

N° d'ordre : 4931

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Electronique

Par

LIONEL DERUE

Sous la direction

Lionel HIRSCH et Guillaume WANTZ

**STABILISATION THERMIQUE DE LA COUCHE PHOTO-ACTIVE
D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE PAR RETICULATION**

Soutenue le : 28 novembre 2013

Après avis de :

| | | |
|-------------------------|--|------------|
| Mme. Nathalie Stingelin | Professeur Associée, Imperial College of London (UK) | Rapporteur |
| M. Pierre Beaujuge | Professeur Assistant, King Abdullah University (SA) | Rapporteur |

Devant la Commission d'examen :

| | | |
|-------------------------|---|--------------------|
| M. Eric Cloutet | Directeur de Recherche, LCPO, CNRS | Président |
| Mme. Nathalie Stingelin | Professeur Associée, Imperial College of London (UK) | Rapporteur |
| M. Pierre Beaujuge | Professeur Assistant, King Abdullah University (SA) | Rapporteur |
| M. Renaud Demadrille | Chargé de Recherche, CEA, Grenoble | Examineur |
| M. Olivier Dautel | Chargé de Recherche, AM2N, CNRS | Invité |
| M. Lionel Hirsch | Directeur de Recherche, IMS, CNRS | Directeur de thèse |
| M. Guillaume Wantz | Maître de Conférences, Institut Polytechnique de Bordeaux | Directeur de thèse |

Remerciements

C'est en avril 2009 à l'issu de mon stage de Master que Guillaume Wantz m'a proposé le sujet de ma thèse. Et me voici maintenant projeté, presque 4 ans plus tard, à la même place pour les deux derniers jours dans l'équipe. C'est avec nostalgie et le coeur plein de souvenirs que je quitte ce laboratoire et l'équipe ELORGA. Guillaume, je tiens à te remercier pour ces 3 années de thèse. Tu m'as donné dès le début ta confiance et m'a laissé une grande liberté dans mes recherches que j'ai appréciées. Réaliser cette thèse sous ta direction et celle de Lionel Hirsch m'a énormément apporté. Vous m'avez transmis du savoir et plus encore, éveillé ma curiosité et mon intérêt scientifique dès les premiers jours. J'ai pris personnellement beaucoup de plaisir à m'investir dans mon sujet et dans le projet CEPHORCAS. Le dynamisme et l'implication apportée par chacun des partenaires du projet étaient remarquables. Et je tiens à remercier personnellement chaque personne impliquée sans qui ces travaux n'auraient pas vu le jour : Agnès Rivaton, Christine Dagrón-Lartigau, Olivier Dautel, Piérick Hudhomme, Aurel Diacon, Philippe Bourgun, Romain Peresutti, Sébastien Berthumeyrie, Aurélien Tournebize et Junping Du.

J'adresse également mes remerciements aux membres de mon jury d'avoir bien voulu juger mon travail et d'avoir consacré du temps à la lecture de mon manuscrit. Merci également à toute l'équipe de Polyera pour les deux séjours enrichissants passés dans leurs locaux.

Au cours de ces travaux, j'ai eu l'occasion d'encadrer plusieurs stagiaires que je remercie pour leur motivation dans leurs recherches : Maxime Le Bail, Cécile Saint-Marc et Mouna Allali. Merci également à Clémence Lecourtier pour les recherches parallèles effectuées à mes travaux dans le cadre du projet. Tu fais du super boulot et je reste en admiration devant l'organisation de ton travail ;-)

Je suis également très reconnaissant envers l'équipe IMS. Cela a été un réel plaisir de travailler avec vous. Les conditions de travail au sein de l'équipe sont exceptionnelles et l'ouverture de chacun permet d'entretenir des relations étroites et riches en discussion. Merci à Sylvain Chambon, Mamatimin Abbas, Laurence Vignau, Elodie Destouesse, Uyxing Vongsaysy, Mylène Le Borgne, Yan-Fang Chen, Sokha Khiev, Robert Schafranek, Pascal Tardy, William Greenbank, Yolande Murat, Karine Huguier, Geoffroy Houin, Ozlem Usluer, Carine Lacroix, Mahfoudh Raissi et Dargie Hailu Deribew (the BG)

Un grand merci tout particulier aux BGs du bureau avec lesquels une véritable amitié s'est créée : Frédéric Guillain, Léo Peres, Gildas Laurans, Maxime Le Bail, Mélanie Devynck et Guillaume Goncalvez. Merci aussi au troisième gosse de la

coloc Jonathan Idier pour sa bonne humeur constante et communicative. I dooo!

Je remercie également à toutes les personnes extérieures au laboratoire pour leur implication indirecte dans ces travaux : Jérôme, B, Rémi, Valentin, Thomas, Bastien, David Moerman, David Curry, Mona, Jou, Bastian, Victor, Stéphanie, Sarah, Aurélie, Ismaël, Gabrielle, l'équipe ADOC et l'équipe de nuit (Antoine, Alex, Max, Pierre-Jean)

Merci à toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu et tout ce que vous m'avez apporté. Merci de m'avoir changé les idées pendant que mon regard se perdait dans le vide les heures approchantes avant la soutenance. Votre présence a été un réel réconfort. Je vous dédie cette thèse.

Préambule

La technologie photovoltaïque s'est développée cette dernière décennie à un rythme très élevé et ceci même en des temps économiques difficiles. En 2011, l'Europe comptait à elle seule 74% des nouvelles installations photovoltaïques dans le monde. Cette croissance a ensuite diminué laissant place à d'autres producteurs comme la Chine, le Japon, les Etats-Unis ou l'Inde. L'ampleur du marché photovoltaïque devient globale et la demande s'agrandit suite à une prise de conscience collective de l'utilisation d'énergie renouvelable non polluante. Néanmoins, le coût de l'électricité solaire reste plus élevé que l'électricité "réseaux". C'est pour cette raison qu'une recherche intense consacrée à des cellules solaires alternatives à moindre coût est en extension telle que celles à base de matériaux organiques. Cette nouvelle vague de technologie apporte une valeur commerciale ajoutée dont les attributs sont :

1. un excellent facteur de forme sur tout support
2. de bonnes performances sous faible éclairement
3. un faible coût énergétique de production en utilisant des procédés d'impression

Basée sur ces caractéristiques, cette filière ne deviendra pas concurrente directe du silicium mais a le potentiel de créer de nouveaux marchés là où les solutions actuelles ne sont pas en mesure d'y répondre. L'un des problèmes majeurs quant à l'émergence de cette nouvelle technologie est la durée de vie des cellules et modules. C'est sur cette problématique et plus spécifiquement sur l'étude de la stabilité thermique de la couche photo-active d'une cellule solaire organique par réticulation que nous amenons le lecteur à découvrir ces travaux.

Ces travaux ont été réalisés sous la direction du Dr. Guillaume Wantz et du Dr. Lionel Hirsch.

Dans ce manuscrit, le chapitre I permettra de positionner le contexte actuel du photovoltaïque organique. Les notions fondamentales et les mécanismes de fonctionnement d'une cellule solaire organique y seront expliqués. Enfin, nous détaillerons la fabrication et la caractérisation des dispositifs.

Le chapitre II introduira une étude bibliographique axée sur l'importance du contrôle de la morphologie de la couche photo-active d'une cellule solaire et les différentes voies pour la stabiliser thermiquement. Dans ce contexte, nous situerons le cadre des travaux de cette thèse en amenant le lecteur à comprendre les stratégies qui y sont développées pour répondre à cette problématique.

Le chapitre III décrira les résultats de ces travaux. Il sera divisé en trois grandes sections selon la méthode de réticulation envisagée :

1. La réticulation des polymères entre eux.
2. La réticulation du polymère sur un dérivé du fullerène.
3. La réticulation des dérivés du fullerène entre eux.

