDOT:PSTSI avec une valeur de 74 % à 550 nm. Néanmoins, la résistance carrée est élevée, surtout avec le GOPS où elle atteint $141 \Omega/\square$, laissant présager un facteur de forme faible.

III.4.4. Cellules solaires organiques avec une électrode inférieure en PEDOT:PSTFSI:GOPS

Des cellules solaires ont toutefois été réalisées selon la structure Verre/PEDOT:PSTFSI:GOPS IJ ou PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structures III-F et III-E). Les résultats sont présentés sur la Figure III-23.

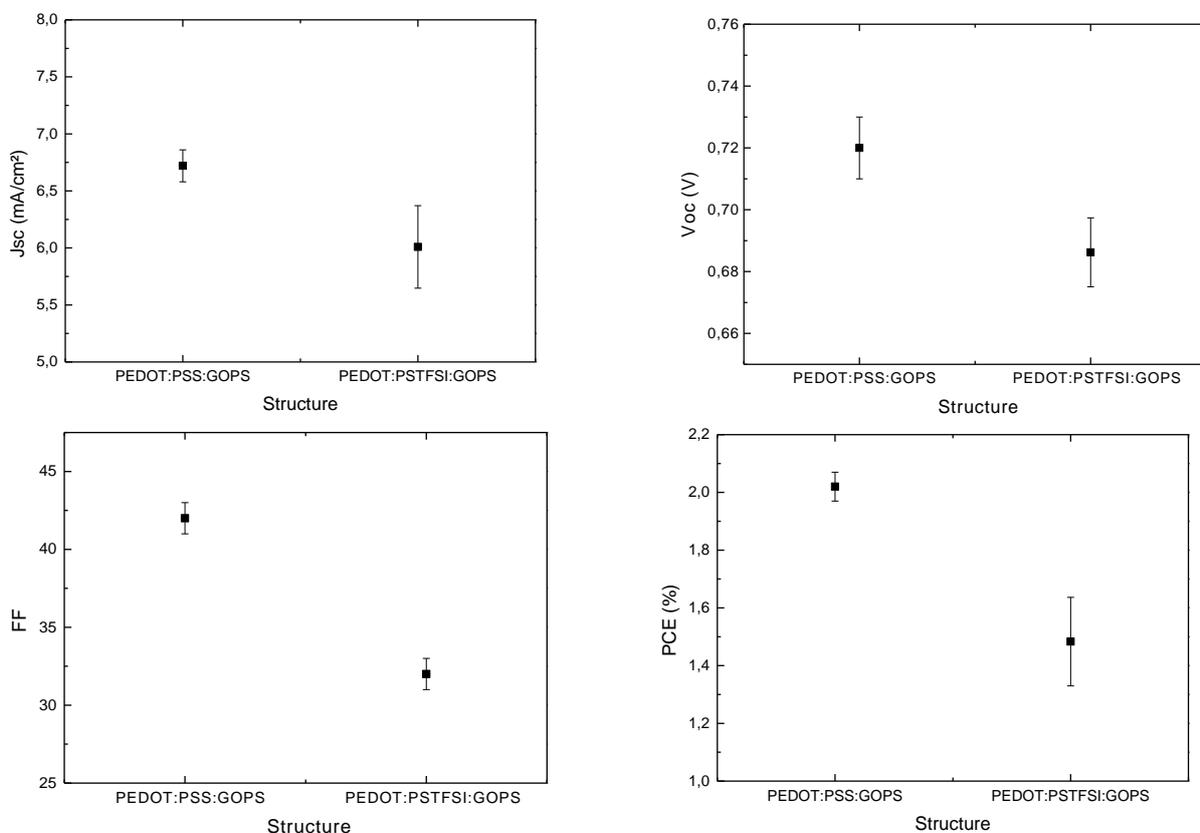


Figure III-23. Paramètres photovoltaïques des cellules Verre/PEDOT:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag

Les performances des cellules solaires sur les électrodes de PEDOT:PSTFSI:GOPS sont de 1,55 % et inférieures à celles sur PEDOT:PSS:GOPS de 2,02 %. Malgré une transmittance plus élevée de l'électrode, le J_{sc} est moins élevé (passage de 6,72 à 6,01 mA/cm²) pour les cellules sur PEDOT:PSTFSI:GOPS. Les charges ont donc moins bien transportées jusqu'aux électrodes. Une électrode transparente doit posséder le meilleur ratio transmittance/résistance carrée. Ces résultats montrent que la résistance carrée est le facteur limitant. Enfin, le facteur de forme diminue de 42 à 32 % à cause de la plus forte résistance carrée de l'électrode. La résistance série est très élevée, de l'ordre de 1000 Ω ce qui fait décroître le FF.

En conclusion, il est possible de substituer l'électrode de PEDOT:PSS par une électrode de PEDOT:PSTFSI et d'obtenir des cellules solaires organiques fonctionnelles. Néanmoins, la conductivité du PEDOT:PSTFSI doit être augmentée pour obtenir des performances photovoltaïques plus élevées.

Nous poursuivrons donc par la suite avec une électrode de PEDOT:PSS.

III.5. Intégration du PEDOT:PSS:GOPS en tant qu'électrode inférieure sur substrat flexible

Après tout le travail d'optimisation des électrodes réalisé sur des substrats de verre, nous avons transféré les structures sur des substrats flexibles en PET. Dans un premier temps, les paramètres de dépôt de l'électrode de PEDOT:PSS:GOPS seront optimisés afin d'obtenir un dépôt homogène et conducteur sur du PET. Dans un second temps, des cellules solaires seront réalisées sur ces nouveaux substrats.

III.5.1. Optimisation du dépôt de PEDOT:PSS:GOPS et caractéristique opto-électronique de l'électrode sur substrat flexible

Les mesures d'angle de contact effectuées au paragraphe III.1.4.1 ont montrées que le PET a une énergie de surface moins élevée que le verre. Par conséquent, les dépôts se feront plus difficilement. Dans le but d'augmenter la mouillabilité du PEDOT sur les substrats PET, un traitement UV-ozone a été effectué avant le dépôt. Les autres paramètres de l'imprimante sont inchangés. Habituellement, les films étaient effectués en réalisant huit passages de buses successifs. Toutefois, dans ces conditions, il était très difficile d'obtenir des films homogènes. Par conséquent, des films ont été déposés en réalisant un seul passage mais en chauffant le substrat à 50 °C mais aussi avec deux passages à température ambiante. L'espacement inter-goutte est réduit à 50 µm pour obtenir des films plus épais avec un nombre moins important de passages. Les films sont recuits une heure à 100 °C pour la réticulation du PEDOT:PSS avec le GOPS. Les caractéristiques opto-électroniques des films en fonction du nombre de passages de la buse sont présentées dans le Tableau III-13.

Tableau III-13. Caractéristiques opto-électroniques des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS sur PET et verre

Substrat	Nombre de passages de la buse	Transmittance à 550 nm (%)	R_{\square} (Ω/\square)
PET	1 (50 °C)	69	96
PET	2 (température ambiante)	59	47
Verre	4 (température ambiante)	69	72
Verre	8 (température ambiante)	65	41

Tout d'abord, il n'est malheureusement pas possible de mesurer l'épaisseur des films sur PET par profilométrie mécanique à cause de la souplesse du substrat. L'augmentation du nombre

de passages de la buse permet de diminuer la résistance carrée de l'électrode mais au détriment de la transmittance. La diminution de l'espacement inter-goutte permet d'atteindre des caractéristiques opto-électroniques très proches de celles obtenues avec 4 passages et un espacement inter-goutte de 90 μm en un seul passage. Cela représente un gain de temps non négligeable, d'environ 10 minutes par échantillon, dans le procédé de fabrication des cellules solaires. Néanmoins, la résistance carrée reste plus élevée (96 Ω/\square contre 72 Ω/\square) que pour les électrodes sur verre pour une transmittance similaire. Lorsque la buse effectue deux passages successifs, la résistance carrée diminue à 47 Ω/\square mais en revanche la transmittance du film de PEDOT:PSS:GOPS n'est plus que de 59 % à 550 nm. Ces électrodes présentent toutefois des caractéristiques permettant d'envisager la fabrication de cellules solaires.

III.5.2. Cellules solaires organiques avec une électrode inférieure de PEDOT:PSS:GOPS sur substrat PET

Toutes les modifications réalisées précédemment sur les matériaux ou les températures de recuit permettent de réaliser des dispositifs sur des substrats flexibles en PET. Par conséquent, des cellules solaires PET/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃ ou PEDOT HTL/Ag (structures III-G et III-H) ont été fabriquées. Les caractéristiques opto-électroniques des différentes électrodes de PEDOT:PSS:GOPS sont celles présentées dans le Tableau III-13 Les performances sont présentées sur la Figure III-24.

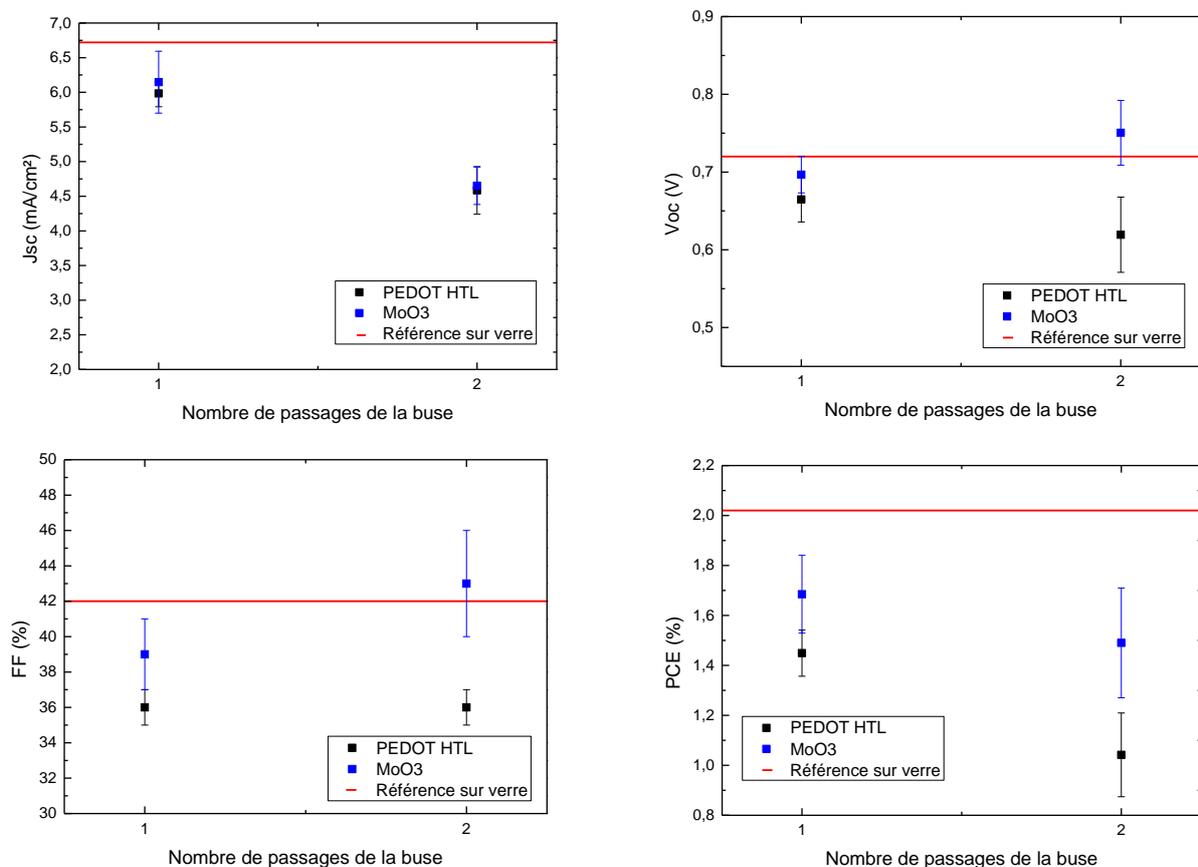


Figure III-24. Performances photovoltaïques des cellules PET/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃ ou PEDOT HTL/Ag

Dans un premier temps, les performances des cellules sur verre et sur PET sont comparées. Elles sont moins élevées sur les substrats PET que sur le verre. Cette diminution s'explique par les moins bonnes caractéristiques opto-électroniques des électrodes de PEDOT:PSS:GOPS sur le PET. En effet, la résistance carrée est plus élevée avec des valeurs de 96 et 47 Ω/\square contre 41 Ω/\square sur le verre. Cela provoque une augmentation de la résistance série et une diminution du facteur de forme. La densité de courant de court-circuit est équivalente pour le MoO_3 ou le PEDOT. Elle est cependant plus faible sur PET que sur verre. Ces différentes diminutions expliquent la perte de rendement photovoltaïque des cellules sur PET par rapport à celles sur le verre.

Dans un second temps, les performances des cellules sur PET en fonction du nombre de passages de la buse de la structure III-H avec le PEDOT HTL sont analysées plus en détail. Elles sont plus élevées lorsqu'un seul passage de la buse est effectué. La densité de courant diminue, passant de 5,98 à 4,58 respectivement pour un et deux passages de la buse, à cause de la diminution de la transmittance de l'électrode à 550 nm de 67 à 59 %. La tension en circuit ouvert décroît avec le PEDOT HTL comparé au MoO_3 comme déjà remarqué lors des expériences précédentes à cause du mauvais recouvrement de la couche active par le PEDOT HTL. Enfin, le facteur de forme reste constant avec une valeur de 36 %.

En conclusion, les cellules solaires sur PET sont fonctionnelles mais présentent des performances légèrement plus faibles que sur le verre. Néanmoins, les rendements obtenus sont encourageants. Afin d'atteindre l'objectif fixé dans le projet, il reste à présent à remplacer l'électrode supérieure d'argent par une électrode de PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre.

III.6. Cellules solaires avec une électrode supérieure en PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre

III.6.1. Cellules solaires avec une électrode supérieure en PEDOT:PSS sur substrat Verre/ITO

Tout d'abord, l'électrode supérieure en PEDOT:PSS IJ remplacera l'argent sur des substrats Verre/ITO afin d'établir une référence pour ce type d'architecture. La structure est Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS IJ (structure III-I). L'électrode supérieure de PEDOT:PSS est déposée par impression jet d'encre. Les autres matériaux sont déposés par spin-coating. Les paramètres d'impression sont les mêmes que précédemment. Néanmoins, le motif des électrodes supérieures est adapté par rapport à celui utilisé par évaporation pour tenir compte de l'étalement des gouttes de PEDOT sur la couche active. L'espacement inter-goutte est augmenté et fixé à 100 μm . Dans un premier temps, le nombre de passages de la buse et la température lors du dépôt vont être optimisés afin d'obtenir les rendements photovoltaïques les plus élevés possibles. La résistance carrée et l'épaisseur de l'électrode supérieure de PEDOT:PSS IJ ont été mesurées (Tableau III-14). La transmittance de

l'électrode supérieure seule n'a pas été mesurée puisque le dépôt est dépendant des couches inférieures, notamment de la couche active qui est absorbante et qui influe sur la transmittance.

Tableau III-14. Epaisseur et résistance carrée de l'électrode supérieure de PEDOT:PSS en fonction de la température du substrat lors du dépôt par impression jet d'encre

Température de dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	R_{\square} (Ω/\square)
20 (5 passages)	200 à 250	720
20 (8 passages)	300 à 400	661
30 (8 passages)	450 à 540	634
40 (8 passages)	700 à 750	127
50 (8 passages)	770 à 970	109

Les épaisseurs sont difficiles à mesurer sur l'ensemble du dispositif. De plus, les électrodes supérieures sont rugueuses puisque lorsque le substrat est chauffé, le PEDOT:PSS sèche au fur et à mesure du dépôt et des amas de PEDOT:PSS se forme de manière non homogène. Les résistances carrées sont très élevées, de l'ordre de $600 \Omega/\square$ à des températures inférieures ou égales à 30°C . Le séchage provoque des « cassures » dans le film de PEDOT:PSS, ce qui explique ces fortes valeurs de résistance. A partir d'une température de 40°C , les films sèchent plus rapidement et sont plus homogènes expliquant alors l'augmentation de l'épaisseur et la diminution de la résistance carrée.

Les performances des cellules solaires incluant le PEDOT comme électrode supérieure sont présentées sur la Figure III-25.

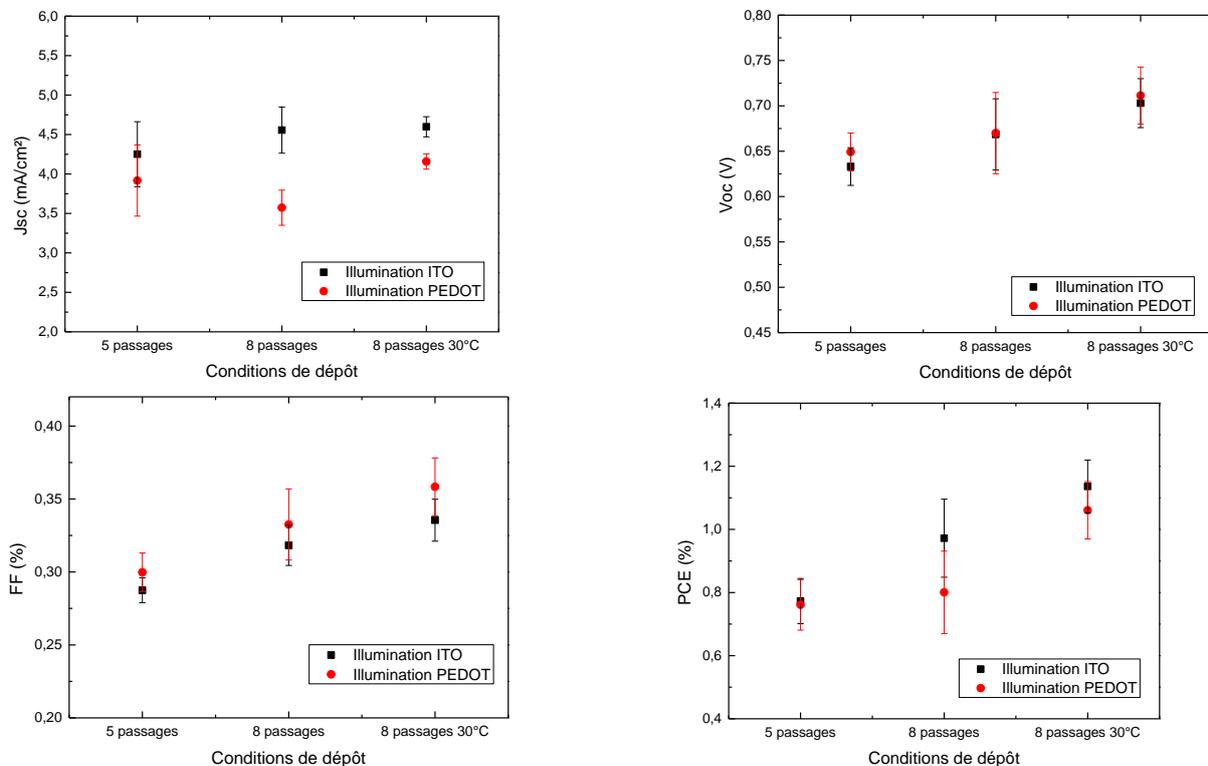


Figure III-25. Performances photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS II en fonction du nombre de passages de la buse

Lors des mesures, les cellules étant semi-transparentes, elles ont été éclairées du côté de l'ITO ou du côté du PEDOT:PSS. Ainsi, le rendement des cellules est similaire en illuminant des différents côtés (1% coté PEDOT:PSS et 1,15 % côté ITO). Le J_{SC} est légèrement moins élevé côté PEDOT:PSS mais il est compensé par un facteur de forme plus élevé. Le J_{SC} , de l'ordre de 4 mA/cm^2 , est faible mais s'explique par la semi-transparence des cellules solaires. En effet, lorsque l'électrode supérieure est métallique (Ag) une partie du rayonnement solaire reçu est réfléchi et passe une seconde fois à travers la couche active. Ainsi, des photons supplémentaires sont générés. Au contraire, lorsque la cellule est semi-transparente, le rayonnement ne peut être réfléchi et conduit ainsi à J_{SC} plus faible. Par rapport aux cellules de référence avec une électrode en argent, le J_{SC} est diminué par deux. La tension en circuit ouvert augmente avec le nombre de passages. L'augmentation de la température du substrat lors du dépôt (température ambiante ou $30 \text{ }^\circ\text{C}$) fait croître encore davantage la tension en circuit ouvert. Elle atteint un maximum de $V = 0,70 \text{ V}$ lorsque la buse effectue 8 passages et que le substrat est chauffé à $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur de V_{OC} est très proche de celle obtenue pour des cellules Verre/ITO/PEDOT/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag qui est de $V = 0,75 \text{ V}$. Le facteur de forme augmente légèrement avec l'augmentation du nombre de passages de la buse puis avec l'augmentation de la température du substrat pour un nombre équivalent de passages de la buse mais il reste faible ($< 40 \%$). Cette faible valeur du FF peut s'expliquer par la résistance carrée élevée de l'électrode supérieure de PEDOT:PSS, de l'ordre de $600 \text{ } \Omega/\square$. Dans la suite des expériences, le nombre de passage de la buse est fixé à 8 pour ne pas diminuer davantage la densité de courant de court-circuit qui n'est que de $4,5 \text{ mA/cm}^2$. L'influence de la température lors du dépôt est étudiée en la faisant varier entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (température ambiante) et $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Les performances des cellules solaires sont présentées sur la Figure III-26.

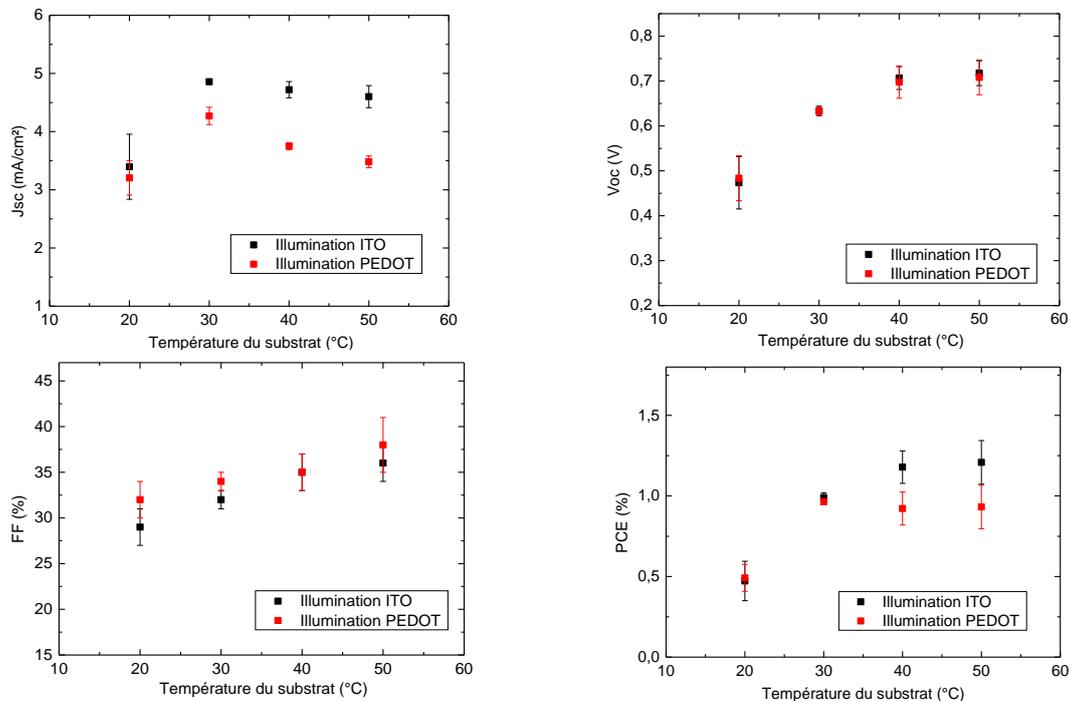


Figure III-26. Performances photovoltaïques des cellules Verre/ITO/PEDOT PH/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS (structure III-I) en fonction de la température du substrat pendant le dépôt

Le rendement photovoltaïque maximum atteint est de 1,2 % avec une illumination côté ITO et 1 % côté PEDOT à partir d'une température de substrat de 40 °C. L'augmentation de la température permet d'accroître l'épaisseur de l'électrode et de diminuer sa résistance carrée (Tableau III-13). Le rendement photovoltaïque s'en trouve alors augmenté (il passe de 0,5% à 1,2% côté ITO). A partir d'une température de 40°C, les performances restent constantes. Il ne semble donc pas judicieux d'augmenter encore la température du substrat.

Dans la suite des travaux de ce chapitre, l'électrode supérieure sera donc constituée de PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre. Cette dernière sera optimisée en fonction de l'électrode inférieure utilisée.

III.6.2. Cellules solaires organiques avec deux électrodes en PEDOT:PSS sur verre

Dans les paragraphes précédents, une électrode inférieure et une électrode supérieure en PEDOT:PSS déposées par impression jet d'encre ont été optimisées dans des structures séparées. A présent, les résultats obtenus sur des cellules avec deux électrodes de PEDOT:PSS selon la structure Verre/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS IJ (structure III-K) sont présentés.

L'électrode inférieure est une électrode de PEDOT:PSS:GOPS à une concentration en GOPS de 0,25 v/v %. Elle est déposée par impression jet d'encre à température ambiante. La buse effectue huit passages successifs et un recuit global est effectué à 100 °C pendant 30 minutes. La transmittance à 550 nm est de 66 % et la résistance carrée de 41 Ω/□. Pour l'électrode supérieure, le nombre de passage de la buse est fixé à 8 et la température du substrat pendant le dépôt varie entre 20 et 50 °C. La résistance carrée varie entre 600 et 120 Ω/□. Un dernier recuit à 100 °C pendant 10 minutes est ensuite effectué.

Les cellules solaires sont illuminées successivement par les deux électrodes puisque les cellules sont semi-transparentes. Les performances photovoltaïques des cellules solaires sont présentées sur la Figure III-27.

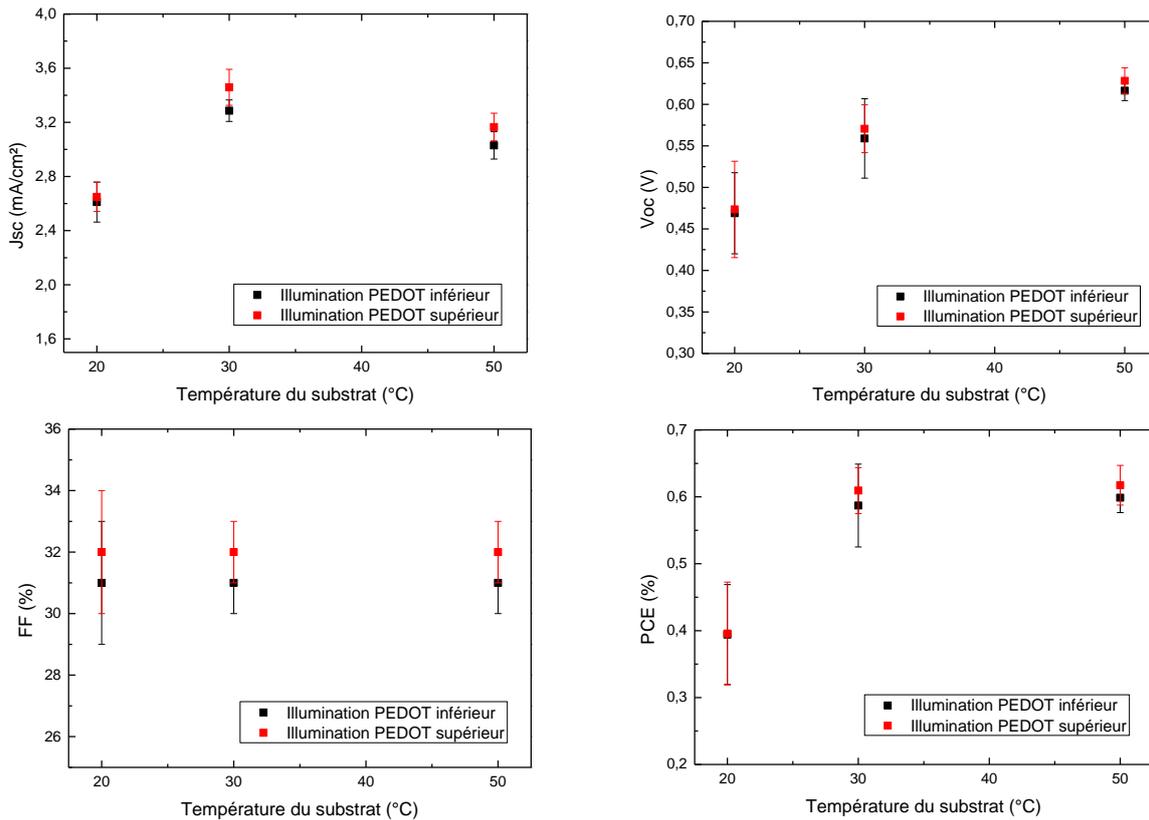


Figure III-27. Performances photovoltaïques des cellules de structure verre/PEDOT IJ/PEIE/CA/PEDOT IJ en fonction de la température du substrat lors du dépôt de l'électrode supérieure

Les performances sont identiques pour une illumination par l'électrode supérieure ou l'électrode inférieure. La densité de courant de court-circuit est inférieure à 3,5 mA/cm² puisque, d'une part les cellules sont semi-transparentes et, d'autre part, les électrodes de PEDOT:PSS sont moins transparentes que l'électrode d'ITO. La tension en circuit ouvert croît lorsque l'on augmente la température du substrat pendant le dépôt de l'électrode supérieure et atteint un maximum de 0,63 V. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue pour des cellules sur une électrode d'ITO avec une électrode supérieure en PEDOT:PSS qui est de 0,71 V. Le facteur de forme reste constant et faible, avec une valeur de 32 %. Celui-ci est également inférieur au FF obtenu sur une électrode d'ITO puisque la résistance carrée de l'électrode de PEDOT:PSS inférieure (41 Ω/□) est plus élevée que celle de l'ITO (10 Ω/□).

Afin d'augmenter les performances de ces cellules solaires, et notamment la densité de courant de court-circuit, le substrat de verre est remplacé par un PET métallique permettant de réfléchir une partie du rayonnement traversant l'empilement photovoltaïque.

III.6.3. Cellules solaires organiques avec deux électrodes en PEDOT:PSS sur substrat PET chromé flexible

Des cellules avec deux électrodes de PEDOT:PSS sur substrat flexible métallique ont été réalisées. Le substrat utilisé, fourni par Bollig und Kemper, est constitué d'une fine couche de chrome (6 μ m) recouvert par une couche de PET de 90 μ m (Figure III-29).

L'électrode inférieure de PEDOT:PSS:GOPS a déjà été optimisée auparavant avec une concentration en GOPS de 0,25 %. Elle a été déposée par impression jet d'encre à une température de 50 °C et la buse a réalisé un seul passage. L'espacement inter-goutte est de 50 μ m. Enfin, un recuit de 30 minutes à 100 °C a lieu pour réticuler le PEDOT:PSS avec le GOPS. La résistance carrée de cette électrode inférieure est de 120 Ω/\square . Cette valeur plus élevée que précédemment s'explique par le changement de substrat. En effet, les tensions de surface du PET transparent et du PET métallique sont différentes, ce qui peut influencer sur le dépôt par impression jet d'encre (Tableau III-3). La transmittance ne peut être mesurée puisque le substrat utilisé est opaque.

L'électrode supérieure est également déposée par impression jet d'encre à une température de 40 °C. La résistance carrée est de 150 Ω/\square . Le nombre de passage de la buse a été varié afin d'obtenir les cellules les plus efficaces possible.

Les performances photovoltaïques en fonction du nombre de passages de la buse pour l'électrode supérieure sont présentées sur la Figure III-28.

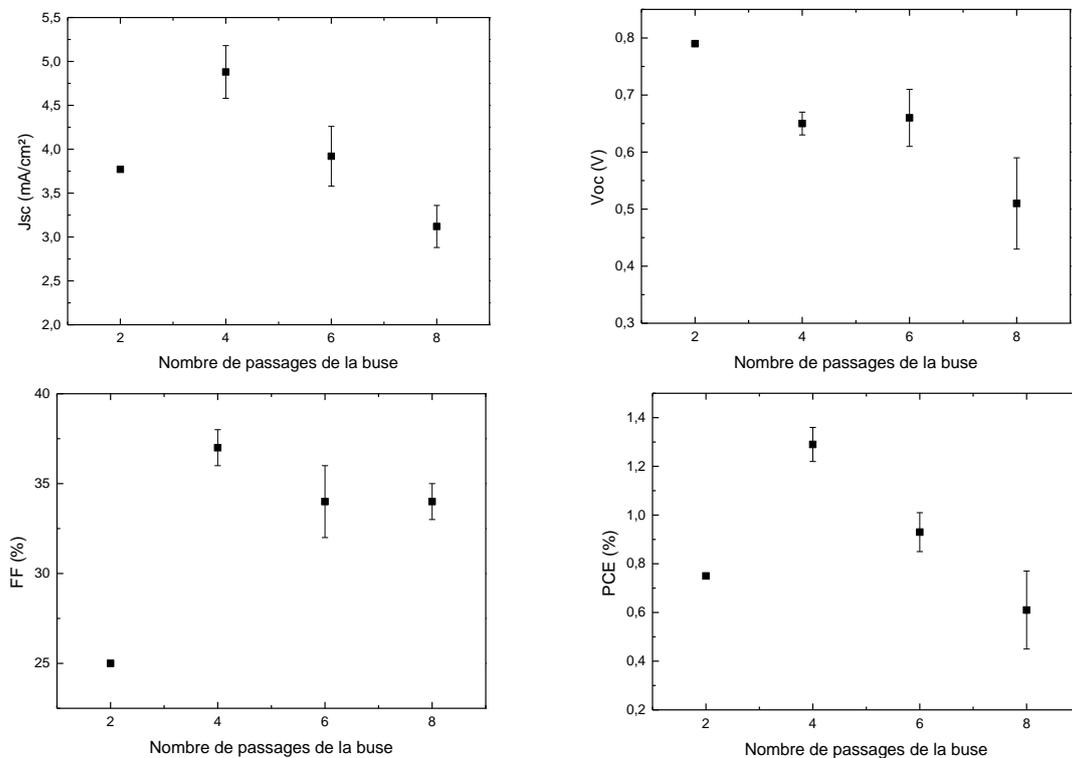


Figure III-28. Performances photovoltaïques des cellules PET métallique/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE:PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS IJ (structure III-K) en fonction du nombre de passage de la buse pour l'électrode supérieure

Les rendements photovoltaïques atteignent un maximum de 1,3 % lorsque la buse effectue 4 passages. La densité de courant de court-circuit augmente et atteint un maximum pour 4 passages puis diminue. En effet, lorsque l'électrode a une résistance carrée très élevée, les charges sont plus difficilement transportées jusqu'aux électrodes et le courant généré est moins important. Cela affecte également le facteur de forme qui n'est que de 25 % lorsque la buse effectue uniquement deux passages. Ensuite, lorsque la buse effectue plus de passages, l'épaisseur augmente (non mesurable sur PET) et la transmittance décroît tout comme le J_{SC} . La tension en circuit ouvert diminue avec l'augmentation du nombre de passages de la buse. Le facteur de forme, quant à lui, augmente et atteint une valeur de 37 % pour 4 passages. En effet, la résistance carrée de l'électrode augmente avec l'épaisseur et permet d'augmenter le facteur de forme.

Les cellules les plus performantes présentent un J_{SC} de 4,88 mA/cm², un V_{OC} de 0,65 V, un FF de 37 % et un PCE de 1,29 %. Ainsi, comparativement aux cellules avec deux électrodes de PEDOT:PSS réalisées sur verre, les performances sont multipliées par deux. Cette augmentation est principalement due au J_{SC} et au FF. Les cellules fabriquées sur un substrat métallique présentent un J_{SC} plus élevé car les cellules ne sont plus semi-transparentes et une partie du rayonnement incident peut traverser deux fois la couche active grâce à la réflexion du substrat. Le J_{SC} atteint alors une valeur maximale de 4,88 mA/cm² pour les cellules sur substrat PET métallique contre 3,5 mA/cm² pour les cellules sur substrat de verre.

Des simulations ont été effectuées afin de corréliser les résultats expérimentaux obtenus avec des résultats théoriques. Les simulations ont été effectuées par Carmen Ruiz-Herrero de l'IM2NP à Marseille sous la tutelle du professeur Jean-Jacques Simon et d'après le logiciel développé par David Duché.

Les modélisations ont été effectuées sur les structures suivantes (Figure III-29).

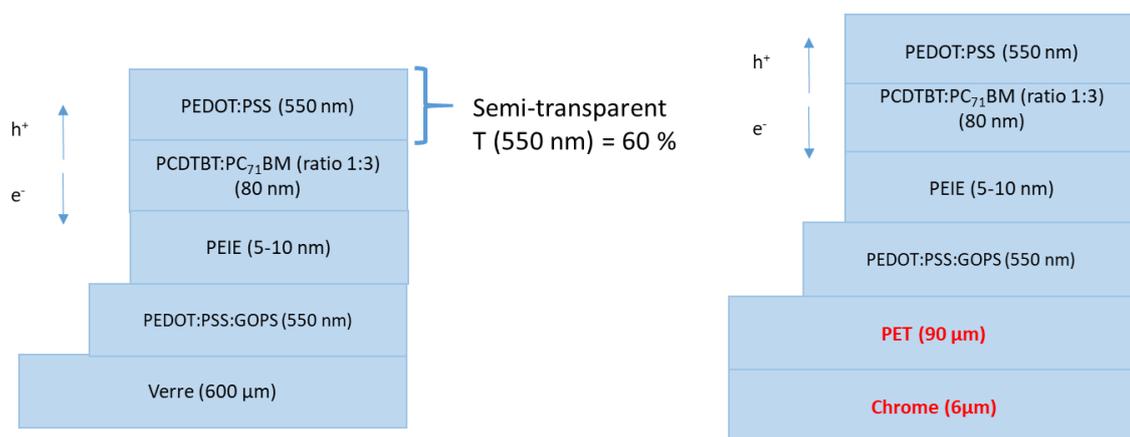


Figure III-29. Structures des cellules solaires utilisées pour la modélisation

Afin de pouvoir utiliser le modèle développé à l'IM2NP, le PEDOT:PSS:GOPS a été considéré comme non absorbant sur l'ensemble du spectre. Le calcul des charges photogénérées a été effectué pour chaque structure. Le ratio obtenu entre les deux structures sera comparé au ratio des J_{SC} obtenus expérimentalement.

Dans un premier temps, l'absorption, la transmission et la réflectance ont été calculées pour chaque structure (Figure III-30).

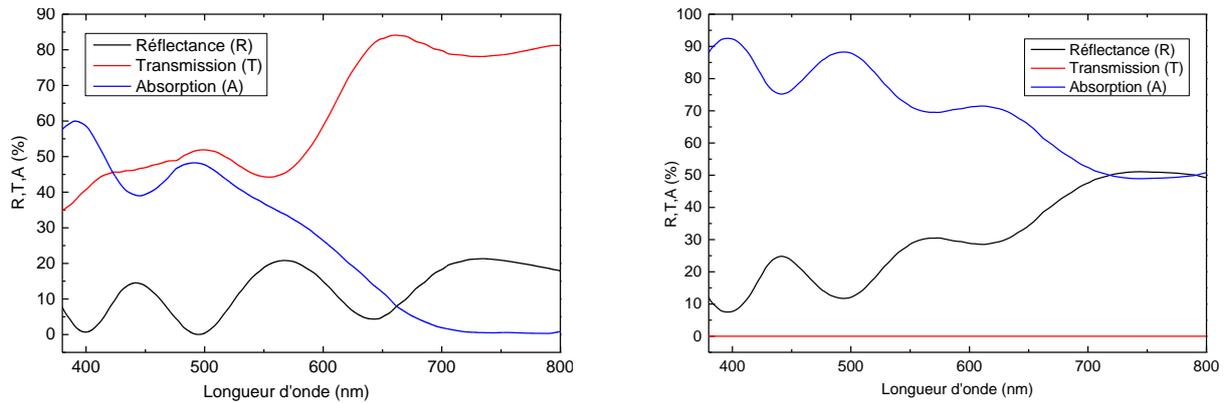


Figure III-30. Absorption, transmission et réflectance pour la structure sur verre (à gauche) et sur le PET chromé (à droite)

La transmission dans le cas de la structure avec le PET chromé est nulle puisque celui-ci est opaque. Dans les deux structures, l'absorption décroît après le gap du PCDTBT. Néanmoins, dans la structure avec le chrome, la valeur n'est pas nulle à cause de l'absorption de ce dernier.

Ensuite, l'absorption de la couche active PCDTBT:PC₇₁BM a été calculée. Dans la structure sur verre, la valeur de l'absorption a été multipliée par le spectre solaire sur l'ensemble de la plage de longueur d'onde (380-800 nm) pour obtenir le nombre de charges photogénérées (Figure III-31).

Dans la structure sur PET chromé, l'absorption de la couche active ne pouvait être obtenue directement à cause de l'absorption du chrome. Ainsi, l'absorption du chrome a été soustraite à l'absorption totale de la cellule puisque les autres couches sont non absorbantes.