Pour chacune de ces parties, plusieurs semi-conducteurs (polymères, dérivés du fullerène) ont été synthétisés avec des fonctions réticulantes spécifiques. Nous y expliquerons les conditions nécessaires à l'activation d'accroche de ces fonctions, la caractérisation de la réticulation ainsi que son effet sur la stabilité thermique de la couche photo-active d'une cellule solaire organique.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Le photovoltaïque organique | 7 |
| 1.1 | Introduction | 7 |
| 1.2 | Le développement des polymères conducteurs | 7 |
| 1.3 | Notions fondamentales | 9 |
| 1.3.1 | La nature des polymères conjugués | 9 |
| 1.3.2 | Orbitales moléculaires des matériaux en carbone | 10 |
| 1.3.3 | Mécanisme de génération de charges | 13 |
| 1.4 | Principes opérationnels dans une cellule solaire organique | 14 |
| 1.4.1 | Absorption des photons - Génération des excitons | 14 |
| 1.4.2 | La diffusion de l'exciton et sa dissociation | 15 |
| 1.4.3 | Transport des charges | 16 |
| 1.4.4 | Extraction des charges aux électrodes | 17 |
| 1.5 | Elaboration de cellules solaires organiques | 17 |
| 1.5.1 | Préparation des substrats | 18 |
| 1.5.2 | Dépôt de la couche de polymère conducteur : le PEDOT-PSS | 18 |
| 1.5.3 | Dépôt de la couche photo-active | 18 |
| 1.5.4 | Evaporation sous vide de la cathode métallique | 19 |
| 1.5.5 | Structures alternatives à polarité inversée | 19 |
| 1.6 | Caractérisation de cellules solaires organiques | 21 |
| 1.6.1 | AM 1.5 | 21 |
| 1.6.2 | Paramètres d'une cellule solaire organique | 21 |
| 1.6.3 | Microscope optique | 24 |
| 1.6.4 | Microscope à force atomique | 25 |
| 1.6.5 | Analyses thermogravimétriques | 26 |
| 1.6.6 | Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) | 26 |
| 1.7 | Caractérisation de la réticulation de la couche photo-active | 26 |
| 1.7.1 | Nano-indentation | 26 |
| 1.7.2 | Spectroscopie infrarouge | 26 |
| 1.7.3 | Test de solubilité | 27 |
| 2 | Stabilité des cellules solaires organiques | 29 |
| 2.1 | Stabilité d'une cellule solaire organique | 29 |
| 2.1.1 | Photo-dégradation des semi-conducteurs organiques | 30 |
| 2.1.2 | Oxydation de la cathode métallique | 31 |
| 2.1.3 | Dégradation chimique de l'électrode ITO | 31 |
| 2.1.4 | Solutions développées | 31 |
| 2.2 | Etude de la morphologie de la couche photo-active à base de polymère : dérivés du fullerène | 32 |
| 2.2.1 | Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.2 | Couche photo-active à base de P3HT :PC ₆₁ BM | 35 |
| 2.2.3 | Contrôle de la morphologie par ajout d'additif | 37 |
| 2.2.4 | Contrôle de la morphologie par évaporation lente du solvant | 39 |
| 2.3 | Stabilité thermique : étude du cas P3HT :PC ₆₁ BM | 40 |
| 2.3.1 | Croissance de cristaux de PC ₆₁ BM | 40 |
| 2.3.2 | Température en condition normale d'utilisation | 43 |
| 2.3.3 | Autres systèmes polymère/dérivé du fullerène | 44 |
| 2.4 | Protocole de vieillissement | 46 |
| 2.5 | Effet sur les performances photovoltaïques | 47 |
| 2.6 | Stabilité de la morphologie par réticulation | 48 |
| 2.6.1 | Le projet CEPHORCAS | 49 |
| 2.6.2 | Fonctions réticulables | 50 |
| 3 | Stabilité thermique des cellules solaires organiques : Approche donneur-donneur | 53 |
| 3.1 | Etat de l'art - approche donneur - donneur | 53 |
| 3.2 | Le P3HT-allyle | 57 |
| 3.2.1 | Test de solubilité - ajout d'un photo-générateur de radicaux | 58 |
| 3.2.2 | Test de solubilité - expositions aux rayons ultraviolets | 59 |
| 3.2.3 | Cellules solaires - Effet de la dose d'ultraviolets | 60 |
| 3.2.4 | Cellules solaires - Vieillissement thermique | 61 |
| 3.3 | Conclusion | 63 |
| 3.4 | Le P3HT-cinnamate | 64 |
| 3.4.1 | P3HT-C1 | 64 |
| 3.4.2 | P3HT-C2 | 66 |
| 3.4.3 | P3HT-C2 : PC ₆₁ BM | 68 |
| 3.4.4 | Influence de la densité de ponts réticulants | 70 |
| 3.5 | Conclusion | 72 |
| 4 | Stabilité thermique des cellules solaires organiques : Approche donneur-accepteur | 75 |
| 4.1 | Etat de l'art - approche donneur - accepteur | 75 |
| 4.2 | Le P3HT-N ₃ | 78 |
| 4.2.1 | Traitement thermique à température modérée | 79 |
| 4.2.2 | Traitement thermique à haute température | 81 |
| 4.2.3 | Conclusion | 85 |
| 4.3 | Le P3HT-anthracène | 86 |
| 4.3.1 | Description - processus de réticulation | 86 |
| 4.3.2 | Vieillissement thermique | 87 |
| 4.4 | Conclusion | 89 |
| 5 | Stabilité des cellules solaires organiques : Approche accepteur-accepteur | 91 |
| 5.1 | Etat de l'art | 91 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.1.1 | Dérivés du fullerène fonctionnalisés | 91 |
| 5.2 | PCB-N ₃ | 95 |
| 5.3 | Stabilisation de la couche photo-active | 96 |
| 5.3.1 | Incorporation dans les cellules solaires organiques | 96 |
| 5.4 | Additifs réticulants | 99 |
| 5.4.1 | Motivation | 99 |
| 5.4.2 | Etat de l'art - additifs réticulants dans le photovoltaïque or- ganique | 100 |
| 5.5 | BABP | 101 |
| 5.5.1 | Réaction photo-chimique : Comparaison : BABP, s-FPA | 101 |
| 5.6 | Réticulation sélective contrôlée | 103 |
| 5.7 | Stabilité du BABP | 103 |
| 5.8 | Réaction sélective du BABP sur les molécules de PC ₆₁ BM | 104 |
| 5.8.1 | Calorimétrie différentielle à balayage | 104 |
| 5.8.2 | Spectroscopie infrarouge | 105 |
| 5.8.3 | Nano-indentation | 106 |
| 5.8.4 | Test de solubilité | 107 |
| 5.8.5 | Incorporation du BABP dans des cellules solaires à base de P3HT :PC ₆₁ BM | 108 |
| 5.8.6 | Stabilisation de la morphologie de la couche photo-active | 109 |
| 5.8.7 | Vieillessement thermique à basse température | 110 |
| 5.9 | Extension à d'autres systèmes donneur - accepteur | 112 |
| 5.9.1 | PEB-1 | 112 |
| 5.9.2 | Incorporation dans des cellules solaires | 112 |
| 5.9.3 | Température minimale de réticulation | 114 |
| 5.9.4 | Influence de la réticulation sur les performances photovoltaïques | 115 |
| 5.10 | PEB-2 | 116 |
| 5.10.1 | Stabilité morphologique | 116 |
| 5.10.2 | Variation de la concentration en BABP | 116 |
| 5.10.3 | Performances photovoltaïques au cours d'un traitement ther- mique prolongé | 117 |
| 5.10.4 | Stabilisation de cellules solaires à base de PEB-2 :PC ₇₁ BM | 120 |
| 5.11 | PTB7 | 121 |
| 5.11.1 | Stabilisation de la couche photo-active | 122 |
| 5.11.2 | Optimisation du taux de BABP | 123 |
| 5.11.3 | Effet de la réticulation du BABP sur les performances | 124 |
| 5.12 | Conclusion BABP | 125 |
| 5.13 | Additifs structurants | 126 |
| 5.13.1 | Motivation | 126 |
| 5.13.2 | Diester-N ₃ | 128 |
| 5.13.3 | C10-N ₃ | 129 |
| 5.14 | Conclusion | 133 |

| | |
|--|------------|
| 6 Conclusion générale | 135 |
| 6.1 Approche donneur-donneur | 136 |
| 6.2 Approche donneur - accepteur | 137 |
| 6.3 Approche accepteur- accepteur | 139 |
| 6.4 Perspectives | 140 |
| 7 Annexes | 143 |
| 7.1 Optimisation des cellule solaires à base de PTB7 :PC ₆₁ BM | 143 |
| 7.2 Optimisation des cellule solaires à base de PEB-2 :PC ₆₁ BM | 144 |
| 7.3 Synthèse des matériaux | 144 |
| 7.3.1 Préparation du P3HT-Allyle | 146 |
| 7.3.2 Préparation du P3HT-Cinnamate | 148 |
| 7.3.3 Préparation du P3HT-N ₃ | 151 |
| 7.3.4 Préparation du P3HT-Anthracène | 152 |
| 7.3.5 Préparation du PCBM-N ₃ | 153 |
| 7.3.6 Préparation du BABP | 154 |
| 7.3.7 Préparation du diester-N ₃ | 156 |
| 7.3.8 Préparation du C ₁₀ -N ₃ | 158 |
| Bibliographie | 163 |

Le photovoltaïque organique

1.1 Introduction

Une cellule photovoltaïque organique convertit l'énergie lumineuse en énergie électrique grâce à l'absorption de la lumière incidente par une couche photo-active comprise entre deux électrodes. Cette couche photo-active est composée d'un ou plusieurs matériaux organiques. Nous classons ces matériaux en deux catégories en fonction de leur masse molaire : les molécules de faibles masses molaires dites "petites molécules" et les macromolécules dont la structure est la répétition d'une même entité élémentaire appelées polymères.