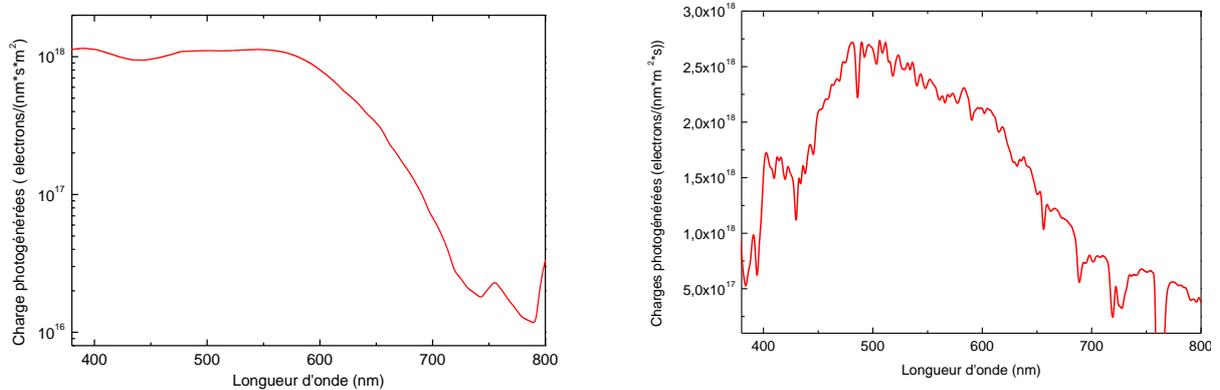


Figure III-31. Courbes représentant le nombre de charges photogénérées à chaque longueur d'onde pour la structure sur verre (à gauche) et pour la structure sur PET chromé (à droite)

Le flux de photons est ensuite calculé en réalisant l'intégrale des courbes de la Figure III-31. Le ratio entre le nombre de charges photogénérées pour la structure sur verre par rapport à la structure sur PET chromé a été calculé et comparé au ratio du J_{sc}. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-15.

Tableau III-15. Résultats des simulations sur les structures sur verre et PET chromé

	Structure sur verre	Structure sur PET chromé	Ratio
J_{sc} (mA/cm²)	3,03 ± 0,10	4,91 ± 0,30	0,62
Charges photogénérées (electrons/(nm*s*m²))	3,8 x 10 ²⁰	6,35 x 10 ²⁰	0,60

Les ratios du J_{sc} et des charges photogénérées sont identiques pour les deux structures. Ainsi, en considérant que dans les deux cas toutes les charges photogénérées sont transférées jusqu'aux électrodes, le gain de J_{sc} observé pour la structure sur PET chromé provient bien de la réflexion du substrat en PET chromé.

Il est donc intéressant d'utiliser une couche métallique sous le substrat afin d'améliorer les performances des cellules solaires. Cette conclusion peut être d'une grande utilité dans le cas d'un dépôt de la cellule solaire sur une carrosserie de voiture par exemple.

III.7. Cellules solaires organiques avec une surface active de 1 cm²

Les cellules solaires organiques fabriquées entièrement par des procédés en voie liquide ont montré des performances encourageantes de 1,3 % sur des petites surfaces actives de 10,5 mm². A présent, des cellules solaires avec une surface active de 1 cm² vont être réalisées.

Dans un premier temps, les cellules seront réalisées sur un substrat en PET transparent afin de travailler uniquement sur l'optimisation de l'électrode inférieure. Des cellules solaires avec la structure PET transparent/PEDOT:PSS:GOPS IJ/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS IJ ont été réalisées. Les électrodes de PEDOT:PSS ont été déposées par impression jet d'encre et le PEIE et la couche active par spin-coating selon les protocoles expérimentaux décrit précédemment.

Sur l'ensemble des 4 cellules réalisées, une seule présente un faible effet photovoltaïque, les autres étant court-circuitées. La densité de courant de court-circuit est de 0,88 mA/cm², la tension en circuit ouvert de 0,28 V, le facteur de forme de 25 % et le PCE est de 0,07 %. Les électrodes de PEDOT:PSS ne sont pas assez conductrices pour une surface de 1 cm². Si l'on remplace l'électrode supérieure de PEDOT:PSS par une électrode PEDOT:PSS/Ag (structure III-H), le J_{sc} atteint 2,62 mA/cm² et le PCE est de 0,11 % ce qui reste très faible (voir Tableau III-16).

Afin d'augmenter la conductivité de l'électrode de PEDOT:PSS:GOPS, une grille d'argent est déposée par impression jet d'encre sur le substrat PET. L'encre à l'argent utilisée est achetée chez Agfa. Des bandes d'une largeur de 150 μm espacées de 2 mm sont déposées sur le substrat chauffé à 50 °C (Figure III-32). Un recuit de 30 minutes à 100 °C est effectué pour rendre l'argent conducteur. La conductivité obtenue est de 1,5 Ω/□ pour une épaisseur comprise entre 300 et 550 nm.

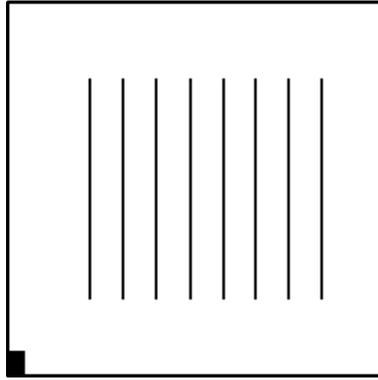


Figure III-32. Schéma des lignes d'argent (en noir) déposées par impression jet d'encre sur le substrat PET transparent

La grille d'argent doit ensuite être recouverte par le PEDOT:PSS:GOPS. Des essais par impression jet d'encre ont été réalisés mais il n'a pas été possible de recouvrir uniformément les lignes d'argent même en utilisant des additifs de mouillage.

Des anciens travaux réalisés au sein du LCPO avaient montré la possibilité de recouvrir des lignes d'argent par du PEDOT:PSTFSI déposé par Doctor Blade. Le PEDOT:PSTFSI à une concentration de 0,9 wt % est formulé avec 5 v/v % d'éthylène glycol pour augmenter la conductivité, 1 v/v % de GOPS pour réticuler et 0,04 wt % de zonyl FS 300 pour augmenter la mouillabilité. Le dépôt par Doctor Blade est réalisé à température ambiante avec un entrefer de 150 μm à une vitesse de 3 mm/s. Un recuit d'une heure à 100 °C est enfin effectué pour réticuler le PEDOT:PSTFSI. La transmittance de l'électrode a été mesurée par spectroscopie UV-visible à environ 40-50 % à 550 nm en fonction du positionnement de l'échantillon dans le porte-substrat. La résistance carrée est comprise entre 6 et 67 Ω/\square selon le placement des pointes (sur les lignes d'argent, sur le PEDOT seul ou à la fois sur le PEDOT et sur l'argent).

Des cellules PET/Grille argent/PEDOT:PSTFSI:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-L) ont été réalisées. Néanmoins, sur les 8 cellules réalisées, seulement une cellule est fonctionnelle et les autres sont entièrement court-circuitées. Les performances obtenues sont toutefois encourageantes avec un J_{SC} de 2,88 mA/cm², un V_{OC} de 0,62 V, un FF de 32 % et un PCE de 0,65 %. L'ajout des lignes d'argent a bien permis d'augmenter les performances photovoltaïques (Tableau III-16 et Figure III-33).

Tableau III-16. Performances des cellules solaires PET/PEDOT:PSS:GOPS II/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-H) et PET/Grille argent/PEDOT:PSTFSI:GOPS DB/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (Structure III- L)

Structure	Transmittance à 550 nm (%)	R_{\square} (Ω/\square)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
H sans lignes d'argent	69	96	2,62	0,15	25	0,11
L avec lignes d'argent	40 à 50	6 à 67	2,88	0,62	32	0,65

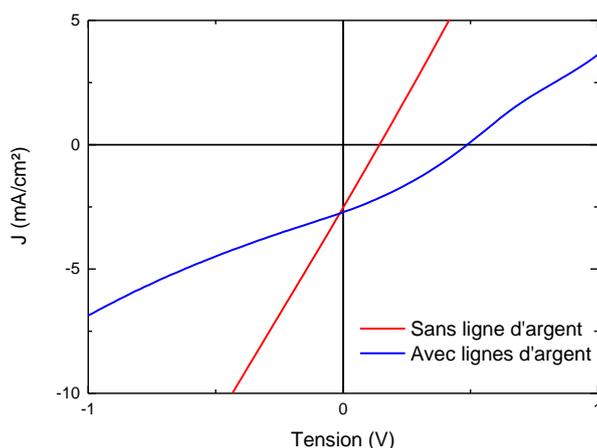


Figure III-33. Courbes J-V des cellules solaires PET/PEDOT:PSS:GOPS II/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT HTL/Ag (structure III-H) et PET/Grille argent/PEDOT:PSTFSI:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag (structure III-L)

Cependant, ce résultat n'a pu être reproduit et toutes les cellules réalisées après se sont révélées être court-circuitées. Différents tests ont été effectués (dépôt des lignes d'argent uniquement sur l'électrode supérieure, aucune ligne d'argent) pour essayer de résoudre le problème mais aucun n'a abouti à des cellules fonctionnelles.

Par conséquent, dans le but de réaliser un démonstrateur, ce type d'architecture est laissé de côté. Une nouvelle structure avec une électrode inférieure d'argent et une électrode supérieure tricouche MoO₃/Ag/MoO₃ déposée par évaporation va être étudiée dans le chapitre IV.

III.8. Conclusions

Dans ce chapitre, une électrode inférieure de PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre a été fabriquée, optimisée et intégrée dans des cellules solaires organiques sur verre et sur PET.

Dans un premier temps, les travaux se sont portés sur l'optimisation des paramètres de dépôt et des caractéristiques opto-électroniques de l'électrode de PEDOT:PSS. Une électrode avec une transmittance de 62 % et une résistance de 40 Ω/□ a été obtenue. L'intégration de cette électrode dans des dispositifs a alors été réalisée. Des performances de 3 % ont été obtenues avec la structure Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag. Par la suite, le remplacement du MoO₃ évaporé par le PEDOT HTL déposé par spin-coating, a été effectué. Les premières cellules étaient court-circuitées. Il a ainsi été nécessaire d'ajouter un agent réticulant dans le PEDOT:PSS, le GOPS, qui a permis d'éliminer les court-circuits. Le mécanisme de réticulation a été étudié par des analyses AFM, XPS et des mesures de DSC. Les nouvelles cellules réalisées ont montrées des performances de 2,2 %.

Dans un second temps, un nouveau type d'électrode a été développé avec du PEDOT:PSTFSI synthétisé au laboratoire et faisant suite aux travaux de thèse d'Anna Hofmann. L'ajout du GOPS a de nouveau été nécessaire pour obtenir des dispositifs fonctionnels non court-

circuités. Des performances de 1,55 % ont été obtenues. Cette électrode peut être utilisée à la place du PEDOT:PSS même si les rendements atteints sont inférieurs.

Dans un troisième temps, le substrat de verre a été remplacé par un substrat en PET flexible. Le dépôt de l'électrode par impression jet d'encre a été modifié et optimisé pour s'adapter au nouveau substrat. Une électrode avec une transmittance de 69 % à 550 nm une résistance carrée de $96 \Omega/\square$ a été fabriquée. L'intégration de cette nouvelle électrode dans des cellules solaires organiques a permis d'atteindre des rendements photovoltaïques de 1,5 %. A cet instant la structure des cellules est PET/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃ ou PEDOT HTL/Ag.

Ainsi, dans un quatrième temps, l'électrode supérieure a été substituée par une électrode en PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre pour réaliser des cellules solaires entièrement par voie liquide. Des cellules solaires avec un rendement de conversion photovoltaïque de 0,6 % ont été réalisées sur des substrats de verre avec deux électrodes de PEDOT:PSS selon la structure Verre/PEDOT:PSS:GOPS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/PEDOT:PSS. Dans cette structure, la densité de courant de court-circuit était faible à cause du caractère semi-transparent des dispositifs. Par conséquent, le substrat de verre a été remplacé par un substrat en PET chromé permettant de réfléchir une partie du rayonnement traversant la cellule et d'augmenter les performances jusqu'à 1,3 %. Des simulations optiques ont confirmées que l'augmentation du J_{sc} est bien due à la réflexion du nouveau substrat.

Enfin, dans un cinquième temps, des cellules solaires avec une surface active de 1 cm² ont été réalisées. Pour cela, des lignes d'argent ont été ajoutées au PEDOT:PSS pour augmenter la conductivité de l'électrode nécessaire à la réalisation de cellules solaires de moyennes surfaces. Les résultats obtenus sont encourageants mais néanmoins ils n'ont pu être reproduits malgré de nombreuses tentatives. Ce type d'architecture a donc été abandonné.

Par conséquent, dans le chapitre IV, des cellules solaires et des modules seront réalisés sur une électrode d'argent avec une électrode supérieure transparente oxyde/métal/oxyde déposée par évaporation. L'objectif étant de fabriquer un démonstrateur fonctionnel dont l'architecture intègre l'électrode transparente sur le dessus.

Chapitre IV :

Cellules et modules photovoltaïques
organiques sur une électrode d'argent
sur substrat flexible

Dans ce chapitre, des cellules et des modules photovoltaïques seront réalisés sur une électrode inférieure opaque d'argent. L'électrode supérieure, quant à elle, sera une électrode tricouche oxyde/métal/oxyde, dont le dépôt par évaporation est plus facile à mettre en œuvre, est plus reproductible et conduit à moins de cellules court-circuitées que celui du PEDOT en voie liquide. Dans un premier temps, des dispositifs de référence seront effectués sur des substrats de verre. Puis, dans un second temps, le verre sera remplacé par un substrat en PET adhésif transparent fourni par Bollig und Kemper. Enfin, dans un troisième temps, des modules photovoltaïques seront réalisés.

IV.1. Cellules solaires organiques de référence sur substrat de verre/argent

IV.1.1. Fabrication des électrodes d'argent et $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$

Comme nous l'avons vu au chapitre I, des structures de type oxyde/métal/oxyde permettent de réaliser des électrodes transparentes. Ce type d'électrode tricouche étant évaporé sous vide, leur dépôt se fait aisément sur la couche active en limitant les court-circuits dus à la diffusion du solvant dans les couches inférieures.

Afin de gagner en efficacité nous avons choisi de travailler sur la fin de la thèse avec ces électrodes transparentes, même si elles sont déposées par voie sèche.

Les structures présentées dans ce chapitre comportent une électrode inférieure d'argent et une électrode supérieure de type $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$.

L'électrode d'argent (70 nm) est déposée par évaporation e-beam à une vitesse de 0,1 nm/s sur un substrat de verre. La résistance carrée mesurée par la méthode des quatre pointes est de $5 \Omega/\square$. Une image de la surface a été réalisée au profilomètre optique (Figure IV-1). La rugosité RMS est de 6,5 nm et la hauteur maximale d'un pic est de 53 nm, ce qui est très élevé au regard de l'épaisseur des couches minces dans une cellule organique.

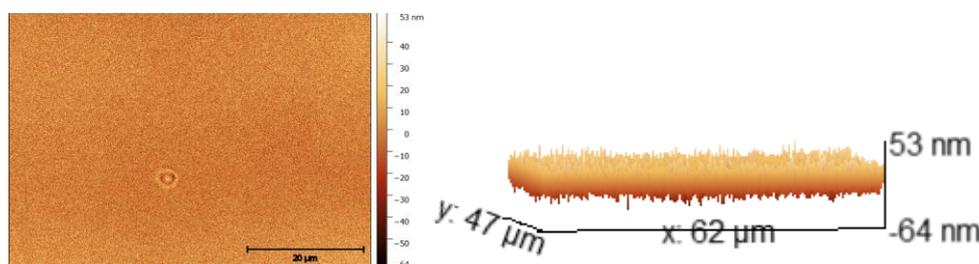


Figure IV-1. Image et profil 3D de l'électrode d'argent observée au profilomètre mécanique

L'électrode tricouche transparente $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ est déposée par évaporation thermique. Des optimisations de cette électrode avaient été réalisées au laboratoire auparavant. Ainsi, 5 nm de MoO_3 sont déposés à une vitesse de 0,1 nm/s, puis 10 nm d'argent à 1 nm/s pour assurer un bon rapport conductivité/transparence et enfin 20 nm de MoO_3 à 0,1 nm/s. L'électrode obtenue a une transmittance d'environ 65% à 550 nm (Figure IV-2) et une

résistance carrée $10 \Omega/\square$. La figure de mérite est de 78, ce qui est la plus élevée que l'on ait obtenue dans ces travaux de thèse.

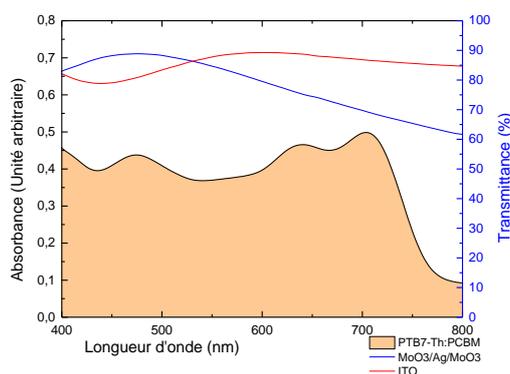


Figure IV-2. Spectre d'absorption UV-visible du film de PTB7-Th:PC₇₁BM et spectres de transmittance du verre/ITO et du MoO₃/Ag/MoO₃

IV.1.2. Caractérisation des cellules solaires de type Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃

Les deux électrodes précédentes sont intégrées dans des cellules solaires organiques selon la structure Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃. La couche active est constituée de PTB7-Th:PC₇₁BM d'épaisseur 130 nm. Son optimisation a été présentée au chapitre II. Les conditions de dépôt de la couche de ZnO Np ont également été présentées au chapitre II.

D'après la courbe J-V de la Figure IV-3, le rendement de conversion photovoltaïque atteint est de $3,29 \pm 0,13$ %. La densité de courant de court-circuit est de $9,24 \pm 0,21$ mA/cm², la tension en circuit ouvert de $0,68 \pm 0,03$ V et le facteur de forme de 53 ± 3 %.

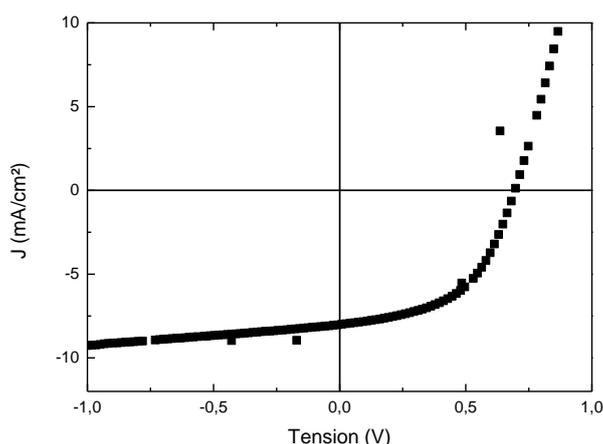


Figure IV-3. Courbe J-V sous illumination de 86 mW/cm^2 de la cellule solaire Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃

Les performances obtenues sont encourageantes même si elles sont bien inférieures à celles des cellules de référence (PCE de 6,67 %) du chapitre II sur ITO et avec la même structure mais une électrode supérieure opaque de 70 nm d'argent. Le courant de court-circuit diminue fortement passant d'environ 15 mA/cm^2 à 9 mA/cm^2 . Cette diminution peut s'expliquer par la

plus faible transmittance de l'électrode $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ par rapport à l'ITO. Ensuite, la tension en circuit ouvert diminue puisque les interfaces sont plus rugueuses que dans la cellule de référence. Enfin, la diminution du facteur de forme (passage de 60 à 53 %) s'explique par l'augmentation de la résistance série qui croît de 50 à 200 Ω . Ces cellules de type Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM/ $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ seront prises comme référence dans la suite de ces travaux.

IV.2. Cellules solaires organiques sur substrat PET/argent

Le substrat de verre est à présent substitué par un film en PET adhésif afin de pouvoir coller la cellule sur n'importe quel support, comme par exemple une carrosserie automobile.

IV.2.1. Tests préliminaires de réalisation de cellules solaires

Des cellules solaires avec la structure du paragraphe IV.1.2 ont été réalisées sur les substrats en PET adhésif fournis par Bollig und Kemper afin de respecter le cahier des charges du secteur automobile. Malheureusement, lors de ces premiers essais, toutes les cellules sont court-circuitées. Des analyses de la surface des électrodes d'argent sur les substrats PET ont été effectuées grâce à des images de profilométrie optique (Figure IV-4).

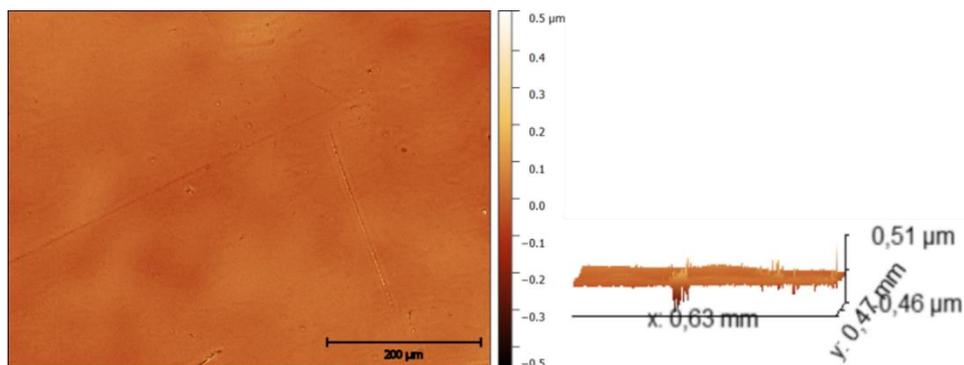


Figure IV-4. Image et profil 3D d'une électrode d'argent sur un substrat PET adhésif

L'image et le profil 3D montrent la présence de pics à une hauteur maximum de 510 nm. Ceux-ci sont nombreux et sont dus à la présence de rayures sur les substrats reçus. La rugosité RMS est de 24 nm, ce qui est élevé mais n'explique pas les court-circuits observés. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir des substrats sans défaut. Les court-circuits s'expliquent par la présence de ces pics à une hauteur maximale supérieure à celle des différentes couches de la cellule solaire comprise entre les deux électrodes, qui est d'environ 200 nm.

Afin de minimiser voire d'éliminer les court-circuits, une fine couche de PEIE (5-10 nm) est ajoutée entre le ZnO et la couche active¹⁷⁷ dont l'épaisseur est augmentée. La formulation du PEIE est identique à celle utilisée dans le chapitre II. De plus nous avons augmenté l'épaisseur de la couche active en utilisant une concentration massique totale de 45 mg/mL (contre 35 mg dans le chapitre II) avec un ratio donneur:accepteur de 1:1,5.

Les cellules sont réalisées sur les substrats de verre et sur les substrats PET adhésifs. Les performances des cellules solaires sur verre sont présentées en annexe B. D’après les résultats des études sur les substrats Verre/argent, il a été décidé de travailler en intégrant une couche de PEIE à une concentration de 0,05 wt % dans l’isopropanol et avec une couche active ayant une épaisseur de 250 nm.

Cependant, les cellules solaires effectuées sur les substrats PET sont toujours court-circuitées. Ainsi, nous avons décidé d’insérer une couche de planarisation entre le substrat et l’électrode d’argent pour supprimer la rugosité du PET adhésif. Deux polymères, le polystyrène (PS) et le poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA) ont été testés²²⁸. La structure des nouvelles cellules solaires est présentée sur la Figure IV-5.

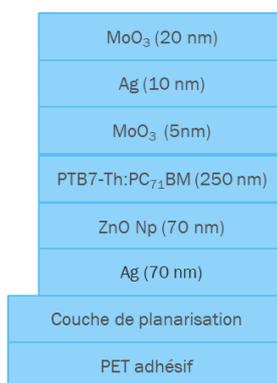


Figure IV-5. Nouvelle architecture des cellules solaires, contenant une couche de planarisation

IV.2.2. Insertion d’une couche de planarisation

IV.2.2.1. Utilisation du polystyrène

Le polystyrène utilisé a une masse molaire de 2 000 000 g/mol. La formulation est préparée par dissolution du PS à différente concentration dans de l’o-xylène. La solution est agitée une nuit à température ambiante avant utilisation. Le PS est déposé par spin-coating à une vitesse de 2000 rpm pendant 60 secondes. Un recuit d’une nuit à 80 °C dans un four sous vide est effectué. Ce séchage lent à basse température limite la formation de bulles d’air dans le film de PS.

Des cellules solaires PET adhésif/PS/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ ont été réalisées. La concentration en polystyrène varie entre 10 et 50 mg/mL. Les performances des dispositifs sont présentées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Performances photovoltaïques des cellules PET adhésif/PS/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ en fonction de la concentration en polystyrène

Concentration de PS (mg/mL)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
10	COURT-CIRCUITS			
20				
50	10,45 ± 0,52	0,69 ± 0,02	43 ± 3	3,09 ± 0,39

Les cellules sont fonctionnelles à partir d'une concentration minimale en polystyrène de 50 mg/mL. L'épaisseur de la couche de polystyrène n'a pu être mesurée puisque le profilomètre mécanique ne permet pas de mesurer sur des substrats flexibles. L'image et le profil 3D de la surface de l'électrode d'argent sur le substrat PET adhésif/PS (50 mg/mL)/Ag (70 nm) ont été réalisés par profilométrie optique (Figure IV-6).

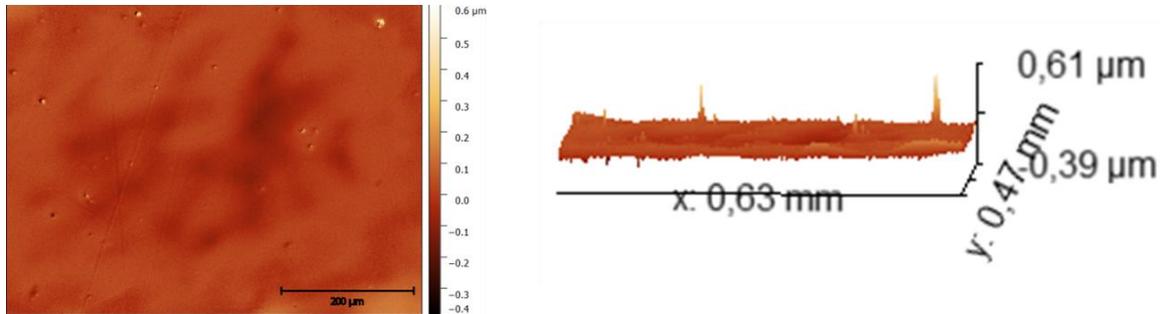


Figure IV-6. Image et profil 3D de la surface de l'électrode d'argent sur le substrat PET adhésif/PS (50 mg/mL)/Ag (70 nm)

La rugosité RMS est de 36 nm et la hauteur maximale des pics est de 610 nm, ce qui est très élevé par rapport à l'épaisseur des couches. Des pics sont toujours présents mais sont beaucoup moins nombreux que sur le substrat sans traitement.

Les cellules obtenues sont fonctionnelles, mais il a été nécessaire de « brûler les micros court-circuits » engendrés par les pics présents à la surface de l'électrode. Ainsi, en appliquant une tension comprise entre -7 et -6 V pendant 10 secondes, les micros court-circuits vont être « brûlés ». Par la suite, lorsque la cellule est en fonctionnement, la zone « brûlée » est une « zone morte » où les charges ne sont plus générées. Le courant ne passe donc plus dans cette zone, les courts-circuits sont éliminés et les cellules sont fonctionnelles. Les courbes J-V obtenues après cette opération sont tracées sur la Figure IV-7.

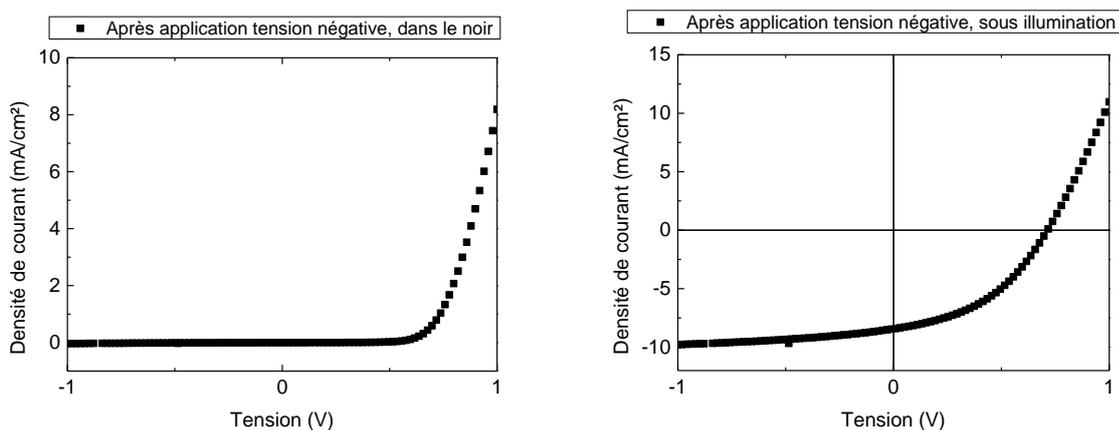


Figure IV-7. Courbes J-V d'une cellule solaire après une et deux mesures, puis après application d'une tension négative pour « brûler » les micros court-circuits

Les performances obtenues sont identiques à celles obtenues précédemment sur les substrats de verre. Néanmoins, il faut faire très attention lors de la manipulation des échantillons puisque le polystyrène peut se délaminer du PET. Par conséquent, la couche de polystyrène va être substituée par un film de PMMA.

IV.2.2.2. Poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA)

Le PMMA utilisé est acheté chez Sigma Aldrich et a une masse molaire de 100 000 g/mol. La solution est préparée par dissolution du PMMA dans de l'acétone. Il est déposé par spin-coating à une vitesse de 2000 rpm pendant 60 secondes sur les substrats PET non traités. Un recuit de 10 minutes à 80 °C est effectué.

Des cellules solaires PET adhésif/PMMA/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ ont été fabriquées. Nous avons fait varier la concentration en PMMA entre 20 et 80 mg/mL et la concentration optimum trouvée en PMMA est de 50 mg/mL. Les performances de ces cellules sont comparées à celles obtenues avec le polystyrène (Tableau IV-2).

Tableau IV-2. Performances des cellules solaires PET adhésif/PS/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ et PET adhésif/PMMA/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃

Couche de planarisation	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
PS (50 mg/mL)	10,45 ± 0,52	0,69 ± 0,02	43 ± 3	3,09 ± 0,39
PMMA (50 mg/mL)	11,43 ± 0,71	0,70 ± 0,02	44 ± 1	3,55 ± 0,41

Comparativement aux cellules sur PS, la densité de courant de court-circuit augmente de 10,45 à 11,43 mA/cm². Cette augmentation est due à la diffusion du rayonnement incident sur le PMMA. En effet, ce dernier présente une structure vallonnée, visible sur l'image et le profil 3D du film PET adhésif/PMMA (50 mg/mL)/Ag réalisés au profilomètre optique (Figure IV-8), qui induit de la diffusion.

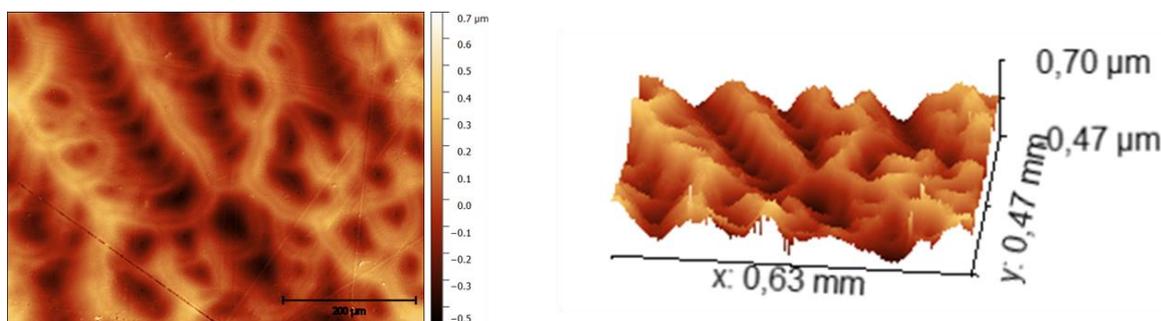


Figure IV-8. Image et profil 3D d'un film de PET adhésif/PMMA (50 mg/mL)/Ag au profilomètre optique

De plus, ces images montrent que les pics présents sur le PET adhésif (Figure IV-4) sont lissés par l'ajout du PMMA. Une rugosité RMS élevée de 150 nm est mesurée à cause du vallonnement. Néanmoins, si toutes les autres couches se déposent de la même manière, aucun contact n'a lieu entre les deux électrodes et les cellules ne sont pas court-circuitées.

Dans toutes ces cellules, la surface active est de 10 mm². Or dans l'optique de réaliser un démonstrateur, des cellules de plus grande taille ont été fabriquées. La surface active est comprise entre 10 et 47,5 mm². Les performances sont présentées dans la Figure IV-9.

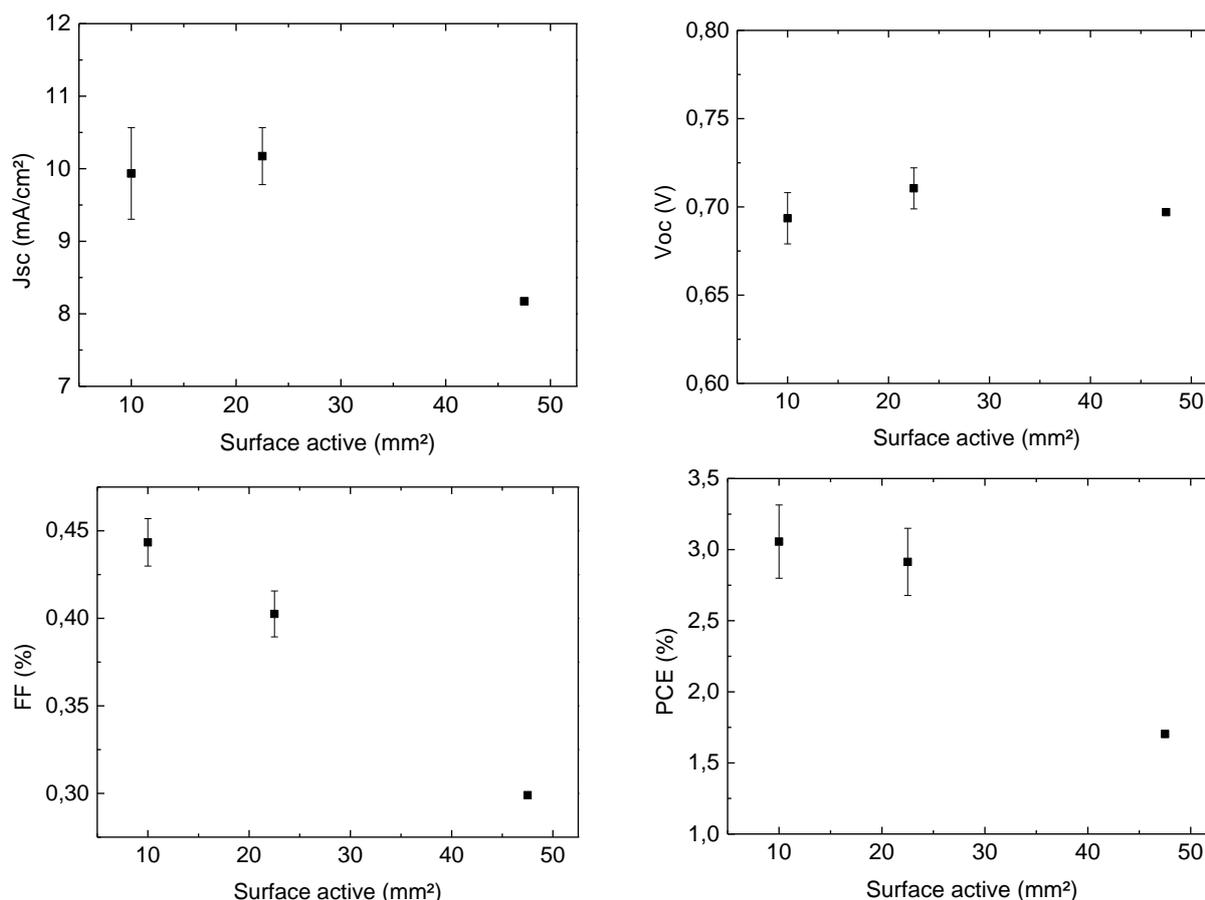


Figure IV-9. Performances photovoltaïques des cellules solaires PET adhésif/PMMA/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ en fonction de la taille de la surface active

Le rendement photovoltaïque est d'environ 3 % pour les cellules ayant une surface active de 10 et 22,5 mm². Les cellules avec une surface active de 47,5 mm² présentent seulement un rendement de 1,7 % et une seule cellule sur les quatre réalisées est fonctionnelle. Les cellules n'ayant pas toutes la même surface active, le courant de court-circuit est calculé et comparé à la place du J_{sc}. Les valeurs des courants des cellules de 10, 22.5 et 47.5 mm² sont présentées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Courant de court-circuit des cellules solaires en fonction de la taille de la surface active

Surface active des cellules (mm ²)	I _{sc} (mA)
10	1
22,5	2,3
47,5	3,9

Ainsi, aucune perte de courant n'est observée entre les cellules de 10 et 22,5 mm² puisqu'un ratio de 2,3 sur le courant est observé, ce qui correspond au ratio de surface. En revanche, une perte en courant a lieu avec la cellule de 47,5 mm² puisqu'un ratio de courant de 3,9 est obtenu contre un ratio de 4,8 pour la surface active. Cette diminution est cohérente avec l'augmentation de la surface et une plus grande difficulté à transporter les charges jusqu'aux électrodes. La tension en circuit ouvert est constante pour toutes les surfaces actives. Enfin,

le facteur de forme diminue lorsque la taille de la surface active augmente. En effet, la résistivité des couches augmente avec la surface. Les cellules de 47,5 mm² présentent des performances trop faibles et la reproductibilité n'est pas assurée. Dans la suite de ces travaux de thèse, les modules seront donc réalisés avec des cellules solaires avec une surface active de 10 ou 22,5 mm².

IV.3. Modules photovoltaïques organiques sur PET/argent

IV.3.1. Généralités sur les modules photovoltaïques organiques

IV.3.1.1. Fonctionnement d'un module OPV

Un module photovoltaïque est un ensemble de cellules solaires individuelles connectées entre elles. Cette connexion peut s'effectuer en série ou en parallèle²²⁹ (Figure IV-10).

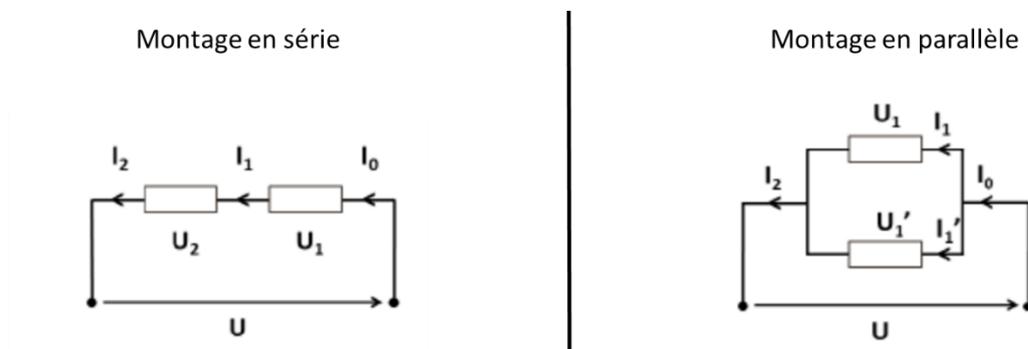


Figure IV-10. Schémas équivalents de cellules connectées en série ou en parallèle

Un montage en série permet d'additionner les tensions tandis qu'un montage en parallèle permet d'additionner les courants. Ces deux modes de connexion sont utilisés dans la fabrication de modules photovoltaïques. Néanmoins, le montage en série est privilégié afin d'obtenir des tensions suffisantes pour l'alimentation d'appareils électriques. Généralement, le montage en parallèle permet de connecter entre eux deux ensembles de cellules solaires reliés en série²²⁹.

IV.3.1.1.1. Module en série

Dans le montage en série, deux types de connexions sont possibles. La première consiste à établir un contact entre l'électrode supérieure de la cellule n°1 et l'électrode inférieure de la cellule n°2. Les contacts sont ensuite pris aux deux extrémités du module (Figure IV-11). Dans ce modèle, les tensions en circuit ouvert de chaque cellule individuelle s'ajoutent. Le courant de court-circuit du module, quant à lui, est celui de la plus faible cellule. De nombreux exemples de modules connectés en série sont présents dans la littérature²²⁹⁻²³⁸.

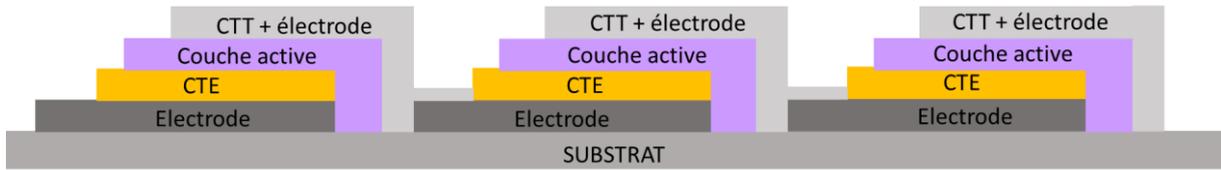


Figure IV-11. Schéma d'un montage en série de trois cellules solaires organiques

La seconde connexion consiste à relier les couches de transport de charges à la place des électrodes²³⁸. Cela permet de réduire les zones mortes (zones qui ne servent pas à la production de courant) du module puisque les couches de transport n'ont pas besoin d'être gravées. Le mécanisme de transport des charges est présenté sur la Figure IV-12²³⁸.