1.2 Le développement des polymères conducteurs

La première génération de films conducteurs à base de polymères consistait à disperser des éléments conducteurs (poudre métallique) dans une matrice de polymère isolante[1]. Dans cette approche, la conductivité du film varie en fonction de la concentration d'additifs ajoutée : plus le nombre d'éléments conducteurs inséré dans la matrice est grand, plus le film est conducteur. Au delà d'une concentration critique d'éléments ajoutés, le film perd ses propriétés mécaniques attribuées par le polymère hôte.

Ce problème majeur a été contourné par la découverte de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977[2]. Ils découvrirent que le polyacetylene, polymère de nature isolant, devient conducteur lorsqu'on l'expose à des agents oxydants ou réducteurs. Cette découverte, couronnée en 2000 par le prix Nobel de chimie, est à la base du développement de la recherche dans le photovoltaïque organique.

La première cellule photovoltaïque organique à base de polyacetylene fut publiée en 1982 par Weinberger et al. [3]. Sur base de ces travaux, en 1986, S. Glens et al. [4] repris la même architecture de cellule solaire (Al/polymère/métal) en y incorporant différents polythiophènes. Mais les rendements de conversion énergétique de ces dispositifs dont la couche photo-active est composée d'un seul matériau organique restent faibles avec une valeur maximale de 0.1%[5]. La même année, Tang contribua à une avancée importante dans le domaine en publiant la première cellule solaire composée de deux matériaux organiques superposés : la phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène tetracarboxylique (Figure 1.1a).

Il y démontra l'importance de l'hétérojonction entre le matériau "donneur d'électrons" et le matériau "accepteur d'électrons" en affichant un rendement de conversion énergétique record de 1% [6][7].

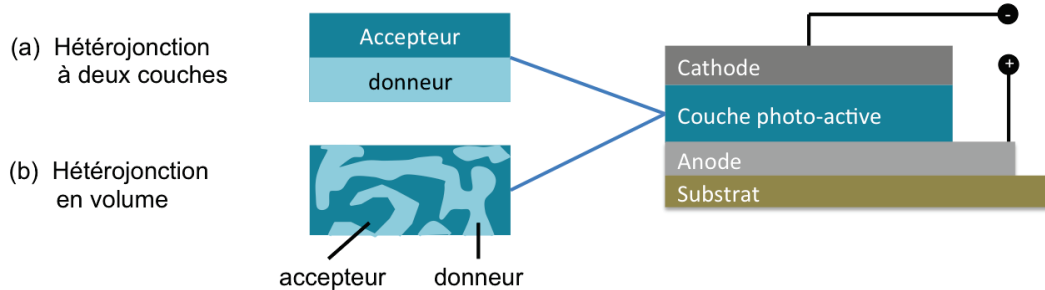


FIGURE 1.1 – Structure d'une cellule solaire organique de type Tang [7] (a) et à hétérojonction en volume (b)

Une seconde avancée majeure fut l'incorporation de C_{60} dans les cellules solaires organiques. En plus d'avoir une grande affinité électronique, le C_{60} a une mobilité d'électrons élevée, ce qui en fait un candidat idéal en tant que matériau accepteur d'électrons. Sariciftci et al. ont été les premiers en 1993 à publier une cellule solaire dont la couche photo-active était composée de C_{60} [8] mélangé au MEH-PPV. Une augmentation du photo-courant généré a été observée lorsque le C_{60} est ajouté en seconde couche. La même observation fut faite dans la même année par Moriata et al. avec du poly(3-alkylthiophene) (P3AT)/ C_{60} [9]. Mais le principal inconvénient du C_{60} est sa solubilité dans les solvants. En 1995, Hummelen améliora leur solubilité en synthétisant des dérivés du fullerène [10]. Yu et al. reprit un des dérivés soluble du C_{60} , le $PC_{61}BM$ en le mélangeant au MEH-PPV pour fabriquer la première cellule solaire à hétérojonction volumique avec un rendement photovoltaïque record de 2.9% [11]. Contrairement à une cellule de type Tang (figure 1.1a), une cellule solaire à hétérojonction volumique présente une plus grande interface entre les deux matériaux de la couche photo-active (figure 1.1b). Cette configuration reste de nos jours la plus utilisée et les dérivés du fullerène sont à présent un standard dans les cellules solaires organiques [12].

L'évolution du rendement de conversion énergétique des cellules solaires à base de polymère/dérivés du fullerène est étroitement liée à celle de la structure du polymère. Nous la divisons en trois phases. La première est centrée sur les polyphénylène vinyline (PPV) avec lequel un rendement record de 3,3% a été mesuré [13]. La deuxième phase coïncide avec le couple de matériaux P3HT/ $PC_{61}BM$ qui a dominé la recherche pendant plus de 5 ans [14]. De nombreuses recherches sur le contrôle de la nano-morphologie de cette couche ont été étudiées [15, 16, 17].

Enfin, les nouveaux polymères dit "à faible bande interdite" permettent un meilleur recouvrement du spectre d'absorption avec le spectre solaire comparé au P3HT. Les rendements de ces nouveaux matériaux avoisinent les 7% [18][19] avec un record actuel de 9,2% [20]. Néanmoins, nous pouvons observer sur la figure 1.2 qu'en fonction de l'année de publication, les rendements photovoltaïques records ne sont pas représentatifs des performances moyennes des dispositifs publiés.

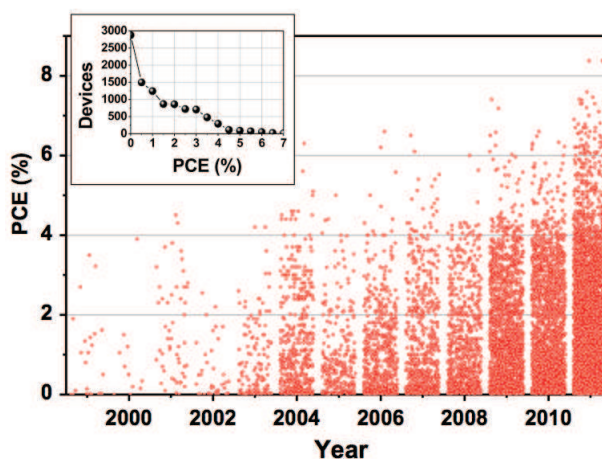


FIGURE 1.2 – Evolution du rendement de conversion énergétique des cellules solaires organiques en fonction de l'année de publication [21]

1.3 Notions fondamentales

Les notions ci-dessous sont issues de la littérature [22] et du livre de Sam-Shajing Sun and Larry R. Dalton "Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices" [23]

1.3.1 La nature des polymères conjugués

La structure électronique de l'atome de carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il peut donc former jusque 4 liaisons avec ses 4 voisins les plus proches. Si nous prenons en exemple le polyéthylène dont l'unité constitutive est l'éthylène $-(CH_2-CH_2)-$ (figure 1.3a) la liaison simple entre deux atomes résulte du recouvrement d'une des orbitales hybrides sp^3 de chaque atome de carbone. Ces liaisons σ stables assurent la cohésion du squelette du polymère. Les polymères contenant des liaisons- σ sont dits non-conjugués et sont généralement isolants électriques.

Lorsque deux atomes de carbone sont liés par une double liaison (ex : polyacétylène-figure 1.3b), trois de ses électrons de valence sont liés aux atomes voisins. L'électron

de valence restant (électron π) se situe sur une orbitale p_z perpendiculaire au squelette de la chaîne. Ainsi l'électron peut passer librement d'un atome à l'autre. Cette délocalisation des électrons π apporte à ces polymères des propriétés innovantes en comparaison aux polymères conventionnels : (i) Une bande interdite permettant l'absorption de photons dans le domaine du visible et du proche infrarouge (ii) Une mobilité des charges assez grande pour atteindre de hautes conductivités électriques lors d'un dopage (iii) Les porteurs de charges ne sont pas des électrons ou trous mais des quasi-particules se déplaçant le long des chaînes ininterrompues du polymère.



FIGURE 1.3 – Structures chimiques du polyéthylène (a) et du polyacétylène (b)

1.3.2 Orbitales moléculaires des matériaux en carbone

Lorsque deux atomes sont proches dans l'espace, les orbitales atomiques se recouvrent et se couplent en nouvelles orbitales de différentes énergies appelées orbitales moléculaires. Ainsi, deux orbitales atomiques s se recouvrent pour former une orbitale moléculaire liante σ et une orbitale moléculaire anti-liante σ^* (figure 1.4). Egalement, lorsque deux orbitales p se recouvrent, un couple d'orbitales moléculaires liante π et anti-liante π^* est formé de manière à réduire l'énergie totale du système en comparaison à l'état atomique des deux atomes seuls (figure 1.5).