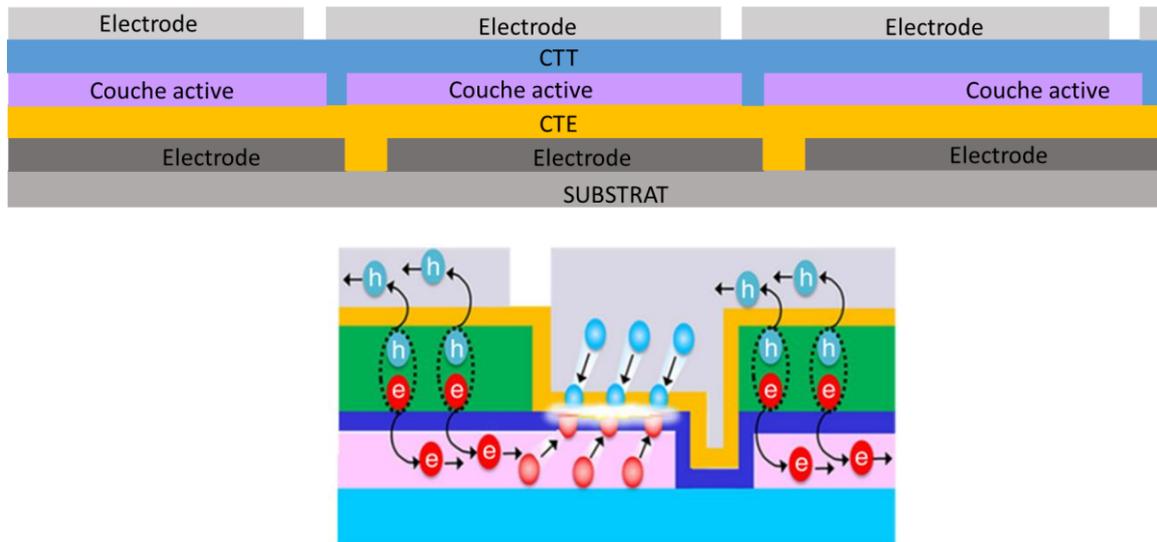


Figure IV-12. Schéma d'un montage en série où les cellules sont connectées par les couches de transport et mécanisme de transport des charges au sein du module, repris de²³⁸

IV.3.1.1.2. Module en parallèle

Dans le montage en parallèle, l'électrode inférieure de la cellule n°1 est reliée à l'électrode inférieure de la cellule n°2. Il en va de même pour les électrodes supérieures (Figure IV-13). Ainsi, le courant de court-circuit du module est la somme des courants de court-circuit de chaque cellule individuelle. La tension du module sera égale à la tension en circuit ouvert de la plus faible cellule. Les exemples de modules connectés uniquement en parallèle dans la littérature sont, à ma connaissance, inexistant.

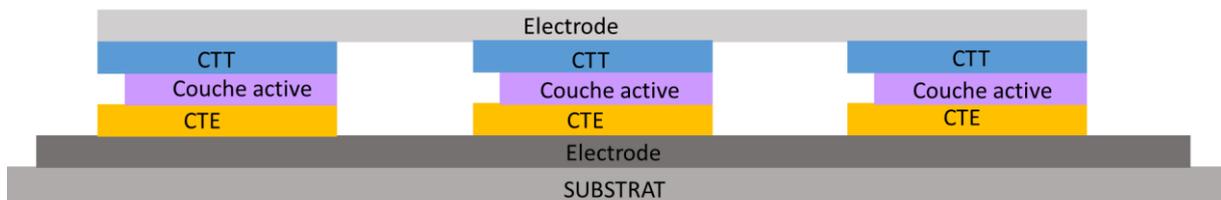


Figure IV-13. Schéma d'un montage en parallèle de trois cellules solaires organiques

Dans notre projet, les cellules seront reliées en série en connectant les couches de transport de charges afin d'obtenir une tension suffisante pour allumer une LED avec notre démonstrateur. La fabrication des modules et les verrous technologiques seront détaillés au paragraphe IV.3.2.1.

IV.3.1.2. Caractérisation d'un module OPV

Les paramètres de caractérisation d'un module OPV sont les mêmes que pour une cellule individuelle, c'est-à-dire le J_{SC} , le V_{OC} , le FF et le PCE. Néanmoins, un facteur de forme géométrique, le GFF, est défini afin de prendre en compte les pertes dues à l'architecture du module. Le GFF est défini comme étant le rapport entre la surface active et la surface totale du module. Il est donc important de limiter au maximum les zones « mortes » du module afin que le GFF soit le plus grand possible et tende vers 1.

$$GFF = \frac{\text{surface active}}{\text{surface totale (surface active + zones "mortes")}}$$

De plus, des pertes de résistances séries sont à prévoir au niveau des reprises de contact. Le courant sera limité par la cellule la moins efficace. Le module doit donc être le plus uniforme possible. Les paramètres sont toujours déduits à partir des courbes $J(V)$ dont un exemple est donné sur la Figure IV-14.

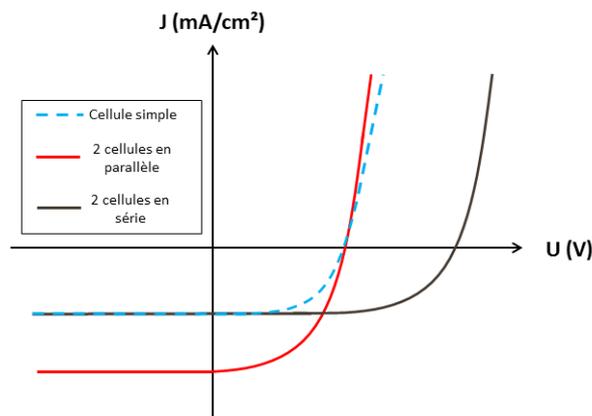


Figure IV-14. Exemples de courbes $J(V)$ d'une cellule unique et d'un module constitué de deux cellules connectées en série ou en parallèle

IV.3.2. Fabrication de modules photovoltaïques organiques

IV.3.2.1. Méthode de fabrication des modules

Les méthodes de dépôt employées pour la fabrication de modules sont les mêmes que pour les cellules individuelles (slot-die, spray, doctor blade, jet d'encre). Néanmoins, les techniques où l'on peut déposer l'encre où on le souhaite seront privilégiées pour éviter les étapes de gravure qui peuvent s'avérer très compliquées.

La première étape de fabrication est le dépôt du PMMA par spin-coating sur le substrat en PET. Puis, l'électrode inférieure d'argent est déposée par évaporation e-beam à travers un masque. Le motif des modules est limité à cause de la précision de la méthode de découpe. Ensuite, les couches de transport d'électrons, ZnO et PEIE, sont déposées par spin-coating. Aucune étape de gravure n'est nécessaire puisque la connexion entre les modules a lieu au niveau des couches de transport. La couche active est également déposée par spin-coating, sous atmosphère inerte. Une étape de gravure est effectuée à l'aide d'un coton-tige imbibé de chlorobenzène à travers un masque. Enfin, l'électrode supérieure transparente MoO₃/Ag/MoO₃ est déposée par évaporation thermique sous vide à travers un masque. Dans notre projet, les masques pour les électrodes sont fabriqués et découpés à la demande sur des substrats PET par xurographie.

Les différentes étapes de fabrication et les motifs des différentes couches d'un module de trois cellules connectées en série sont détaillés sur la Figure IV-15.

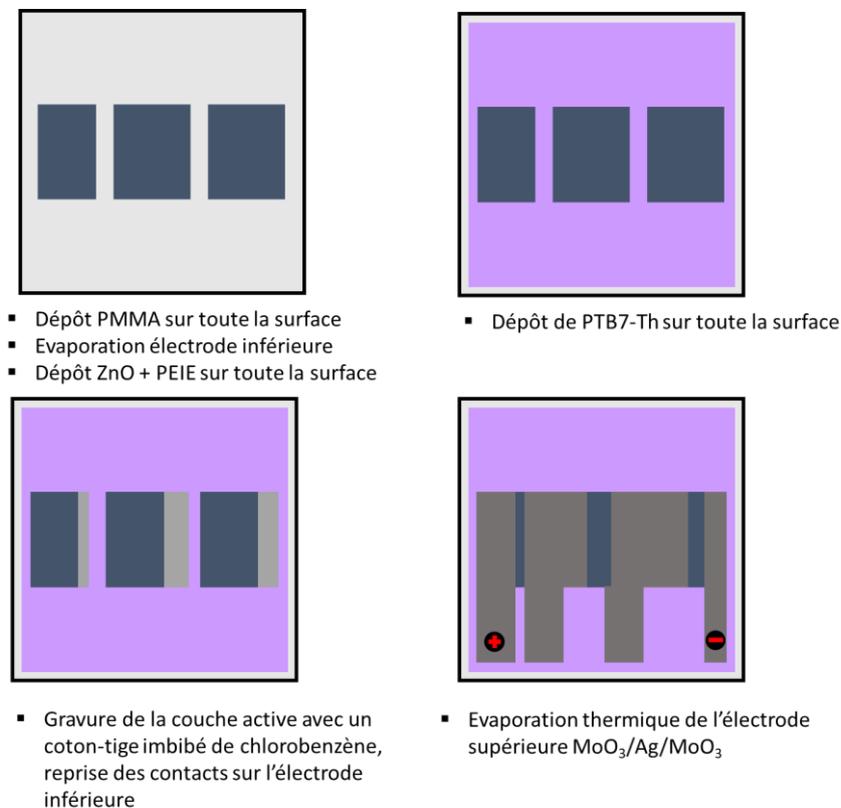


Figure IV-15. Schéma illustrant les différentes étapes de fabrication des modules avec 3 cellules de 10 mm² connectées en série

Différents types de modules ont été fabriqués selon le modèle présenté sur la Figure IV-15. Ainsi, des modules avec 3 cellules de 10 mm², 4 cellules de 20 mm² et 8 cellules de 10 mm² connectées en série ont été réalisés. Pour les modules de 3 et 4 cellules, les courbes J-V ont pu être effectuées sur une, puis deux, puis trois et quatre cellules connectées. Pour le module de 8 cellules, il n'est pas possible de réaliser cela techniquement avec les appareils disponibles au laboratoire. Ainsi, la courbe J-V présentée est effectuée sur le module entier. La Figure IV-16 présente les courbes J-V des différents modules.

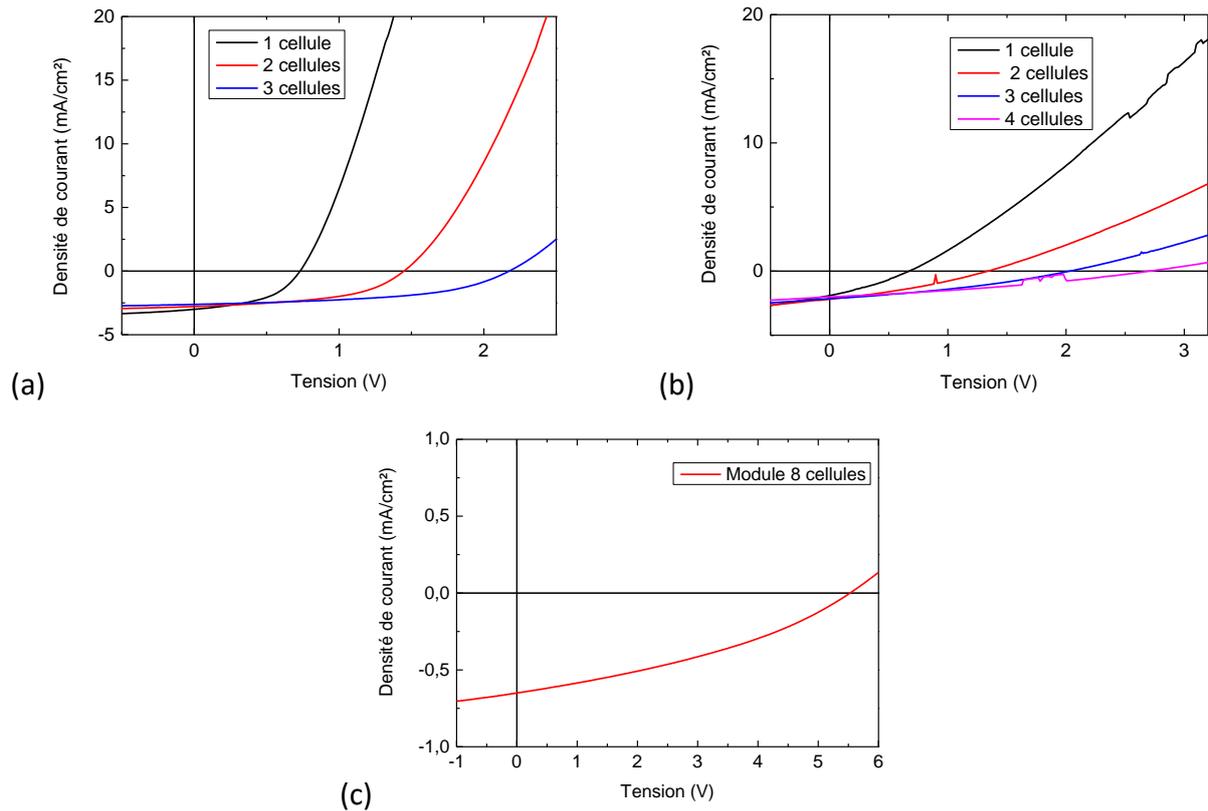


Figure IV-16. Courbes J-V des modules de (a) 3 cellules de 10 mm², (b) 4 cellules de 20 mm² et (c) 8 cellules de 10 mm² connectées en série

Les performances photovoltaïques déduites de ces courbes sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Performances photovoltaïques des modules de 3 cellules de 10 mm², de 4 cellules de 20 mm² et de 8 cellules de 10 mm²

	Jsc (mA/cm ²)	Isc (mA)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)	GFF (%)
1 cellule	11,66 ± 0,33	1,17 ± 0,33	0,69 ± 0,02	42 ± 1	3,35 ± 0,20	/
Module 3 cellules de 10 mm² (a)	2,82 ± 0,33	0,85 ± 0,10	2,13 ± 0,09	48 ± 3	2,87 ± 0,51	55
Module 4 cellules de 20 mm² (b)	2,02	1,62	2,71	32	1,76	64
Module 8 cellules de 10 mm² (c)	0,65	0,52	5,54	35	1,27	44

Tout d'abord, un seul module de 4 cellules de 20 mm² et un seul module de 8 cellules de 10 mm² ont été réalisés, c'est la raison pour laquelle je n'ai pas reporté d'incertitude dans le tableau. D'autres expériences doivent être effectuées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

Le courant de court-circuit le plus élevé est obtenu pour le module de 4 x 20 mm². Le courant est limité et égal au courant de la plus faible cellule du module. Le courant d'une cellule solaire est proportionnel à sa surface. Par conséquent, une cellule de 20 mm² doit voir son courant multiplier par deux par rapport à une cellule de 10 mm². Le courant de court-circuit du module de 4 x 20 mm² est de 1,62 mA contre 0,85 mA pour le module de 3 x 10 mm². Un facteur 2 est bien retrouvé, il n'y a pas de perte en courant entre ces deux modules. Ces résultats sont en accord avec ce qui avait été observé pour des cellules individuelles de tailles équivalentes. De plus, le courant diminue légèrement entre une cellule de 10 mm² individuelle et un module. Ceci est dû aux pertes lors des reprises de contact lors du passage d'une cellule à une autre au sein du module. Le courant de court-circuit du module de 8 cellules de 10 mm² est ainsi encore plus diminué. Puis, pour chacun des modules, le V_{OC} est égal au V_{OC} d'une cellule individuelle multiplié par le nombre de cellules dans le module. Ceci est cohérent puisque les cellules sont connectées en série. Le facteur de forme décroît avec l'augmentation de la surface active des cellules et avec leur nombre. Cette décroissance s'explique par les pertes de résistance qui ont lieu à chaque reprise de contact et par la taille de la surface active. Le facteur de forme géométrique n'est que de 44 % pour le module de 8 cellules de 10 mm², ce qui explique les fortes pertes de courant.

L'objectif est à présent de réussir à alimenter une LED avec un module photovoltaïque. La tension et le courant au point de fonctionnement maximal doivent être suffisants pour l'alimentation d'une LED. Une LED blanche et une LED verte sont à notre disposition. Les courbes I-V des LED sont présentées sur la Figure IV-17.

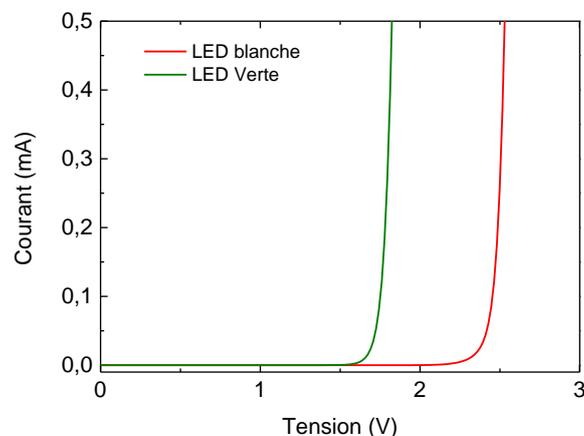


Figure IV-17. Courbes I-V d'une LED blanche et d'une LED verte

Les tensions de seuil (tension minimale à appliquer pour que la LED brille) sont d'environ 1,6 V et 2,4 V respectivement pour la LED verte et la LED blanche. Il est donc impératif que les modules délivrent au minimum cette tension pour alimenter et faire briller la LED.

Le point de fonctionnement maximal des modules avec 8 cellules de 10 mm² et 4 cellules de 20 mm² a été calculé et les valeurs de courant et de tension sont présentées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Courant et tension maximal des différents modules

	Courant maximal (mA)	Tension maximale (V)
Module 8 cellules	0,304	3,2
Module 4 cellules	0,23	1,51

D'après les caractéristiques des LED, seul le module de 8 cellules de 10 mm² permet d'alimenter une, la tension au point de fonctionnement maximal du module de 4 cellules étant inférieur à 2V. Le module de 8 cellules permet d'alimenter les deux LEDs. Une LED blanche a donc été reliée au module photovoltaïque, et sous éclairage à 100 mW/cm², elle s'allume comme c'est visible sur la photographie de la Figure IV-18.

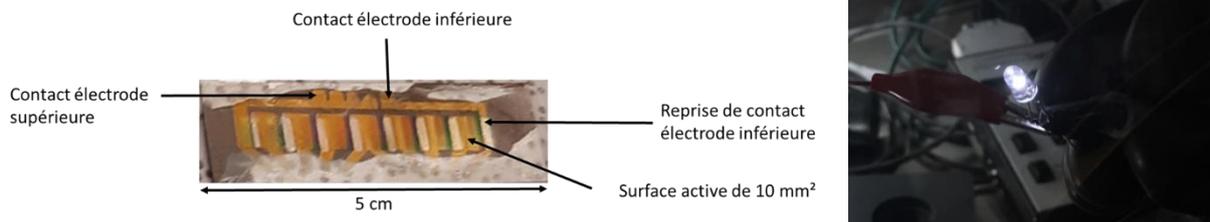


Figure IV-18. Photographies du module de 8 cellules de 10 mm² connectées en série (à gauche) et de la LED allumée grâce au panneau solaire (à droite)

Il faut à présent encapsuler les modules, les coller sur une carrosserie et déposer un vernis automobile de protection. Ces travaux de thèse sont une première étape en vue d'une intégration future dans un système de peinture automobile.

IV.4. Conclusion

Dans un premier temps, des cellules solaires sur des substrats de verre recouverts d'une électrode d'argent ont été réalisées. L'électrode inférieure étant opaque, une électrode supérieure semi-transparente a été utilisée. Le choix s'est porté sur une électrode MoO₃/Ag/MoO₃ déposée par évaporation thermique puisque ce type d'électrode a déjà été optimisé précédemment au laboratoire. Ces cellules ont été fabriquées avec le couple donneur:accepteur PTB7-Th:PC₇₁BM qui permet de travailler avec des couches actives qui ont des épaisseurs supérieures à 200 nm. Les performances photovoltaïques atteignent 3,3 %, ce qui est très encourageant.

Dans un deuxième temps, le substrat de verre a été remplacé par un substrat en PET adhésif fourni par Bollig und Kemper. Néanmoins, les premières cellules solaires réalisées étaient court-circuitées à cause des défauts des substrats. Ainsi, l'architecture des cellules solaires a été optimisée en augmentant l'épaisseur de la couche active jusqu'à 250 nm, en ajoutant une fine couche de PEIE (5-10 nm) entre le ZnO et la couche active. Ces changements n'ont malheureusement pas permis de supprimer les court-circuits. Ainsi, une couche de

planarisation a été déposée sur les substrats en PET. Deux types de polymères ont été étudiés, le polystyrène et le PMMA. Le choix final s'est porté sur le PMMA qui donne les meilleures performances et permet d'atteindre un rendement de 3,5 %.

Enfin, dans un troisième temps, des modules avec des cellules connectées en série ont été fabriqués. Les modules sont mis en œuvre avec trois cellules de 10 mm², quatre cellules de 20 mm² ou 8 cellules de 10 mm². Les performances obtenues sont encourageantes puisque même si le courant est faible, la tension en circuit ouvert obtenue est maximale par rapport au calcul théorique. Le module de 8 cellules de 10 mm² connectées en série permet d'alimenter et de faire briller une LED.

Ce travail mérite d'être poursuivi en vue d'intégrer ce module à un système de peinture automobile. Pour cela, le module encapsulé doit être collé sur une carrosserie peinte et recouvert par un vernis automobile.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était l'élaboration d'un module photovoltaïque organique souple avec électrode supérieure transparente afin de l'intégrer par la suite dans un système de peinture automobile. La technologie du photovoltaïque organique a été choisie puisque les matériaux sont déposables en voie liquide par des technologies industrielles telles que le slot-die coating ou l'impression jet d'encre. Etant donné la complexité d'une peinture automobile en termes de nombre de couches, nous avons choisi d'élaborer un module destiné à être collé sur une carrosserie puis recouvert par un vernis automobile.

Ces travaux de thèse ont été divisés en trois parties. La première est relative à l'optimisation des matériaux en utilisant des architectures conventionnelles (sur verre recouvert d'ITO). Puis, l'application visée nécessitant une illumination par l'électrode supérieure, des électrodes semi-transparentes supérieures ont été développées et déposées à la fois par impression jet d'encre dans le chapitre III ou par évaporation thermique dans le chapitre IV.

Optimisation des dispositifs sur des substrats Verre/ITO

Les cellules solaires organiques ont été réalisées sur des substrats verre/ITO afin d'optimiser les matériaux et les architectures des dispositifs afin de les rendre compatible avec l'utilisation d'un substrat PET flexible. En effet, les températures de recuit sont alors limitées à 100-120 °C. L'architecture inverse a été privilégiée puisqu'elle est plus stable que l'architecture directe. Deux couples donneur:accepteur différents ont été utilisés en tant que couche photoabsorbante à savoir le PCDTBT:PC₇₁BM et le PTB7-Th:PC₇₁BM .

Le premier couple, le PCDTBT:PC₇₁BM, a nécessité beaucoup d'optimisation puisqu'il a été intégré dans une structure entièrement déposée par voie liquide. La couche de transport d'électrons, le TiO_x recuit à 140 °C, a été remplacé par une bicouche PEDOT:PSS/PEIE recuit à 100 °C. Le PEDOT:PSS, qui est un transporteur de trous, a été utilisé en tant que couche de planarisation. En effet, les cellules solaires uniquement réalisées avec du PEIE à la place du TiO_x présentaient de faibles performances et de nombreux court-circuits ont été observés. Le PEIE a permis de réduire le travail de sortie de l'ITO. Ce dernier est identique pour les empilements ITO/PEDOT:PSS/PEIE et ITO/TiO_x. Ainsi, après optimisation de la concentration du PEIE dans l'isopropanol, les cellules solaires organiques de référence ont des rendements proches, de l'ordre de 5 %. Puis, la couche de transport de trous, le MoO₃, évaporée thermiquement a été substituée par du PEDOT:PSS HTL commercial spécialement formulé pour être déposé par spin-coating sur les couches actives. Les rendements obtenus sont inférieurs aux cellules de référence mais cette architecture a toutefois été utilisée puisque par la suite l'électrode supérieure choisie est le PEDOT:PSS. Puis, afin de diminuer au maximum le nombre de couches déposées, le PEIE et la couche active ont été déposées simultanément par spin-coating. L'optimisation de la concentration en PEIE et de l'épaisseur de la couche active

ont permis d'obtenir des cellules solaires avec des rendements similaires avec une électrode supérieure MoO₃/Ag aux cellules de référence. Nous avons émis l'hypothèse qu'une ségrégation de phase spontanée s'effectue avec le PEIE adsorbé à la surface du PEDOT:PSS et le PCDTBT:PC₇₁BM à l'interface avec l'air. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être vérifiée expérimentalement (par AFM et XPS). Enfin, le MoO₃ a de nouveau été remplacé par du PEDOT:PSS HTL en déposant simultanément le PEIE et la couche active. Mais malheureusement, les rendements obtenus sont très faibles (0,3 %) ce qui ne rend pas utilisable cette architecture. Par conséquent, le PEIE et la couche active ont été déposés séparément dans la suite des travaux.

Pour le couple PTB-7:PC₇₁BM, la couche de transport d'électrons préalablement utilisée au laboratoire était l'oxyde de zinc sous forme sol-gel nécessitant un recuit à 180 °C. Il a donc été remplacé par de l'oxyde zinc sous forme de nanoparticules qui est recuit à 80 °C. Les cellules solaires organiques de référence ont montré des performances similaires de 6,7 %. La couche de transport de trous, l'oxyde de molybdène évaporé, n'a pas été optimisé puisque cette couche active a ensuite été intégrée dans une structure avec une électrode supérieure tricouche évaporée thermiquement.

Optimisation des cellules solaires organiques avec des électrodes en PEDOT:PSS

Les travaux se sont ensuite portés sur le développement des électrodes. L'ITO habituellement utilisée en tant qu'électrode inférieure transparente doit être substitué puisqu'il est cassant sur les substrats flexibles. De nombreuses alternatives sont présentées dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse, le PEDOT:PSS a été choisi puisqu'il est déposable par impression jet d'encre. Des électrodes inférieures avec une résistance carrée de 40 Ω/□ pour une transmittance de 65 % à 550 nm ont été développées. Elles ont été intégrées dans des cellules solaires organiques selon la structure Verre/PEDOT:PSS/PEIE/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag. Les rendements photovoltaïques obtenus sont de l'ordre de 2,5 %. Le remplacement du MoO₃ par le PEDOT:PSS HTL a nécessité de nombreuses optimisations et notamment la réticulation de l'électrode inférieure de PEDOT:PSS afin d'éviter sa migration lors des recuits des autres matériaux. Ainsi, du GOPS a été ajouté au PEDOT:PSS pour le réticuler. Une température de 100 °C s'est avérée suffisante pour la réticulation et a permis son utilisation sur des substrats en PET. L'ajout de GOPS à une concentration de 0,25 wt % permet de réticuler le PEDOT:PSS. Le mécanisme de réticulation du PEDOT:PSS en présence de GOPS a été proposé suite aux analyses AFM et XPS. Les rendements photovoltaïques des cellules solaires organiques ne sont pas affectés par l'ajout du GOPS. Ensuite, des dispositifs entièrement déposés par voie liquide avec deux électrodes en PEDOT:PSS ont été réalisés sur du verre. L'électrode supérieure en PEDOT:PSS déposée par impression jet d'encre a été optimisée et des cellules solaires organiques avec des rendements de 0,6 % ont été obtenues. Enfin, le substrat de verre a été substitué par un substrat flexible en PET. Les performances des cellules solaires organiques semi-transparentes avec les deux électrodes en PEDOT:PSS étant faibles, notamment à cause de la densité de courant de court-circuit, un substrat en PET chromé a été utilisé. Son utilisation a permis d'augmenter le J_{SC} puisqu'une partie du rayonnement incident est réfléchi

par le substrat métallique. Des modélisations ont permis d'affirmer que le gain de courant provient de la réflexion sur le PET chromé. Les performances photovoltaïques sont alors de 1,3 % contre 0,6 % sur un substrat transparent. Enfin, des cellules avec une surface active de 1 cm² contre 0,1 cm² ont été réalisées. Afin d'augmenter la conductivité de l'électrode de PEDOT:PSS, des lignes d'argent ont été déposées par impression jet d'encre. Néanmoins, une seule cellule avec ce type d'architecture s'est avérée fonctionnelle malgré de nombreuses tentatives. Les autres cellules étant court-circuitées. Cette structure a donc été abandonnée et une nouvelle structure avec des électrodes évaporées thermiquement a été développée.

Optimisation des cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat flexible sur une électrode d'argent

Des cellules solaires avec deux électrodes évaporées thermiquement ont été développées sur des substrats en PET flexible. L'électrode inférieure opaque est en argent et l'électrode supérieure semi-transparente est une tricouche MoO₃/Ag/MoO₃. Cette dernière possède une résistance carrée de 10 Ω/□ pour une transmittance de 69 % à 700 nm (maximum d'absorption du film de PTB7-Th:PC₇₁BM). Des cellules solaires sur des substrats de verre ont montré des performances photovoltaïques de 3,3 %. La substitution du verre par le PET s'est avérée difficile à cause de la rugosité des substrats fournis par Bollig und Kemper. Ainsi, l'addition d'une couche de planarisation polymère, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active et l'ajout d'une couche de PEIE sur le ZnO ont été nécessaires pour que les cellules soient fonctionnelles. Les cellules solaires sur le PMMA se sont révélées être les plus performantes avec des rendements photovoltaïques de 3,5 %. Enfin, des modules photovoltaïques avec 8 cellules de 10 mm² connectées en série ont été réalisés. Ceux-ci ont permis d'alimenter et de faire briller une LED blanche.

Perspectives

Les modules développés dans cette thèse selon l'architecture PET/PMMA/Ag/ZnO/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM ont permis d'alimenter une LED, ce qui est un résultat prometteur. Ils doivent maintenant être intégrés dans un système de peinture automobile. Pour cela, un système d'encapsulation efficace doit être développé pour que les modules puissent ensuite être collés sur la carrosserie et recouvert par un vernis automobile.

De nombreuses améliorations doivent toutefois être apportées à ces modules pour envisager une industrialisation. Tout d'abord, tous les matériaux doivent être déposables par des techniques de dépôt en voie liquide. L'électrode inférieure d'argent évaporée thermiquement peut être remplacée par une électrode d'argent déposée par impression jet d'encre. Il est envisageable de déposer le ZnO, le PEIE et la couche active par slot-die coating. Le MoO₃ peut être déposé en voie liquide à partir de solution de sol-gel ou de nanoparticules. Néanmoins, sa forte toxicité ne permet pas de l'utiliser dans un procédé industriel. On pourra alors privilégier, par exemple, l'utilisation d'oxyde de tungstène (WO₃) déposable en voie liquide à partir d'une solution sol-gel ne nécessitant aucun recuit. La couche d'argent supérieure peut être remplacée par des nanofils d'argent ayant déjà fait leur preuve en tant qu'électrode supérieure transparente et déposable par spray ou Doctor Blade.

Enfin, de nouveaux matériaux donneur et accepteurs voient le jour et présentent des performances encourageantes avec une couche active supérieure à 250 nm. Il serait par exemple judicieux d'utiliser le PPDT2FBT en tant que matériau donneur qui a montré des très bonnes performances avec une couche active de 300 nm et une mobilité qui ne décroît pas à 800 nm²³⁹. Toutes ces améliorations devraient permettre d'obtenir des modules avec des performances encourageantes et industrialisables.

Annexes

Annexe A : Techniques expérimentales

○ Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

L'appareil utilisé est de la marque agilent. L'éluant utilisé pour l'analyse par SEC du PCDTBT et du PTB7-Th est le trichlorobenzène à 90°C. Le polymère est préalablement dissous dans du trichlorobenzène à 90°C avant analyse. Les chromatogrammes du PCDTBT (lot 2) et du PTB7-Th sont présentés sur la Figure 1 et la Figure 2 .

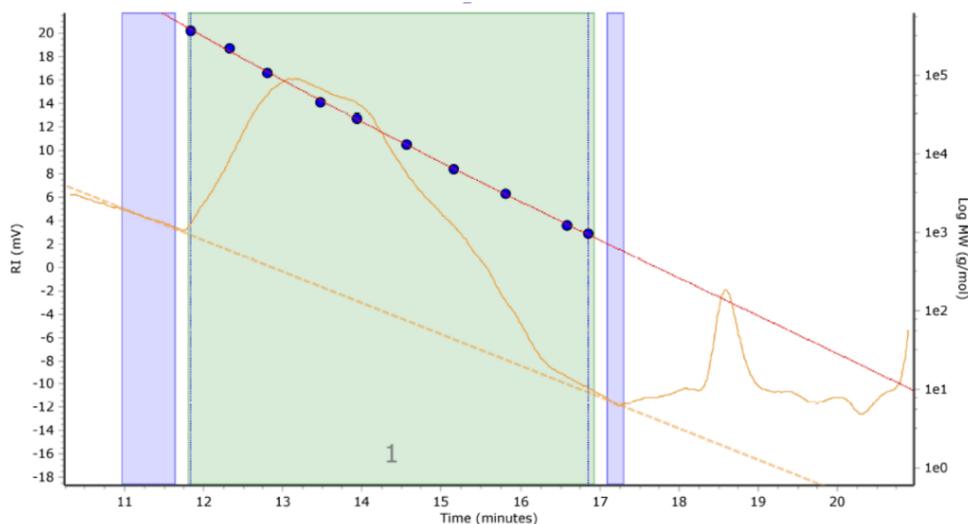


Figure 1. Chromatogramme du PCDTBT réalisé par chromatographie d'exclusion stérique dans du trichlorobenzène à 90 °C

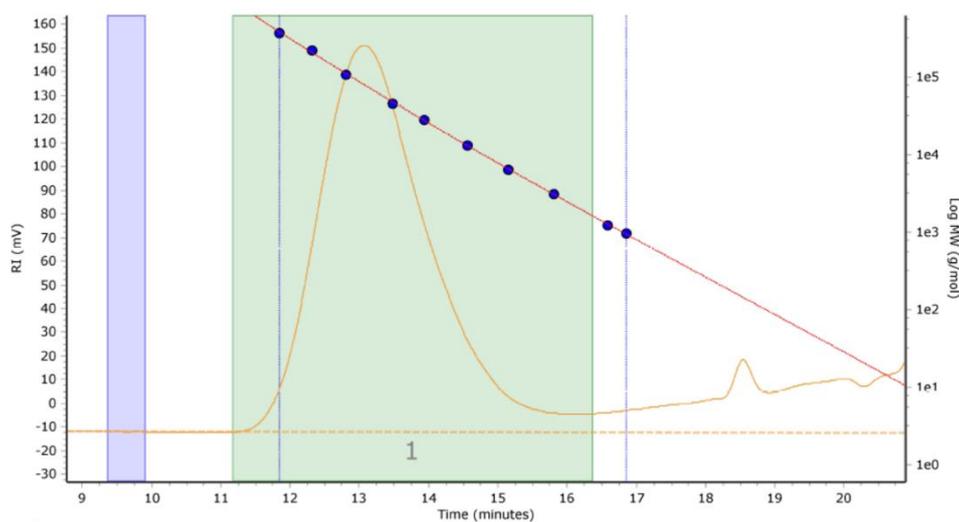


Figure 2. Chromatogramme du PTB7-Th réalisé par chromatographie d'exclusion stérique dans du trichlorobenzène à 90 °C

- Kelvin-Probe

Les travaux de sortie des électrodes ont été mesurés par sonde de Kelvin-Probe à l'air. Cette technique ne permet pas de mesurer directement le travail de sortie des matériaux. Il est déterminé par la différence de potentiel entre deux surfaces. Lorsque l'on relie deux surfaces proches, constituées de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, par un contact électrique, les électrons migrent du matériau ayant le travail de sortie le plus faible qui se charge positivement vers celui ayant le plus élevé qui se charge négativement. Un champ électrique se crée alors entre les deux matériaux et leurs niveaux de Fermi s'alignent. Un contre-potential doit alors être appliqué afin d'arrêter le transfert d'électrons entre les deux matériaux. C'est ce contre-potential qui va permettre de déterminer le travail de sortie par rapport à un matériau de référence.

En pratique, le montage est réalisé dans une cage de Faraday pour limiter les perturbations électromagnétiques extérieures. Une sonde composée d'une électrode d'or est approchée du matériau dont on souhaite mesurer le travail de sortie. Cette sonde vibre à une certaine fréquence induisant un courant alternatif. Un contre-potential est alors appliqué jusqu'à ce que le courant soit nul. La valeur du contre-potential appliquée correspond alors à la différence de travail de sortie entre le matériau inconnu et le matériau de référence. Dans notre cas, l'appareil est calibré avec du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Le travail de sortie du matériau inconnu correspond alors à la somme du travail de sortie du HOPG et du contre-potential appliqué lors de la mesure.

- Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

La mesure XPS consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X ayant une énergie définie. Des photoélectrons sont alors émis et leur énergie est mesurée. Chaque niveau d'énergie mesuré correspond à un atome. Il est alors possible de connaître la composition atomique de la surface de l'échantillon mesuré.

L'appareil utilisé pour les analyses XPS est le ThermoFischer Scientific K-Alpha. L'analyse est effectuée avec une source monochromatique Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Le spot a un diamètre de 400 μm . Le spectre complet (0-1150 eV) est obtenu avec une énergie passante constante de 200 eV. Les signaux haute-résolution des niveaux de cœur et de valence maximum sont obtenus à partir d'un spectre haute-résolution réalisé avec une énergie constante de 40 eV. Les spectres obtenus sont analysés avec le logiciel AVANTAGE.

- Simulateur solaire

Les courbes J-V des cellules solaires sont mesurées à l'aide du simulateur solaire K.H.S SolarCellTest-575 avec une source HMI ayant un spectre proche du spectre AM 1.5 G. Il est calibré à 100 mW/cm² à l'aide du radiomètre IL1400BL. La mesure des courbes est réalisée à l'aide d'une pince, prenant les contacts sur les électrodes, reliée à un Keithley 2400 SourceMeter. Celui-ci est contrôlé par une interface Labview qui impose une rampe de tension et mesure le courant associé.

Annexe B : Résultats complémentaires du chapitre IV

Dans le chapitre IV, les cellules solaires de type Verre/Ag/ZnO Np/PTB7-Th:PC₇₁BM (130 nm)/MoO₃/Ag/MoO₃ ont été optimisées en vue du remplacement du verre par un substrat PET adhésif.

○ Optimisation de l'épaisseur de la couche active de PTB7-Th:PC₇₁BM

Afin d'éviter des court-circuits dus à la rugosité de l'électrode d'argent, l'épaisseur de la couche active est augmentée. La concentration massique totale de la couche active est augmentée de 35 à 45 mg/mL avec un ratio donneur:accepteur de 1:1,5. Le dépôt est effectué par spin-coating à différentes vitesses afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances photovoltaïques. Les cellules sont réalisées sur les substrats de verre et sur les substrats PET adhésif.

Les performances des cellules solaires organiques sont présentées sur la Figure 3.

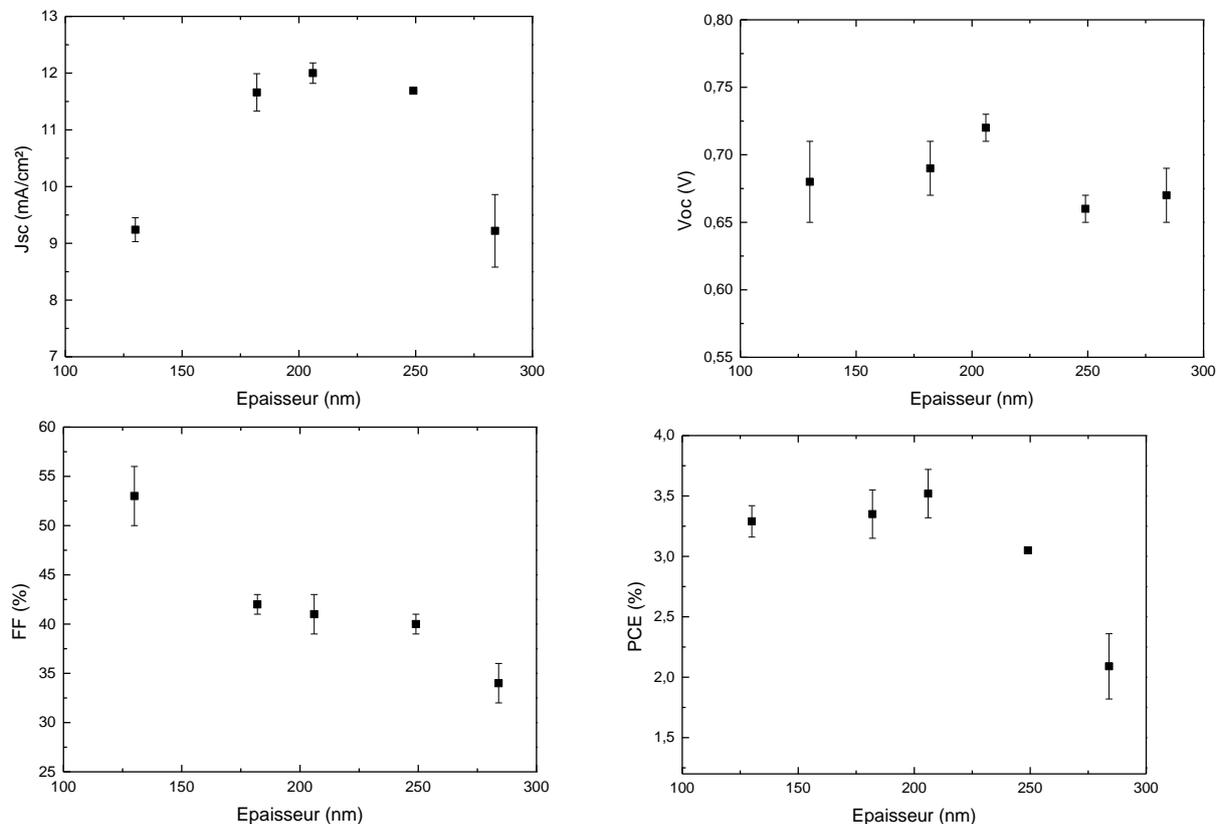


Figure 3. Performances photovoltaïques des cellules solaires Verre/Ag/ZnO/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃

Le courant de court-circuit croît avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 250 nm puis décroît pour une épaisseur de 285 nm. En effet, l'absorption de la couche active augmente avec son épaisseur (Figure 4). Néanmoins, lorsque la couche active est très épaisse, la mobilité des charges n'est plus suffisante et le J_{SC} diminue. Le V_{OC} ne varie pas avec l'épaisseur de la couche active. Le facteur de forme diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Les rendements de conversion sont proches et compris entre 3 et 3,5 % pour des épaisseurs comprises entre 130 nm et 250 nm. Puis à une épaisseur de 285 nm, les performances

diminuent à 2,1%. Il a donc été choisi de travailler à une épaisseur de couche active de 250 nm afin que la rugosité du substrat ait le moins d'influence possible.