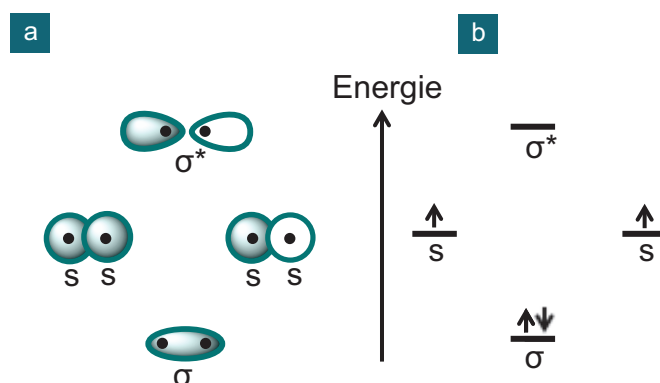


FIGURE 1.4 – Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type σ formée par le recouvrement de deux orbitales atomiques s en (a) représentation géométrique des orbitales ; (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales.

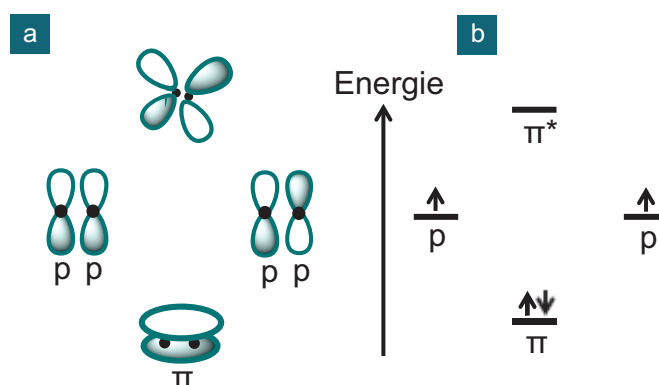


FIGURE 1.5 – Schéma d'une paire d'orbitales moléculaires de type π formée par le recouvrement de deux orbitales atomiques parallèles p en (a) représentation géométrique des orbitales; (b) représentation des niveaux d'énergies des orbitales.

Dans le cas du polymère conjugué polyacétylène, en admettant que tous les atomes C-H sont dans un même plan sans distorsion ni torsion, toutes les orbitales p_z normales à ce plan se recouvrent et se couplent en formant une bande à moitié remplie d'électron π (figure 1.6a). Mais les liaisons doubles étant plus courtes que les liaisons simples, leur alternance dans la structure du polyacétylène crée une distorsion le long de la chaîne. En appliquant le mécanisme de Peierls, chaque orbitale p_z est appariée sur la structure du polyacétylène (figure 1.6b). Les orbitales liantes π se couplent alors pour former la bande HOMO ("Highest occupied Molecular Orbital") et la bande LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital") dans le cas des orbitales anti-liantes π^* .

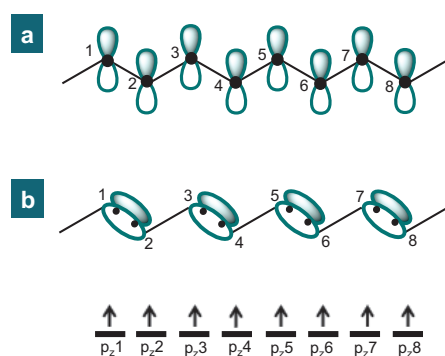


FIGURE 1.6 – (a) Représentation des orbitales atomiques p_z de la structure du polyacétylène sans distorsion (a) et avec distorsion selon le mécanisme de Peierls (b).

1.3.2.1 Bandes d'énergie dans les polymères

L'écart énergétique entre la HOMO et la LUMO du polymère définit sa bande interdite (E_g). Cette bande interdite diminue en fonction de la longueur de conjugaison du polymère (figure 1.7) : une plus faible bande interdite peut être obtenue en ayant un grand nombre de répétition de l'unité constitutive du polymère.

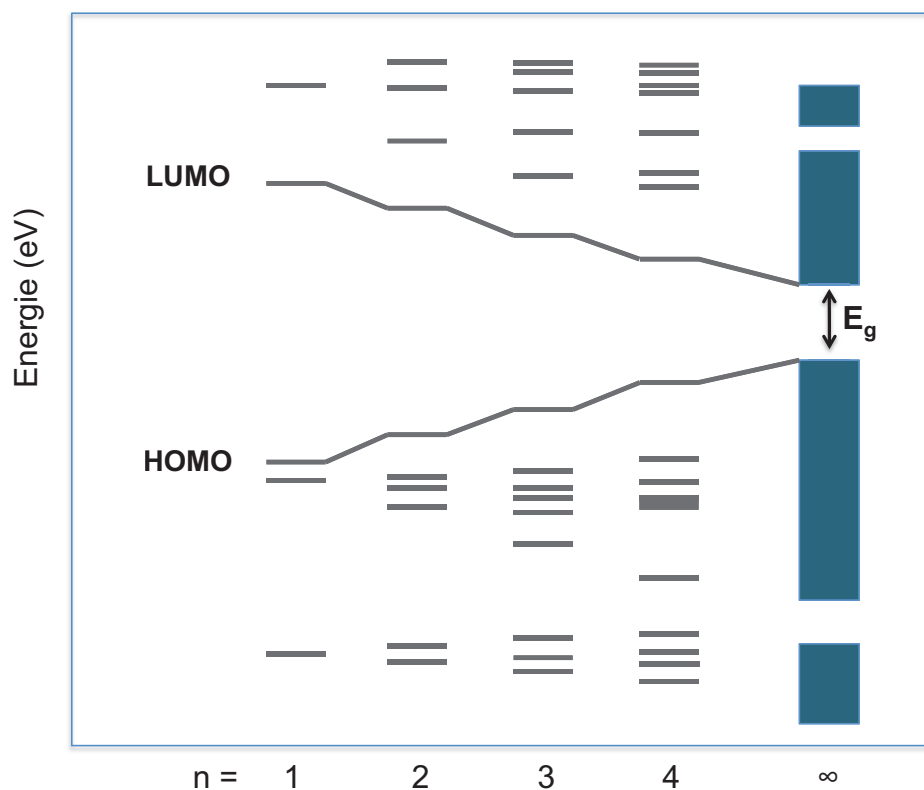


FIGURE 1.7 – Formation des bandes d'énergie pendant la polymérisation du monomère conjugué.

D'autres paramètres influencent également la bande interdite (E_g) tel que

- la planéité du polymère pour augmenter sa longueur de conjugaison effective
- décroître l'aromaticité de l'unité constitutive pour obtenir plus d'électrons π le long de la chaîne
- diminuer la LUMO ou augmenter la HOMO du polymère
- augmenter l'interaction entre les chaînes

Les propriétés opto-électroniques du polymère vont être dépendantes de l' E_g . Selon la largeur de la bande interdite, la conductivité du polymère va être influencée. Pour une E_g inférieure à 2eV, le polymère aura les propriétés d'un semi-conducteur tout en étant susceptible d'absorber la lumière dans le domaine du visible.

1.3.3 Mécanisme de génération de charges

Lorsqu'un photon d'énergie suffisamment élevée percute un semi-conducteur, un exciton est formé. Un exciton est une pseudo-particule, électriquement neutre, définie à son état initial par un électron et un trou qui correspond au site vacant de l'électron excité. La molécule à l'état excité adopte une nouvelle géométrie pour minimiser son énergie. L'exciton se trouve alors dans un puits de potentiel.

On distingue deux types d'excitons formés : les excitons de type Frenkel dont l'énergie de liaison est élevée ($E_b > 0.1\text{eV}$) et les excitons de type Wannier ($E_b < 0.01\text{eV}$). En comparaison aux semi-conducteurs inorganiques, la plupart des semi-conducteurs organiques ont une constante diélectrique plus faible[24, 25], ce qui induit une interaction coulombienne forte entre l'électron et le trou. Ainsi la majorité des excitons créés sont de type Frenkel avec un faible rayon de Bohr (figure 1.8b). Cet exciton a une énergie de liaison trop élevée que pour être dissocié par énergie thermique à température ambiante ($E_T=0.025\text{eV}$ à 25°C), une force supplémentaire est donc nécessaire pour pouvoir le dissocier. Après dissociation, la charge (électron ou trou) entraîne une polarisation de son environnement proche et donc un changement de géométrie de la molécule. Cette charge couplée à la polarisation qu'elle induit est appelé polaron.

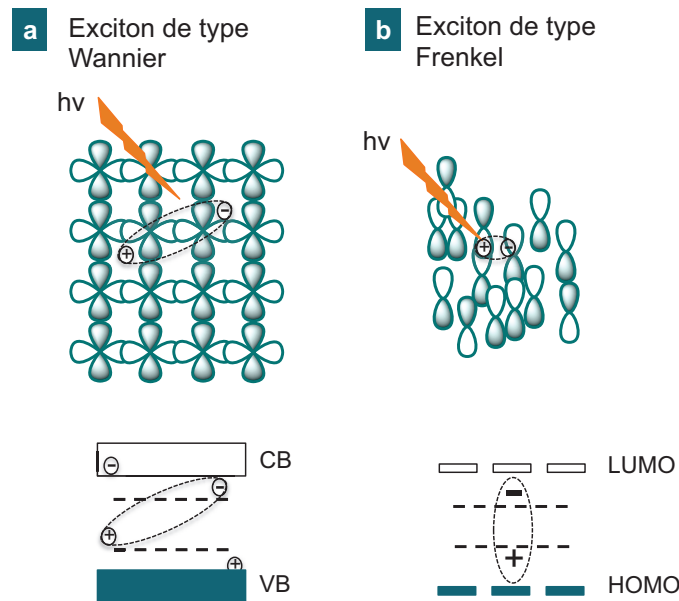


FIGURE 1.8 – Représentation graphique de la formation d'un exciton (a) de type Wannier et (b) de type Frenkel.

1.4 Principes opérationnels dans une cellule solaire organique

Les notions décrites ci-dessous sont issues du livre "Organic solar cell" de Wallace C.H.[26].

Dans une cellule solaire comprenant un matériau donneur d'électron et un matériau accepteur d'électron, la conversion photo-électrique est accomplie par 5 étapes successives :

1. Absorption de photons et la formation d'excitons
2. La diffusion de l'exciton à l'interface donneur/accepteur
3. La séparation de charges à l'interface
4. Le transport des charges jusqu'à l'anode (électrons) et la cathode (trous)
5. La collection des charges aux électrodes

1.4.1 Absorption des photons - Génération des excitons

Pour avoir une collection de photons maximale, la couche photo-active d'une cellule solaire organique doit avoir un spectre d'absorption qui recouvre au maximum le spectre d'émission du soleil. De plus, cette couche doit être suffisamment épaisse pour absorber une quantité importante de la lumière incidente. Bien que la faible mobilité des charges dans ces matériaux limite l'épaisseur de la couche photo-active, leur coefficient d'absorption de photons élevé permet d'obtenir des caractéristiques photovoltaïques significatives avec un film d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

Sur la figure 1.9 nous pouvons voir que la photo-réponse d'une cellule solaire organique à base de P3HT :[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC₆₁BM) représente une faible partie du spectre solaire. Tous les photons d'une longueur d'onde supérieur à 650 nm ne sont pas absorbés par la couche photo-active. En diminuant la bande interdite du polymère, nous pouvons élargir son spectre d'absorption à des photons de plus faible énergie. Ces dernières années, un large éventail de polymères dits "à faible bande interdite" a été développé et a permis d'obtenir rapidement des rendements de conversion de plus en plus élevés.

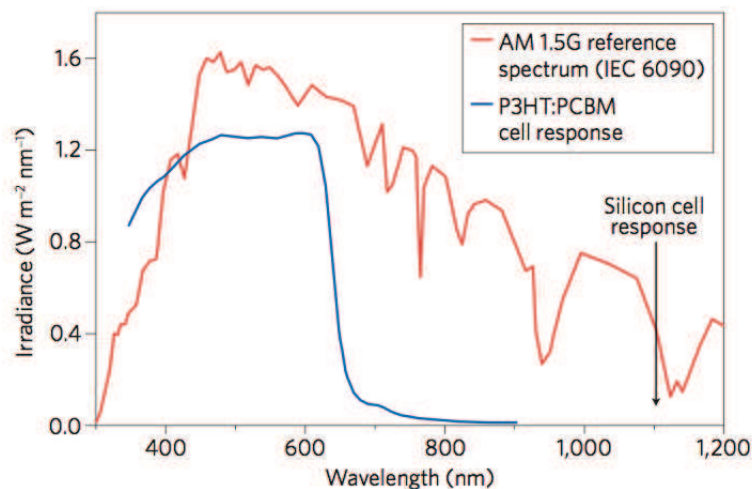


FIGURE 1.9 – Comparaison entre le spectre solaire et la photo-réponse d'une cellule solaire à base de P3HT :PC₆₁BM[27].

1.4.2 La diffusion de l'exciton et sa dissociation

Comme expliqué dans la section 1.3.3, l'absorption d'un photon par un matériau organique va générer dans la majorité des cas un exciton de type Frenkel. Cette paire électron-trou étant fortement liée, sa dissociation nécessite l'introduction d'une force supplémentaire provenant :

- d'une énergie thermique à haute température
- d'un champ électrique extérieur
- d'une interface entre un matériau donneur d'électron et un matériau accepteur d'électron

Nous avons vu qu'à température ambiante, l'énergie thermique ($kT = 0.025\text{eV}$) n'était pas suffisante pour rompre l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou de l'exciton. La couche photo-active des premières cellules solaires organiques était composée que d'un seul matériau organique. Cette couche mise en contact entre deux électrodes permet de dissocier l'exciton à l'interface électrode/semi-conducteur sur une épaisseur très faible du film. La troisième approche fut introduite par Tang et al.[7] qui démontra que l'incorporation d'un autre matériau organique dans la couche photo-active permet de dissocier l'électron à l'interface entre ces matériaux. Dans cette configuration, la condition nécessaire à la dissociation de l'exciton réside aux niveaux des bandes d'énergie des deux matériaux. La différence d'énergie entre la LUMO du matériau A et la LUMO du matériau B doit être plus petite que l'attraction coulombienne de la paire électron-trou de l'exciton (figure 1.10). La migration de l'électron de la LUMO du matériau A vers la LUMO du matériau B devient alors un mécanisme énergiquement favorable. Nous appellerons les matériaux

A et B respectivement donneur et accepteur d'électrons. Après dissociation, la paire électron-trou forme une paire chargée appelée paire géminée qui est encore liée par attraction coulombienne.

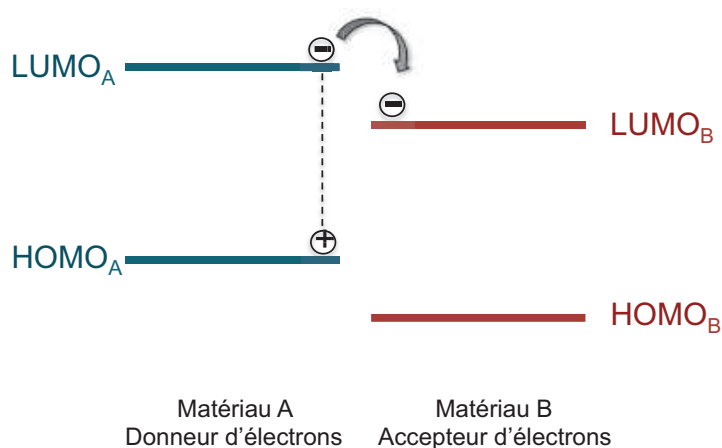


FIGURE 1.10 – Bandes d'énergie des matériaux donneur et accepteur d'électrons.

1.4.3 Transport des charges

Après dissociation de l'exciton, les charges doivent être collectées aux électrodes en un temps plus court que leur durée de vie. Les principales forces pour le transport des trous à l'anode et des électrons à la cathode sont les courants de conduction et de diffusion. Lorsque les deux matériaux organiques de la couche photo-active sont mis en contact avec deux électrodes, un gradient de potentiel interne (dépendant de la nature des électrodes) provoque le mouvement des charges le long de ce gradient. Nous l'appelons courant de conduction. Quand un champ extérieur est appliqué, le champ électrique interne est modifié et les charges vont alors migrer sous le champ électrique interne résultant aux électrodes respectives. Un gradient de potentiel créé dans la cellule solaire permet la migration des charges le long de ce potentiel.

Lorsque les paires géminées sont générées, la concentration d'électrons et de trous est généralement plus haute à l'hétéro-jonction. Les charges vont alors diffuser le long de ce gradient en concentration de charges accumulées pour former un courant de diffusion. Ce courant de diffusion domine principalement lorsque la tension appliquée à la cellule diminue le champ électrique interne. Lorsque le champ électrique interne devient plus important, c'est le courant dérivé qui prend le dessus.