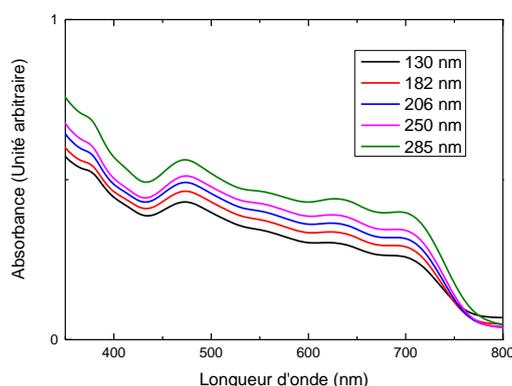


Figure 4. Spectres d'absorption UV-visible des films de PTB7-Th:PC₇₁BM en fonction de l'épaisseur sur verre

○ Optimisation de la couche de transport d'électrons

Afin d'augmenter encore légèrement l'épaisseur comprise entre les deux électrodes, une fine couche de PEIE (5-10 nm) est ajoutée entre le ZnO et la couche active¹⁷⁷. La formulation du PEIE est identique à celle utilisée dans le chapitre II. La structure des cellules solaires est Verre/Ag/ZnO Np/PEIE/PTB7-Th:PC₇₁BM (250 nm)/MoO₃/Ag/MoO₃. L'influence de la concentration en PEIE sur les performances photovoltaïques a été étudiée (Tableau 1).

Tableau 1. Performances photovoltaïques des cellules solaires Verre/Ag/CTE/PTB7-Th :PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃

CTE	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
ZnO	11,69 ± 0,01	0,66 ± 0,01	40 ± 1	3,05 ± 0,02
ZnO + 0,025 wt % PEIE	10,34 ± 0,25	0,73 ± 0,02	40 ± 1	3,02 ± 0,02
ZnO + 0,05 wt % PEIE	11,44 ± 0,2	0,7 ± 0,03	38 ± 1	3,02 ± 0,24

Les performances des cellules sur verre atteignent 3 % et sont similaires quelles que soient l'architecture et la concentration en PEIE. Les paramètres photovoltaïques n'évoluent pas de manière significative. Toutefois, il a été choisi d'utiliser du ZnO et du PEIE à une concentration de 0,05 wt % dans l'isopropanol dans la suite des travaux. En effet, plus l'épaisseur entre les deux électrodes sera importante, moins les court-circuits devraient être nombreux. De plus, les courants de fuite seront moins importants s'il n'y a pas de contact entre l'électrode inférieure et la couche active.

Références bibliographiques

1. *Situation mondiale de l'énergie. Association Française pour l'hydrogène et les piles à combustible* (2015).
2. <https://www.asca.com/secteurs-applications-film-solaire/chargeur-sac-solaire/>.
3. Chaar, L. El, Lamont, L. A. & Zein, N. El. Review of photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 2165–2175 (2011).
4. Haase, F. *et al.* Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1 % - efficient POLO-IBC solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **186**, 184–193 (2018).
5. Schindler, F. *et al.* Towards the efficiency limits of multicrystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **185**, 198–204 (2018).
6. Fraunhofer Institute for Solar Energy and Systems. *Photovoltaic reports.* (2018).
7. Miles, R. W., Zoppi, G. & Forbes, I. Inorganic photovoltaic cells. *Mater. Today* **10**, 20–27 (2007).
8. Sai, H., Matsui, T. & Matsubara, K. Stabilized 14,0% efficient triple-junction thin-film silicon solar cell. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 1–6 (2016).
9. <https://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/>.
10. http://www.solar-frontier.com/eng/news/2017/1220_press.html.
11. Green, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables. *Prog. photovoltaics* **26**, 3–12 (2018).
12. Yuan, J. *et al.* Single-Junction Organic Solar Cell with over 15 % Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule* **3**, 1–12 (2019).
13. Meng, L. *et al.* Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science (80-.)*. **361**, 1094–1098 (2018).
14. Zhao, D. *et al.* Four-terminal all-perovskite tandem solar cells achieving power conversion efficiencies exceeding 23%. *ACS Energy Lett.* **3**, 305–306 (2018).
15. Pochettino, A. & Trabacchi, G. . Sul modo di compartarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti. *Acad. Licei. Rend* **15**, 335–346 (1906).
16. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
17. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *J. Chem. Phys.* **29**, 950 (1958).
18. Weinberger, B. R., Akhtar, M. & Gau, S. C. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synth. Met.* **4**, 187–197 (1982).
19. Chamberlain, G. A. Organic solar cells: a review. *Sol. cells* **8**, 47–83 (1983).
20. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett* **48**, 183 (1986).
21. Tang, C. W. & Rochester, N. . Multilayer organic photovoltaic elements. *Eastman Kodak Company, US Patent n° 4164431* (1979).

22. Sariciftci, N. S. *et al.* Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions : Diodes , photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett* **62**, 585 (1993).
23. Hummelen, J. C. *et al.* Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem* **60**, 532–538 (1995).
24. Yu, G., Pakbaz, K. & Heeger, A. J. Semiconducting polymer diodes : Large size , low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Appl. Phys. Lett* **62**, 3422 (1994).
25. Xu, C. *et al.* Realizing 11 . 3 % efficiency in PffBT4T-2OD fullerene organic solar cells via superior charge extraction at interfaces. *Appl. Phys. A* **124**, 1–11 (2018).
26. Kapnopoulos, C., Mekeridis, E. D. & Tzounis, L. Fully gravure printed organic photovoltaic modules : A straightforward process with a high potential for large scale production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **144**, 724–731 (2016).
27. Mori, S. *et al.* Organic photovoltaic module development with inverted device structure. *Mater. Res. Soc.* **1737**, (2015).
28. Riordan, C. & Hulstrom, R. What is an air mass 1.5 spectrum? *IEEE Conf. Photovolt. Spec.* 1085–1088 (1990).
29. Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells : An overview. *Mater. Res. Soc.* **19**, 1924–1945 (2004).
30. Nunzi, J. Organic photovoltaic materials and devices. *C.R. Phys.* **3**, 523–542 (2002).
31. Frenkel, J. On the transformation of light into heat in solids. *Phys. Rev.* **37**, 17–44 (1931).
32. Destruel, P. & Seguy, I. Les cellules photovoltaïques organiques. *Tech. l'ingénieur* **25**, 1–11 (2004).
33. Scheblykin, I. G., Yartsev, A., Pullerits, T., Gulbinas, V. & Sundstrom, V. Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **111**, 6303–6321 (2007).
34. Shaw, B. P. E., Ruseckas, A. & Samuel, I. D. W. Exciton Diffusion Measurements in Poly (3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* **20**, 3516–3520 (2008).
35. Coropceanu, V. *et al.* Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev* **107**, 926–952 (2007).
36. Houston, J. E., Richeter, S., Clément, S. & Evans, R. C. Molecular design of interfacial layers based on conjugated polythiophenes for polymer and hybrid solar cells. *Soc. Chem. Ind.* **66**, 1333–1348 (2017).
37. Park, J. H., Lee, T., Chin, B., Wang, D. H. & Park, O. O. Roles of Interlayers in Efficient Organic Photovoltaic Devices. *Macromol. Journals* **31**, 2095–2108 (2010).
38. Qi, B. & Wang, J. Fill factor in organic solar cells. *Phys.Chem.* **15**, 8972–8982 (2013).
39. Cheng, P. & Zhan, X. Stability of organic solar cells : challenges and strategies. *Chel. Soc. Rev* **45**, 2544–2582 (2016).
40. Jørgensen, M. *et al.* Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 580–612 (2012).

41. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
42. Norrman, K. & Larsen, N. B. Studies of spin-coated polymer films. *R. Soc. Chem.* **101**, 174–201 (2005).
43. Li, G. *et al.* High-efficiency solution processable self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* **4**, 864–868 (2005).
44. Ma, B. W., Yang, C., Gong, X., Lee, K. & Heeger, A. J. Thermally Stable , Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617–1622 (2005).
45. Schilinsky, B. P., Waldauf, C. & Brabec, C. J. Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1669–1672 (2006).
46. Mackenzie, F. W. Silk Screen Printing. *Lit. Philos. Soc.* 196–201 (1938).
47. Khan, S., Lorenzelli, L., Dahiya, R. S. & Member, S. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates : A Review. *IEEE Sens. J.* **15**, 3164–3185 (2015).
48. Sondergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. T. & Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* **15**, 36–49 (2012).
49. Krebs, F. C. *et al.* A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 422–441 (2009).
50. Zhang, B., Chae, H. & Cho, S. M. Screen-Printed Polymer:Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Japanese J. Applied Phys.* **48**, 1–3 (2009).
51. Hong, S., Lee, J., Kang, H. & Lee, K. Slot-die coating parameters of the low-viscosity bulk-heterojunction materials used for polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **112**, 27–35 (2013).
52. Burgués-Ceballos, I. *et al.* High-Performing Polycarbazole Derivatives for Efficient Solution-Processing of Organic Solar Cells in Air. *ChemSusChem* **8**, 4209–4215 (2015).
53. Kutsarov, D. I. *et al.* Fabrication of air-stable , large-area , PCDTBT : PC 70 BM polymer solar cell modules using a custom built slot-die coater. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161**, 388–396 (2017).
54. Poozesh, S., Akafuah, N. & Saito, K. Effects of automotive paint spray technology on the paint transfer efficiency – a review. *J. Automob. Eng.* 1–20 (2017).
55. Pasquarelli, R. M., Ginley, D. S. & O’Hayre, R. Solution processing of transparent conductors : from flask to film. *Chem Soc Rev* **40**, 5406–5441 (2011).
56. Wang, T. *et al.* Fabricating high performance, donor-acceptor copolymer solar cells by spray-coating in air. *Adv. Energy Mater.* **3**, 505–512 (2013).
57. Blayo, A. Formulation des encres pour l’impression. *Tech. l’ingénieur* **33**, 0–18 (2007).
58. Jung, S. *et al.* All-inkjet-printed, all-air-processed solar cells. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–9 (2014).

59. [Http://news.hybridlife.org/toyota-devoile-toit-panneau-solaire-de-prius-4-rechargeable](http://news.hybridlife.org/toyota-devoile-toit-panneau-solaire-de-prius-4-rechargeable).
60. <https://www.automobile-propre.com/voitures/karma-revero/>. No Title.
61. <https://gaiasolar.en.made-in-china.com/product/FKImGrfHVzpR/China-China-Electric-Vehicle-with-Solar-Panel.html>.
62. [Http://www.hnwmachinery.com/products_xx.asp?msg=1732](http://www.hnwmachinery.com/products_xx.asp?msg=1732).
63. <https://fr.motor1.com/news/149158/skoda-element-photos-infos/>.
64. <https://www.automobile-propre.com/voitures/sono-sion/>.
65. https://www.lepoint.fr/automobile/innovations/ford-c-max-solar-energi-la-premiere-vraie-voiture-solaire-03-01-2014-1776499_652.php.
66. <https://www.autoplus.fr/actualite/Lightyear-Voiture-electrique-Energie-solaire-Batterie-Panneaux-photovoltaique-1518236.html>.
67. https://www.levif.be/actualite/auto/hanergy-solar-r-le-soleil-pour-seul-moteur/article-belga-578155.html?cookie_check=1549386644.
68. <https://www.automobile-propre.com/breves/dethleffs-camping-electro-solaire/>.
69. <https://corporate.renault-trucks.com/fr/les-communiques/optifuel-lab-2-l-excellence-energetique-de-renault-trucks.html> .
70. <https://www.automobile-propre.com/hyundai-kia-veulent-integrer-panneaux-solaires-voitures/>.
71. <https://www.edfenr.com/actualites/audi-equipe-voitures-electriques-solaires/>.
72. <https://www.automobile-propre.com/tesla-model-3-toit-solaire-option/>.
73. Valdes, L. . Resistivity measurements on germanium for transistors. *Proc. IRE* **42**, 420–427 (1954).
74. Smits, F. . Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **37**, 711–718 (1958).
75. Haacke, G. New figure of merit for transparent conductors. *J. Appl. Phys.* **47**, 4086–4089 (1976).
76. Glover, R. E. & Tinkham, M. Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40 kTc. *Phys. Rev.* **108**, 243–256 (1957).
77. Basov, D. N. & Timusk, T. Electrodynamics of high- T c superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 721–779 (2005).
78. Lee, J. *et al.* Improved electrochromic device performance from silver grid on flexible transparent conducting electrode prepared by electrohydrodynamic jet printing. *J. Mater. Chem. C* **5**, 12800–12806 (2017).
79. Fraser, D. B. & Cook, H. D. Highly Conductive , Transparent Films of Sputtered InSnO. *J. Electrochem. Soc. Solid-state Sci. Technol.* **119**, 1368–1374 (1972).
80. Clark, M. G. Energy-efficient display technology. *Electron. Power* **43**–46 (1984).

81. Dubow, J. ., Burk, D. E. & Sites, J. R. Solar cells of indium tin oxide on silicon. *Int. electron devices Meet.* 230–232 (1975).
82. Cameron, A. G. W. Abundances of the elements in the solar system. *Space Sci. Rev.* **15**, 121–146 (1970).
83. Lokanc, M., Eggert, R. & Redlinger, M. The Availability of Indium : The Present , Medium Term , and Long Term. *Natl. Renew. Energy Lab. Tech. Monit.* 1–79 (2015).
84. USGS. *Mineral Commodity Summaries 2018.* (2018).
85. Emmott, C. J. M., Urbina, A. & Nelson, J. Environmental and economic assessment of ITO-free electrodes for organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **97**, 14–21 (2012).
86. Manavizadeh, N., Akbari, F., Asl-soleimani, E. & Raissi, F. Influence of substrates on the structural and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application. *Thin Solid Films* **517**, 2324–2327 (2009).
87. Delahoy, A. E. & Guo, S. *Transparent conduction oxides for photovoltaics.* (2011).
88. Du, J. *et al.* Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature. *Appl. Phys. A* **117**, 815–822 (2014).
89. Guillén, C. & Herrero, J. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates. *Thin Solid Films* **480–481**, 129–132 (2005).
90. Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H. & Paine, D. C. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bull.* **32**, 242–247 (2007).
91. Chen, Z., Cotterell, B. & Wang, W. The fracture of brittle thin films on compliant substrates in flexible displays. *Enginnering Fract. Mech.* **69**, 597–603 (2002).
92. Sharma, S., Shriwastava, S., Kumar, S., Bhatt, K. & Tripathi, C. C. Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices. *Opto-Electronics Rev.* **26**, 223–235 (2018).
93. Hagfeldt, A. *et al.* Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell . A 7 % efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Sol. Energy* **31**, 481–488 (1994).
94. Zhao, J. *et al.* Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes. *Synth. Met.* **114**, 251–254 (2000).
95. Das, R. & Sekhar, H. Merits and Demerits of Transparent Conducting Magnetron Sputtered ZnO : Al , ITO and SnO₂:F Thin Films for Solar Cell Applications. *J. Inst. Eng. Ser. D* (2016).
96. Valkonen, E., Karlsson, B. & Ribbing, C.-G. Solar optical properties of thin films of Cu, Ag, Au, Cr, Fe, Co, Ni and Al. *Sol. Energy* **32**, 211–222 (1984).
97. Yambem, S. D., Liao, K. & Curran, S. A. Flexible Ag electrode for use in organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3060–3064 (2011).
98. Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1529–1598 (2007).

99. Lee, Y., Jin, W., Cho, K. Y., Kang, J. & Kim, J. Thermal pressing of a metal-grid transparent electronic devices. *J. Mater. Chem. C* **4**, 7577–7583 (2016).
100. Ning, H. *et al.* Direct patterning of silver electrodes with 2.4 μm channel length by piezoelectric inkjet printing. *J. Colloid Interface Sci.* **487**, 68–72 (2017).
101. Eggenhuisen, T. M. *et al.* High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *J. Mater. Chem. A* **3**, 7255–7262 (2015).
102. Van Franeker, J. J. *et al.* All-solution-processed organic solar cells with conventional architecture. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 267–272 (2013).
103. Kulkarni, G. U., Kiruthika, S., Gupta, R. & Rao, K. D. M. Towards low cost materials and methods for transparent electrodes. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **8**, 60–68 (2015).
104. De, S. *et al.* Silver nanowire networks as flexible , transparent, conducting films : extremely hygh DC to optical conductivity ratios. *ACS Nano* **3**, 1767–1774 (2009).
105. Guo, F. *et al.* Fully solution-processing route toward highly transparent polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 18251–18257 (2014).
106. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nat. Publ. Gr.* **363**, 603–605 (1993).
107. Iijima, S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nat. Publ. Gr.* **354**, 56–58 (1991).
108. He, L. & Tjong, S. C. Nanostructured transparent conductive films : Fabrication , characterization and applications. *Mater. Sci. Eng. R* **109**, 1–101 (2016).
109. Saran, N. *et al.* Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates. *JACS Commun.* **126**, 4462–4463 (2004).
110. Hecht, D. S. *et al.* High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid. *Nanotechnology* **22**, 1–5 (2011).
111. Williams, Q. L. *et al.* Boron-doped carbon nanotube coating for transparent , conducting , flexible photonic devices. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 1–3 (2007).
112. Ebbesen, T. . & Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**, 220–222 (1992).
113. Cheung, C. L., Kurtz, A., Park, H. & Lieber, C. M. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *Am. Chem. Soc.* **106**, 2429–2433 (2002).
114. Contreras, M. A. *et al.* Replacement of Transparent Conductive Oxides by Single-Wall Carbon Nanotubes in Cu (In ,Ga) Se₂ -Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett. C* **111**, 14045–14048 (2007).
115. Zhang, M. *et al.* Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science (80-.)*. **309**, 1215–1220 (2005).
116. Rowell, M. W., Topinka, M. A. & McGehee, M. D. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–3 (2006).
117. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *PNAS* **102**, 10451–10453 (2005).

118. Petridis, C. *et al.* Solution processed reduced graphene oxide electrodes for organic photovoltaics. *Nanoscale Horizons* **1**, 375–382 (2016).
119. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotechnol.* 1–6 (2010).
120. Guillén, C. & Herrero, J. TCO / metal / TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films* **520**, 1–17 (2011).
121. Yang, J.-D. *et al.* Ag Interlayered Transparent Conducting Electrode for Photovoltaic Cells. *Japanese J. Applied Phys.* **51**, 1–5 (2012).
122. Li, F. *et al.* Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/ WO₃ as highly transparent anodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 877–880 (2011).
123. Abachi, T. *et al.* Highly flexible, conductive and transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer electrode for organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **545**, 438–444 (2013).
124. Cattin, L. *et al.* Investigation of low resistance transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer and application as anode in organic solar cells. *Thin Solid Films* **518**, 4560–4563 (2010).
125. Chalh, M., Vedraïne, S., Lucas, B. & Ratier, B. Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **152**, 34–41 (2016).
126. Bou, A. *et al.* Optical role of the thin metal layer in a TiO_x/Ag/TiO_x transparent and conductive electrode for organic solar cells. *RSC Adv.* **9**, 108034–108044 (2016).
127. Mohamed, S. H. Effects of Ag layer and ZnO top layer thicknesses on the physical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayer system. *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2378–2384 (2008).
128. Sahu, D. R. & Huang, J. The properties of ZnO/Cu/ZnO multilayer films before and after annealing in the different atmosphere. *Thin Solid Films* **516**, 208–211 (2007).
129. Song, S. *et al.* Effect of Cu layer thickness on the structural , optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films. *Vacuum* **85**, 39–44 (2010).
130. Dimopoulos, T., Radnoczi, G. Z., Pécz, B. & Brückl, H. Characterization of ZnO:Al/Au/ZnO:Al trilayers for high performance transparent conducting electrodes. *Thin Solid Films* **519**, 1470–1474 (2010).
131. Bingel, A. *et al.* AZO/Ag/AZO transparent conductive films : correlation between the structural , electrical , and optical properties and development of an optical model. *Opt. Mater. Express* **6**, 43–53 (2016).
132. Kim, J. H., Kim, D. H. & Seong, T. Y. Realization of highly transparent and low resistance TiO₂/Ag/TiO₂ conducting electrode for optoelectronic devices. *Ceram. Int.* **41**, 3064–3068 (2015).
133. Yang, J.-D. *et al.* Organic photovoltaic cells fabricated on a SnO_x/Ag/SnO_x multilayer transparent conducting electrode. *Thin Solid Films* **520**, 6215–6220 (2012).
134. Cattin, L., Bernède, J. C. & Morsli, M. Toward indium-free optoelectronic devices: Dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells. *Phys. Status Solidi* **6**, 1047–1061 (2013).