1.4.4 Extraction des charges aux électrodes

Après le transport des charges à l'interface couche photo-active/électrode, nous devons collecter un maximum de charges en réduisant la barrière de potentiel à cette interface. Pour ce faire, nous choisissons un travail de sortie de l'anode proche de la HOMO du donneur et un travail de travail de sortie de la cathode proche de la LUMO de l'accepteur. Dans ce cas, il n'y a pas de barrière de potentiel pour l'injection ou la collection des charges. Le contact a donc un comportement ohmique et le V_{co} (= tension à circuit ouvert) correspond à la différence entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur. Une méthode pour modifier le travail de sortie des électrodes est d'utiliser un mélange de différents matériaux comme électrode ou l'incorporation de couches facilitant la collection des charges entre la couche photo-active et les électrodes pour en alignant la fonction de travail de sortie des électrodes avec la LUMO du matériau accepteur d'électrons et la HOMO du matériau donneur d'électrons de la couche photo-active.

1.5 Elaboration de cellules solaires organiques

Les cellules solaires organiques élaborées dans cette thèse sont construites sur un substrat en verre sur lequel est déposée une électrode transparente. Dans une structure classique (figure 1.11), cette électrode à base d'oxyde d'indium-étain (ITO) est utilisée en tant que cathode et l'électrode supérieure (calcium, aluminium) permet la collection d'électrons générés par la couche photo-active. L'ajout du polymère conjugué poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS) augmente le travail d'extraction des trous et diminue la rugosité de l'ITO.

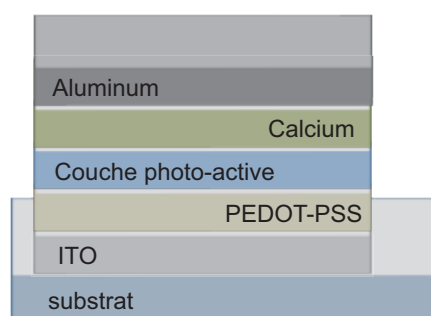


FIGURE 1.11 – Architecture classique d'une cellule solaire organique.

Cette structure est réalisée en quatre étapes :

1. Préparation des substrats
2. Dépôt de la couche de la couche de PEDOT-PSS
3. Dépôt de la couche photo-active
4. Evaporation du calcium et de l'aluminium

1.5.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés proviennent de la firme Kintec à Hong-Kong. Ils sont composés d'une lame de verre d'une surface de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ recouverte au $2/3$ d'ITO d'une épaisseur de 150nm. Leur résistance carrée est de 10 Ohm.sq^{-1} et leur transmission optique est supérieure à 85% à 555 nm. Afin d'éliminer toutes traces d'impuretés présents sur les substrats (poussières, graisses,..), nous les nettoyons dans 3 bains ultrasoniques successifs d'acétone, éthanol et d'isopropanol d'une durée de 15 minutes chacun. Par après, un traitement UV-Ozone de 15 minutes est réalisé sur la surface ITO de ces substrats afin d'éliminer toutes traces de contaminants organiques et de rendre la surface d'ITO hydrophile par la création de liaisons OH en surface.

1.5.2 Dépôt de la couche de polymère conducteur : le PEDOT-PSS

La solution aqueuse de PEDOT-PSS est un mélange de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate) de sodium. Ce produit est commercialisé par la firme Heraeus de type Clevios PH. Le dépôt du PEDOT-PSS se réalise à l'aide d'une tournette avec une filtration préalable de la solution avec un filtre de $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre. Un film de $45 \pm 5 \text{ nm}$ est obtenu en utilisant les paramètres suivants de rotation :

- accélération : 3 s
- vitesse : 4000 tr.min^{-1}
- temps : 60 s

Par après, le film est étuvé sous vide primaire à 110°C pendant 30 minutes pour éliminer toutes traces d'eau. L'échantillon est ensuite placé sous atmosphère inerte (azote) pour les dépôts suivants.

1.5.3 Dépôt de la couche photo-active

La couche de PEDOT-PSS est insoluble dans la plupart des solvants chlorés, nous pouvons alors déposer par dessus la couche photo-active soluble dans ces solvants. Le choix des solvants est primordiale et influence les performances de la cellule. Dans le cadre de cette thèse, les deux solvants utilisés sont le chloro-benzène et l'orthodichlorobenzène. La solution de la couche photo-active est composée d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur d'électron dont les concentrations optimales varient en fonction des matériaux utilisés. Le travail d'optimisation de ce paramètre est indexé dans chaque annexe de cette thèse en fonction des matériaux utilisés. La solution est alors agitée pendant 24 heures à une température de 50°C afin de solubiliser les matériaux dans le solvant adéquat. Les films de la couche photo-active sont ensuite déposés à la tournette à une vitesse et une durée variant en fonction des matériaux utilisés. Le travail d'optimisation de ce paramètre sera également indexé dans l'annexe du chapitre correspondant.

1.5.4 Evaporation sous vide de la cathode métallique

Les électrodes supérieures (calcium, aluminium) sont déposées par sublimation thermique à l'aide d'un évaporateur MB20G de la firme Mbraun. Sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar, le métal considéré est placé dans un creuset en tungstène et se sublime par effet Joule. L'échantillon disposé au dessus de la source d'évaporation est placé dans un masque spécialement conçu de manière à obtenir quatre cellules de 8.6 mm^2 sur un seul substrat (figure 1.12). Enfin, l'épaisseur des couches est contrôlée en temps réel par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des substrats. Une couche de 20 nm de calcium est suivie d'une couche protectrice d'aluminium de 80 nm.

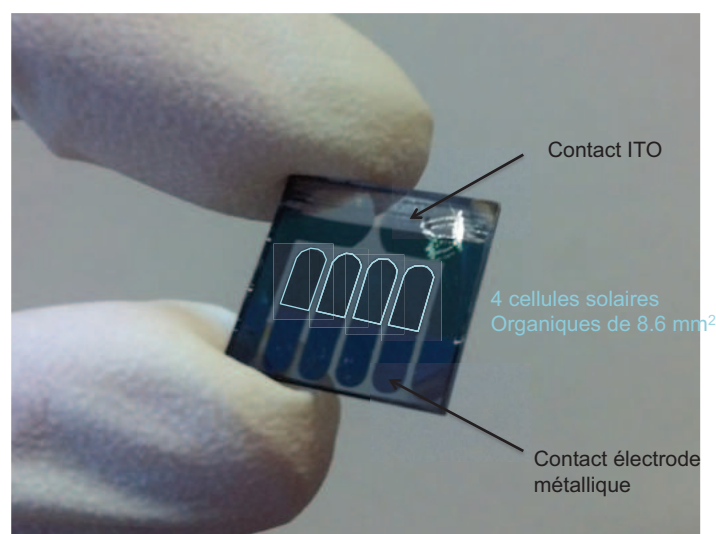


FIGURE 1.12 – Cellules solaires organiques de 8.6 mm^2 fabriquées selon le protocole décrit.

1.5.5 Structures alternatives à polarité inversée

D'autres architectures ont été réalisées au cours de cette thèse :

1. Substrat en verre/ITO/TiOx/couche photo-active/MoO₃/Ag
2. Substrat en verre/ITO/ZnO/couche photo-active/ V₂O₅/Al

Dans ces configurations, la polarisation du dispositif est inversée : l'ITO joue le rôle d'anode et l'électrode métallique à faible travail de sortie la cathode. Les cathodes métalliques sont déposées avec la même technique que la structure standard. Notons néanmoins l'intercalation de couches supplémentaires entre la couche photo-active et les électrodes (figure 1.13).

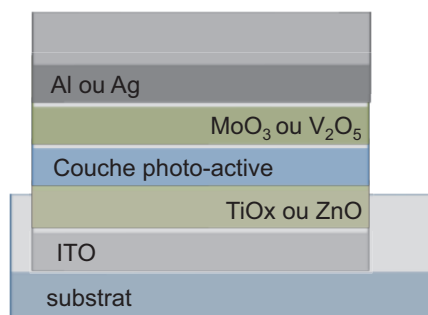


FIGURE 1.13 – Architecture d'une cellule solaire organique à polarité inversée.

1.5.5.1 interfaces collectrices d'électrons

L'oxyde de titane (TiO_X) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont des semi-conducteurs transparents dans le domaine du visible et du proche infrarouge avec une large bande interdite qui permet une collection des électrons tout en bloquant le transport des trous à l'anode.

préparation du TiO_X . La solution de TiO_X est préparée à partir du précurseur de l'isopropoxide de titane(IV) acheté chez Aldrich. Sa concentration molaire est de 0.05M dans l'éthanol absolue auquel est rajouté 0.001% volumique d'acide chlorhydrique. Après agitation, le dépôt du TiO_X se fait à la tournette dans les conditions suivantes : 1000 tr.min^{-1} ; accélération : 3s ; temps : 60s pour obtenir une épaisseur de 25 ± 5 nm. Le film est ensuite laissé sous atmosphère ambiante pendant une heure pour atteindre la bonne stoechiométrie. Enfin, un recuit à 150°C pendant 10 minutes est réalisé en atmosphère inerte pour diminuer le temps d'activation lumineuse de la cellule[28].

préparation du ZnO . La solution de ZnO est un mélange de diéthyl de zinc dans du tétrahydrofurane dans un rapport volumique 1 : 6. Après filtration à $0,2 \mu\text{m}$, la solution est déposée à la tournette dans les conditions suivantes : 6000 tr.min^{-1} ; accélération : 0.5s, temps : 20s (épaisseur : 30 ± 5 nm). Le film est ensuite recuit à 110°C pendant 20 minutes en atmosphère inerte (azote).

1.5.5.2 interfaces collectrices de trous

Entre la couche photo-active et l'électrode métallique est insérée une couche permettant un meilleur transport des électrons à l'anode. Les deux couches utilisées à cet effet sont le molybdenum trioxide (MoO_3) ou le pentoxyde de vanadium (V_2O_5). Une épaisseur de 10 nm dans le cas du MoO_3 et de 8 nm pour le V_2O_5 est déposée par évaporation thermique.

1.6 Caractérisation de cellules solaires organiques

1.6.1 AM 1.5

Le spectre solaire est celui d'un corps noir à la température de 5 900K. Lors de sa traversée dans l'atmosphère terrestre, une partie du spectre est absorbée et diffusée par les molécules gazeuses et les particules atmosphériques (vapeur d'eau, oxygène, ozone). Cet extinction du rayonnement dépend de l'épaisseur de la couche atmosphérique que le rayonnement doit traverser. Ainsi, pour caractériser cet effet, nous utilisons l'acronyme AM ("Air mass" ou masse d'air optique) : AM0 correspond à une masse d'air nulle, AM1 le rayonnement solaire arrivant à la surface de la Terre en incidence normale et AM1.5 ce même rayonnement avec une inclinaison de 48,2° par rapport à la surface de la Terre (figure 1.14). En considération, les cellules solaires fabriquées sont caractérisées par un simulateur solaire Atlas Solar cell test 575 calibré à un éclairage AM1.5 sous une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} selon la norme internationale ISO 9845-1 :1992.

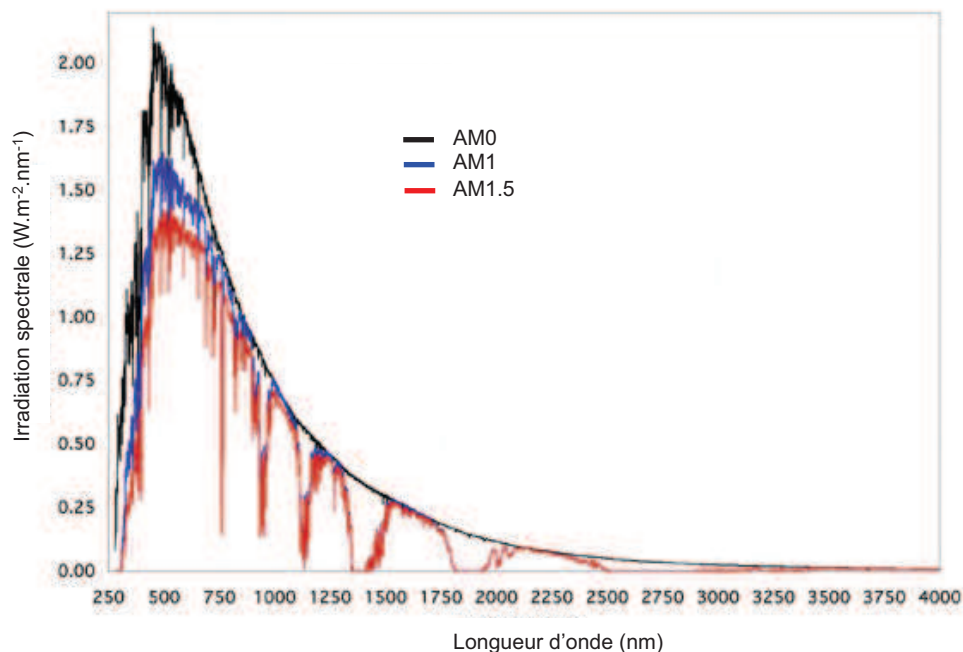


FIGURE 1.14 – Spectres AM0, AM1, AM1.5.

1.6.2 Paramètres d'une cellule solaire organique

Le fonctionnement d'une cellule solaire à différentes tensions est illustré à la figure 1.15

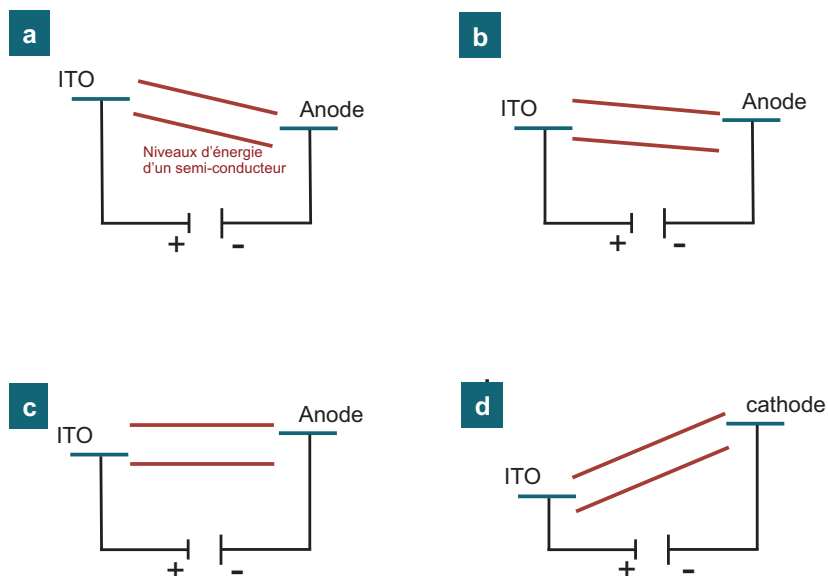


FIGURE 1.15 – Fonctionnement d’une cellule solaire organique à différentes tensions. (a) à haute tension inverse; (b) faible tension inverse; (c) tension positive où le champ interne résultant est nul; (d) tension positive correspondant à l’injection des charges.

- Lorsque $V < 0$ (figure 1.15a), la tension appliquée renforce le champ électrique interne de la cellule solaire. La dissociation des excitons ainsi que le transport des charges sont alors augmentés.
- Lorsque la tension appliquée à la cellule est proche de 0 (figure 1.15b), seul le champ interne de la cellule persiste dans le dispositif permettant le transport des charges aux électrodes correspondantes.
- Lorsque la tension appliquée augmente dans la direction positive, le champ électrique appliqué s’oppose au champ interne de la cellule. Le champ résultant du dispositif se réduit et le courant dérivé diminue jusqu’au point où les deux champs se compensent (figure 1.15c). Lorsque la tension externe augmente encore (figure 1.15d), le champ appliqué est plus grand que le champ interne et le gradient de potentiel dans le dispositif est inversé : des charges sont injectées dans la cellule et créent un courant positif.

Lorsque la tension appliquée et le courant dans le dispositif sont dans des directions opposées, une puissance est produite. Le point où le produit du courant et de la tension est maximal correspond à la puissance maximale que peut débiter la cellule. Il existe également d’autres paramètres pour caractériser les performances d’une cellule solaire organique représentée sur la figure 1.16.

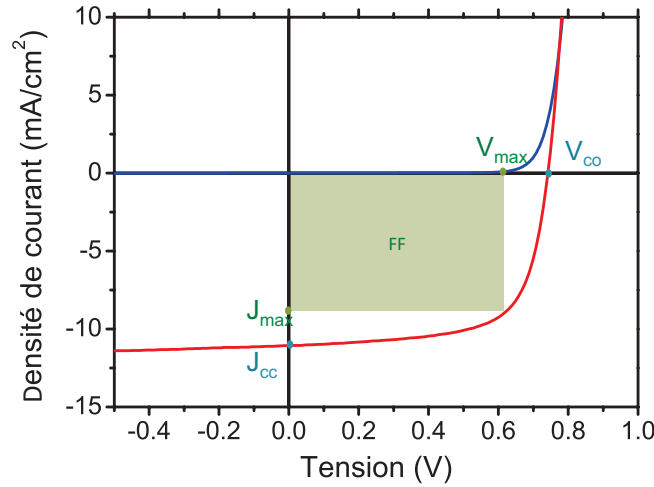


FIGURE 1.16 – Courbes de la densité de courant en fonction de la tension appliquée d’une cellule solaire organique dans le noir (bleue) et sous illumination AM1.5 (rouge).