135. Jeon, K., Youn, H., Kim, S., Shin, S. & Yang, M. Fabrication and characterization of WO₃/Ag/WO₃ multilayer transparent anode with solution-processed WO₃ for polymer light-emitting diodes. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–7 (2012).
136. Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J.C.S. Chem Comm* 578–580 (1977).
137. Lefebvre, M., Qi, Z., Rana, D. & Pickup, P. G. Chemical Synthesis , Characterization , and Electrochemical Studies of Poly(3,4 ethylenedioxythiophene)/Poly (styrene-4-sulfonate) composites. *Chem Mater* **11**, 262–268 (1999).
138. Qi, Z. & Pickup, P. G. High performance conducting polymer supported oxygen reduction catalysts. *Chem Comm* 2299–2300 (1998).
139. Attias, A.-J. Polymères conjugués et électronique organique. *Tech. l'ingénieur* (2017).
140. Lindell, L. *et al.* Transparent , Plastic , Low-Work-Function poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes. *Chem. Mater* **18**, 4246–4252 (2006).
141. Hofmann, A. I. *et al.* An Alternative Anionic Polyelectrolyte for Aqueous PEDOT Dispersions : Toward Printable Transparent Electrodes. *Angew. Commun.* **54**, 8506–8510 (2015).
142. Kirchmeyer, S. & Reuter, K. Scientific importance , properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **15**, 2077–2088 (2005).
143. Jonsson, S. K. M. *et al.* The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT – PSS) films. *Synth. Met.* **139**, 1–10 (2003).
144. Fang, G., Wu, S., Xie, Z., Geng, Y. & Wang, L. Enhanced Performance for Polymer Solar Cells by Using Surfactant-Modified PEDOT:PSS as the Anode Buffer Layer. *Macromol. Journals* **212**, 1846–1851 (2011).
145. Ouyang, L., Musumeci, C., Jafari, M. J., Ederth, T. & Inganas, O. Imaging the phase separation between PEDOT and polyelectrolyte during processing of highly conductive PEDOT:PSS films. *Appl. Mater. interfaces* 1–34 (2015).
146. Sun, Y., Fung, M. K. & Chan, W. K. Optimization of transparent electrode processing conditions for bulk heterojunction solar cells. *J. Photonics Energy* **2**, 1–7 (2015).
147. Yeo, J. S., Yun, J. M., Kim, D. Y., Kim, S. S. & Na, S. I. Successive solvent-treated PEDOT:PSS electrodes for flexible ITO-free organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114**, 104–109 (2013).
148. Kim, Y. H. *et al.* Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076–1081 (2011).
149. Lee, W. *et al.* Acidity-Controlled Conducting Polymer Films for Organic Thermoelectric Devices with Horizontal and Vertical Architectures. *Nat. Sci. reports* **6**, 1–10 (2016).
150. Nardes, A. M. *et al.* Conductivity , work function , and environmental stability of PEDOT : PSS thin films treated with sorbitol. *Org. Electron.* **9**, 727–734 (2008).

151. Roth, B. *et al.* The Critical Choice of PEDOT:PSS Additives for Long Term Stability of Roll-to-Roll Processed OPVs. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–10 (2015).
152. Elmahmoudy, M. *et al.* Tailoring the Electrochemical and Mechanical Properties of PEDOT : PSS Films for Bioelectronics. *Macromol. Mater. Eng.* **302**, 1–8 (2017).
153. Colucci, R. *et al.* Cross-linked PEDOT:PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices. *Synth. Met.* **241**, 47–53 (2018).
154. Kumar, V. & Wang, H. Selection of metal substrates for completely solution-processed inverted organic photovoltaic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113**, 179–185 (2013).
155. An, C. J. *et al.* Surface plasmon assisted high performance top-illuminated polymer solar cells with nanostructured Ag rear electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 2915 (2014).
156. Chang, Y. M. *et al.* Top-illuminated organic solar cells fabricated by vacuum-free and all-solution processes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **109**, 91–96 (2013).
157. Li, F. *et al.* Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/ WO₃ as highly transparent anodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 877–880 (2011).
158. Shen, L., Ruan, S., Guo, W., Meng, F. & Chen, W. Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/V₂O₅ as transparent anodes. *Org. Electron.* **12**, 1223–1226 (2011).
159. Maisch, P. *et al.* Inkjet printed silver nanowire percolation networks as electrodes for highly efficient semitransparent organic solar cells. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **38**, 139–143 (2016).
160. Guo, F. *et al.* ITO-free and fully solution-processed semitransparent organic solar cells with high fill factors. *Adv. Energy Mater.* **3**, 1062–1067 (2013).
161. Krantz, J. *et al.* Printing high performance reflective electrodes for organic solar cells. *Org. Electron.* **17**, 334–339 (2015).
162. Zhou, Y., Cheun, H., Choi, S., Fuentes-hernandez, C. & Kippelen, B. Optimization of a polymer top electrode for inverted semitransparent organic solar cells. *Org. Electron.* **12**, 827–831 (2011).
163. Krantz, J. *et al.* Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT : PCBM-Based Organic Solar Cell Devices. *Adv. Funct. Mater. F* **23**, 1711–1717 (2013).
164. Zhang, Y. *et al.* PCDTBT based solar cells: one year of operation under real-world conditions. *Sci. Rep.* **6**, 1–8 (2016).
165. Blouin, B. N., Michaud, A. & Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly (2 ,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Adv. Mater.* **19**, 2295–2300 (2007).
166. Park, S. H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %. *Nat. Photonics* **3**, 297–303 (2009).
167. Hermerschmidt, F. *et al.* Inkjet printing processing conditions for bulk-heterojunction solar cells using two high-performing conjugated polymer donors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 474–480 (2014).

168. Jung, S., Sou, A., Banger, K., Chow, P. C. Y. & McNeill, C. R. All-Inkjet-Printed , All-Air-Processed Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–9 (2014).
169. Namkoong, G., Kong, J., Samson, M., Hwang, I. & Lee, K. Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC71BM organic solar cells. *Org. Electron.* **14**, 74–79 (2013).
170. Wakim, S. *et al.* Highly efficient organic solar cells based on a poly (2 ,7-carbazole) derivative. *J. Mater. Chem.* **19**, 5351–5358 (2009).
171. Nathan, B. A. *et al.* Flexible Electronics : The Next Ubiquitous Platform. *Proc. IEEE* **100**, 1486–1517 (2012).
172. Huang, F., Wu, H., Wang, D., Yang, W. & Cao, Y. Based on Polyfluorene Novel electroluminescent conjugated polyelectrolytes based on polyfluorene. *Chem. Mater* **16**, 708–716 (2004).
173. Zhou, Y. *et al.* A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science (80-.)*. **336**, 327–332 (2012).
174. Kang, H. *et al.* Self-assembly of interfacial and photoactive layers via one-step solution processing for efficient inverted organic solar cells. *Nanoscale* **5**, 11587–11591 (2013).
175. Zhou, Y., Fuentes-hernandez, C., Shim, J. W., Khan, T. M. & Kippelen, B. High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells. *energy* **5**, 9827–9832 (2012).
176. Lee, T. H. *et al.* Replacing the metal oxide layer with a polymer surface modifier for high-performance inverted polymer solar cells. *RSC Adv.* **4**, 4791–4795 (2014).
177. Courtright, B. A. E. & Jenekhe, S. A. Polyethylenimine Interfacial Layers in Inverted Organic Photovoltaic Devices: Effects of Ethoxylation and Molecular Weight on Efficiency and Temporal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 26167–26175 (2015).
178. Khan, T. M. *et al.* Organic Photovoltaic Cells with Stable Top Metal Electrodes Modified with Polyethylenimine. *Appl. Mater. interfaces* **6**, 6202–6207 (2014).
179. Kielar, M., Dhez, O., Pecastaings, G., Curutchet, A. & Hirsch, L. Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications. *Nat. Publ. Gr.* **6**, 1–11 (2016).
180. Zhang, Y., Chen, L., Hu, X., Zhang, L. & Chen, Y. Low Work-function Poly (3,4 ethylenedioxyethiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells. *Nat. Sci. reports* **5**, 1–12 (2015).
181. Choy, W. C. H. & Zhang, D. Solution-Processed Metal Oxides as Efficient Carrier Transport Layers for Organic Photovoltaics. *Small* **12**, 416–431 (2016).
182. Kim, J. Y. *et al.* New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Adv. Mater.* **18**, 572–576 (2006).
183. Anwar, M. & Hogarth, C. A. Optical Properties of Amorphous Thin Films of Moo3 Deposited by Vacuum Evaporation. *Phys.stat.sol* **109**, 469–478 (1988).

184. Yun, J. *et al.* Low-Driving-Voltage, Long-Lifetime Organic Light-Emitting Diodes with Molybdenum-Oxide (MoO₃)-Doped Hole Transport Layers. *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 1660–1664 (2008).
185. Qiu, B. L. *et al.* Versatile Use of Vertical-Phase-Separation-Induced Bilayer Structures in Organic Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **20**, 1141–1145 (2008).
186. Murat, Y. *et al.* Bright and efficient inverted organic light-emitting diodes with improved solution-processed electron-transport interlayers. *Org. Electron.* **48**, 377–381 (2017).
187. J.Flory, P. *Principles of Polymer Chemistry.* (1953).
188. Yethiraj, A. Entropic and enthalpic surface segregation from blends of branched and linear polymers. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2018–2021 (1995).
189. Mason, R. *et al.* Surface energy and surface composition of end-fluorinated polystyrene. *Adv. Colloid Interface Sci.* **94**, 1–19 (2001).
190. Ra, S., Mah, S., Sulaiman, K. & Iwamoto, M. Layer by layer characterisation of the degradation process in PCDTBT:PC71BM based normal architecture polymer solar cells. **40**, 65–74 (2017).
191. Cho, B. S. *et al.* A Thermally Stable Semiconducting Polymer. *Adv. Mater.* **22**, 1253–1257 (2017).
192. Zhang, S. *et al.* Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure. *Macromolecules* **47**, 4653–4659 (2014).
193. Fu, X. *et al.* Ternary thick active layer for efficient organic solar cells. *J. Mater. Sci.* **53**, 8398–8408 (2018).
194. Liao, S., Jhuo, H., Cheng, Y. & Chen, S. Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance. *Adv. Mater.* **25**, 4766–4771 (2013).
195. Liu, Q., Mantilla-perez, P., Bajo, M. M., Romero-gomez, P. & Martorell, J. UV-Induced Oxygen Removal for Photostable , High-Efficiency PTB7-Th:PC71BM Photovoltaic Cells. *Appl. Mater. Interfaces* **8**, 28750–28756 (2016).
196. Zhang, X. & Basaran, O. A. An experimental study of dynamics of drop formation. *Phys. Fluids* **7**, 1184–1203 (1995).
197. Dong, H., Carr, W. W. & Morris, J. F. An experimental study of drop-on-demand drop. *Phys. Fluids* **18**, 1–17 (2006).
198. Fromm, J. E. Numerical Calculation of the Fluid Dynamics of Drop-on-Demand Jets. *IBM. J. RES. Dev.* **28**, 322–333 (1984).
199. Reis, N. & Derby, B. Inkjet deposition of ceramics suspensions: modelling and experiments of droplet formation. *Mater. Res. Soc.* **625**, 117–122 (2000).
200. Jang, D., Kim, D. & Moon, J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability. *Langmuir* **25**, 2629–2635 (2009).
201. Duineveld, P. C. *et al.* Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *Proc. SPIE* 1–10 (2002).

202. Stow, C. D. & Hadfield, M. G. An Experimental Investigation of Fluid Flow Resulting from the Impact of a Water Drop with an Unyielding Dry Surface. *Proc. R. Soc. Lond. A* **373**, 419–441 (1981).
203. Derby, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials : Fluid Property Requirements , Feature Stability , and Resolution. *Annu. Rev. Mater. Res* **40**, 395–414 (2010).
204. Dimatix, F. Jettable Fluid Formulation Guidelines. (2013).
205. Young, T. An essay on the cohesion of fluids. *Philos. Trans.* **95**, 65–87 (1805).
206. Owens, D. K. & Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
207. Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40–52 (1964).
208. Fowkes, F. M. Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. *J. Adhes.* **4**, 155–159 (1972).
209. Adamson, A. W. & Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces.* **6**, (1997).
210. Janssen, D., Palma, R. De, Verlaak, S., Heremans, P. & Dehaen, W. Static solvent contact angle measurements , surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. **515**, 1433–1438 (2006).
211. Snaith, H. J., Kenrick, H., Chiesa, M. & Friend, R. H. Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'. *Polymer (Guildf)*. **46**, 2573–2578 (2005).
212. Brown, T. M. *et al.* Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly (3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679–1681 (1999).
213. Huang, T., Batra, S., Hu, J. & Miyoshi, T. Chemical cross-linking of conducting poly (3, 4 ethylenedioxythio-phene): poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) using poly(ethylene oxide) (PEO). *Polymer (Guildf)*. **54**, 6455–6462 (2013).
214. Agua, I. *et al.* DVS-Crosslinked PEDOT : PSS Free-Standing and Textile Electrodes toward Wearable Health Monitoring. *Adv. Mater. Technol.* **1700322**, 1–8 (2018).
215. Stavrinidou, E. *et al.* Direct Measurement of Ion Mobility in a Conducting Polymer. *Adv. Mater.* **25**, 4488–4493 (2013).
216. Mantione, D. *et al.* Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone. *Appl. Mater. interfaces* **9**, 18254–18262 (2017).
217. Zhang, S. *et al.* Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Mater.* **3**, 1–8 (2015).
218. Khodagholy, D. *et al.* Highly Conformable Conducting Polymer Electrodes for In Vivo Recordings. *Adv. Healthc. Mater.* **23**, 268–272 (2011).
219. Rivnay, J. *et al.* Using white noise to gate organic transistors for dynamic monitoring of cultured cell layers. *Sci. Rep.* **5**, 1–8 (2015).
220. Williamson, A. *et al.* Localized Neuron Stimulation with Organic Electrochemical Transistors on Delaminating Depth Probes. *Adv. Mater.* **27**, 4405–4410 (2015).

221. Duc, C., Malliaras, G. G., Senez, V. & Vlandas, A. Long-term ageing of PEDOT:PSS : wettability Study. *Synth. Met.* **238**, 14–21 (2018).
222. Berezhetska, O., Crescenzo, G. De & Cicoira, F. A simple approach for protein covalent grafting on conducting polymer films. *J. Mater. Chem. B* **3**, 5087–5094 (2015).
223. Hakansson, A. *et al.* Effect of (3-Glycidioxypropyl) Trimethoxysilane (GOPS) on the Electrical Properties of PEDOT:PSS Films. *Polym. Phys.* **55**, 814–820 (2017).
224. Greczynski, G. *et al.* Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT – PSS conjugated polymer blend : a mini-review and some new results. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **121**, 1–17 (2001).
225. Greczynski, G., Kugler, T. & Salaneck, W. R. Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. **354**, 129–135 (1999).
226. Maskos, U. & Southern, E. M. Oligonucleotide hybridisations on glass supports : a novel linker for oligonucleotide synthesis and hybridisation properties of oligonucleotides synthesised in situ. *Nucleic Acids Res.* **20**, 1679–1684 (1992).
227. Piehler, J., Brecht, A., Valiokas, R., Liedberg, B. & Gauglitz, G. A high-density poly (ethylene glycol) polymer brush for immobilization on glass-type surfaces. **15**, 473–481 (2000).
228. Sowjanya Pali, L., Ganesan, P. & Garg, A. Inverted P3HT:PCBM organic solar cells on low carbon steel substrates. *Sol. Energy* **133**, 339–348 (2016).
229. Lee, J., Back, H., Kong, J., Park, D. & Lee, K. New series connection method for bulk-heterojunction polymer solar cell modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 208–211 (2012).
230. Æ, R. T. *et al.* Large-area organic photovoltaic module — Fabrication and performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 442–446 (2009).
231. Manceau, M., Angmo, D., Jørgensen, M. & Krebs, F. C. ITO-free flexible polymer solar cells : From small model devices to roll-to-roll processed large modules. *Org. Electron.* **12**, 566–574 (2011).
232. Lungenschmied, C. *et al.* Flexible , long-lived , large-area , organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 379–384 (2007).
233. Kubis, P. *et al.* Patterning of organic photovoltaic modules by ultrafast laser. *Prog. photovoltaics* **23**, 238–246 (2015).
234. Ylikunnari, M. *et al.* Gravure printed flexible organic photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1344–1347 (2011).
235. Guo, F. *et al.* Nanowire Interconnects for Printed Large-Area Semitransparent Organic Photovoltaic Modules. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–9 (2015).
236. Kubis, P. *et al.* High precision processing of flexible P3HT / PCBM modules with geometric fill factor over 95 %. *Org. Electron.* **15**, 2256–2263 (2014).
237. Angmo, D., Larsen-olsen, T. T., Jørgensen, M., Søndergaard, R. R. & Krebs, F. C. Roll-to-Roll Inkjet Printing and Photonic Sintering of Electrodes for ITO Free Polymer Solar Cell Modules and Facile Product Integration. *Adv. Energy Mater.* **3**, 172–175 (2013).

238. Hong, S. *et al.* A series connection architecture for large-area organic photovoltaic modules with 7.5% module efficiency. *Nat. Commun.* **7**, 1–6 (2016).
239. Nguyen, T. L. *et al.* Semi-crystalline photovoltaic polymer with efficiency exceeding 9% in a 300 nm thick conventional single-cell device. *Energy Environ. Science* **7**, 3040–3051 (2014).

Cellules photovoltaïques organiques sur substrat flexible avec électrode supérieure transparente

Résumé : Une cellule photovoltaïque organique est constituée d'une couche photoabsorbante comprise entre deux électrodes dont l'une au moins est transparente. Généralement, les cellules sont illuminées au travers de l'électrode inférieure transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Néanmoins, de nombreuses applications comme l'automobile nécessitant un éclairage par le dessus du module, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de cellules photovoltaïques sur substrat flexible, avec l'électrode inférieure opaque et l'électrode transparente déposée sur le dessus de la cellule. Deux types d'architectures ont été développés. Dans le premier cas, la cellule solaire organique finale a été entièrement déposée par des techniques de dépôt en voie liquide avec les deux électrodes en PEDOT:PSS imprimées par jet d'encre. Dans le second cas, les cellules ont été élaborées sur électrode d'argent avec une électrode supérieure transparente tricouche oxyde/métal/oxyde ($\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$) évaporée thermiquement. Les cellules solaires organiques réalisées selon la seconde architecture ont été connectées en série afin de créer un module photovoltaïque organique. Ce dernier a permis d'alimenter et de faire briller une LED.

Mots clés : cellules solaires organiques, électrode supérieure transparente, PEDOT:PSS, électrode tricouche $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$, dépôt par voie liquide, substrat flexible

Organic photovoltaic cells on flexible substrate with top transparent electrode

Abstract : An organic solar cell is made of a photoactive layer sandwiched between two electrodes among which one at least is transparent. Usually, solar cells are illuminated through the tin-doped indium oxide (ITO) bottom transparent electrode. Nevertheless, many applications like automobile requiring illumination from above the module, we designed photovoltaic cells on a flexible substrate, with an opaque bottom electrode and a top transparent one. Two types of architectures were developed. At first, the final organic solar cell was fully deposited by solution-process with both electrodes made of ink-jet printed PEDOT:PSS. Then the cells were elaborated on a silver bottom electrode with a transparent evaporated oxide/metal/oxide ($\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$) top electrode. The organic solar cells made according to the second structure were connected in series to create an organic photovoltaic module. It allowed to power and shine a white LED.

Keywords : organic solar cells, transparent top electrode, PEDOT:PSS, $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ multilayer electrode, solution-process, flexible substrate

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

Université de Bordeaux, CNRS et Bordeaux INP, UMR 5218, F-33400 Talence, France