Le courant de court-circuit (J_{cc}). Le courant de court-circuit est le courant de la cellule solaire lorsque la tension externe appliquée est nulle. Il représente le nombre de porteurs de charges générés et éventuellement collectés aux électrodes sous des conditions de court-circuit.

La tension à circuit ouvert (V_{co}). La tension à circuit ouvert est la tension de la cellule solaire lorsque la densité de courant est nulle. Dans le cas d’un contact ohmique, le V_{co} dépend essentiellement de la différence d’énergie entre la HOMO et la LUMO du matériau donneur et du matériau accepteur de la couche photo-active.

Le facteur de forme (FF). Il définit la courbure de la caractéristique J-V et est donné par :

$$FF = \frac{J_{pm} \cdot V_{pm}}{J_{cc} \cdot V_{co}}$$

où J_{pm} et V_{pm} représente la densité de courant et la tension au point où la puissance émise par la cellule est maximale.

Le rendement de conversion énergétique (η). Il est le rapport entre la puissance électrique maximale que peut débiter la cellule solaire et la puissance optique incidente.

$$\eta = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}}$$

où P_{in} représente la puissance de lumière incidente à laquelle la cellule est exposée = 1000 W.m^{-2} sous un spectre solaire AM 1.5.

Une cellule solaire organique en opération peut-être représentée par le circuit électrique de la figure 1.17.

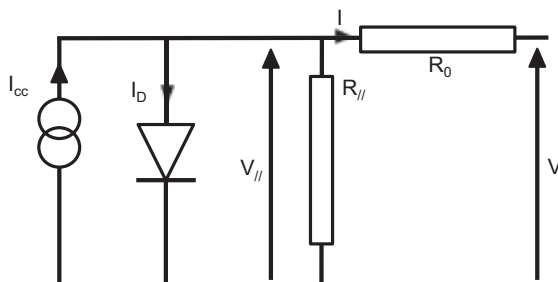


FIGURE 1.17 – Schéma électrique équivalent d'une cellule solaire organique divisé en une résistance série (R_0) et parallèle ($R_{//}$) ; Une diode à travers laquelle un courant I_D passe et une source de force électromotrice, $V_{//}$ à partir de laquelle un courant I_{cc} s'écoule ; Une source de courant I et une tension V en sortie du dispositif qui délivre une puissance IV .

Le dispositif photovoltaïque est symbolisé par une diode dont la direction indique la polarisation directe. La tension sortante du dispositif n'est pas nécessairement équivalente à celle dans le dispositif dûe aux pertes représentées par la résistance série R_0 . Cette résistance série est la somme des résistances de contact entre les différents couches du dispositif et doit être la plus petite possible. Elle peut être obtenue sur la courbe $J(V)$ (figure 1.16) par :

$$R_0 = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{I \rightarrow 0}$$

La résistance parallèle ($R_{//}$) résulte des pertes dans le dispositif provenant d'imperfections dans les films, des pièges à charges ou de recombinaisons d'excitons nuisibles aux performances du dispositif. Dans un cas idéal, la résistance parallèle tend vers l'infini. Elle est définie par :

$$R_{//} = \left(\frac{dV}{dI} \right)_{V \rightarrow 0}$$

1.6.3 Microscope optique

Le microscope optique utilisé est un Zeiss Axio Imager.A1 surmonté d'un appareil photo Nikon D90 haute résolution. Une plaque chauffante commerciale fournie par la firme Linkam permet un contrôle de la température de l'échantillon sous atmosphère inerte. Ce dispositif permet d'étudier la cinétique de croissance microscopique de séparation de phase du mélange donneur/accepteur. Deux

options du microscope optique ont été également utilisés dans le cadre de cette thèse :

Lentilles à fond noir. Les lentilles à fond noir sont utilisées pour observer des surfaces qui ne sont pas parfaitement spéculaires du fait de la présence d'irrégularités dans la planéité. Toutes ces irrégularités qui dispersent la lumière s'illuminent en fond noir, alors que les surfaces planes spéculaires restent sombres.

Fluorescence. Cette méthode permet une reproduction contrastée des substances fluorescentes dans leurs couleurs de fluorescence caractéristiques. Le passage de la lumière incidente se fait à travers une série de filtres avant d'être réfléchi par un miroir permettant la focalisation du faisceau par l'objectif. L'échantillon absorbe alors les rayons d'ondes courtes et émet un rayonnement fluorescent qui est transmis à travers un miroir dichroïque à l'observateur.

1.6.4 Microscope à force atomique

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique repose sur l'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon analysée. Le mode modulation d'amplitude ("tappin") est utilisé dans ces travaux. Un levier sur lequel est disposée la pointe vibre à sa fréquence de résonance et à une amplitude choisie. Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon et rentre en interaction avec celle-ci, les forces attractives et répulsives modifient la fréquence de résonance du levier ainsi que son amplitude. Un faisceau laser focalisé sur la pointe transmet les changements de signaux. Ces informations relatives permettent d'établir une image de topographie et une image de phase de la couche étudiée. Dans le cas d'une couche photo-active à hétéro-jonction volumique, l'image de phase permet de détecter et quantifier les changements de composition du film. En effet, les deux matériaux (donneur et accepteur d'électrons) présents dans la couche photo-active ont des propriétés mécaniques et d'adhésion différentes. Cette différence modifie l'énergie de dissipation de la pointe et donc le décalage de phase du signal (exemple : figure 5.10).

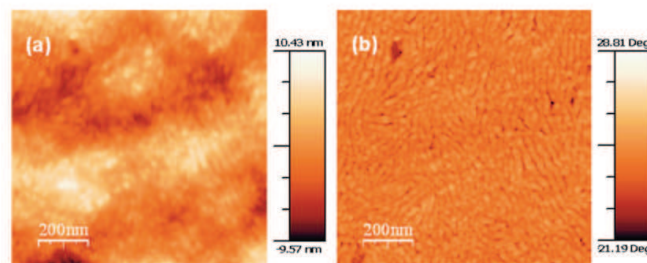


FIGURE 1.18 – Images de topographie (a) et de phase (b) d'une couche photo-active composée de P3HT :PCBM[29].

1.6.5 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées par le Dr. Olivier Dautel de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier. Cette analyse consiste à suivre la perte de masse d'un matériau (ou mélange de matériaux) en fonction de la température de chauffe. Cette méthode nous donne accès à la température minimale de la dégradation du matériau étudié.

1.6.6 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage permet de déterminer en fonction de la température les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou chimique (réaction de réticulation, dégradation,..) d'un ou plusieurs matériaux. Ces analyses ont également été réalisées par le Dr. Olivier Dautel de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier.

1.7 Caractérisation de la réticulation de la couche photo-active

Cette partie contient la description des techniques utilisées pour caractériser de manière quantitative ou qualitative la réticulation de la couche photo-active d'une cellule solaire.

1.7.1 Nano-indentation

Les mesures de nano-indentation ont été réalisées par le Dr. Agnès Rivaton et S. Berthumeyrie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Le principe de mesure est le suivant : Une pointe (indentateur) pénètre dans la couche photo-active au maximum de la charge choisie. Au retour, lorsque la charge est éliminée, seule reste la déformation plastique de la pointe dans l'échantillon. Ainsi la nano-dureté du film, définie par le quotient de la force maximale appliquée à la pointe par l'aire de l'empreinte, permet de caractériser le taux de réticulation de la couche photo-active.

1.7.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique émis interagit avec le moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans l'échantillon. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, celle-ci va absorber l'énergie de l'onde. La fréquence de l'onde absorbée est caractéristique de la nature des liaisons, de la masse des atomes et de l'environnement proche du

groupement considéré. De cette manière, un suivi infrarouge de l'activation de la réticulation (thermique ou UV) d'une fonction réticulante sur un matériau peut-être caractérisée.

1.7.3 Test de solubilité

Le test de solubilité consiste à plonger une couche photo-active réticulée dans un bain de solvant et d'évaluer le taux de matériaux réticulés insolubles. Les solvants utilisés sont l'acétate d'éthyle pour les dérivés du fullerène et l'ortho-dichlorobenzène pour polymères. Un spectre UV-visible est réalisé avant et après rinçage de la couche photo-active. La différence des intégrales des spectres UV-visible avant et après rinçage, représentée sur la figure 1.19 par la partie hachurée, donne le pourcentage de matériaux solubles (de 11% dans cet exemple).

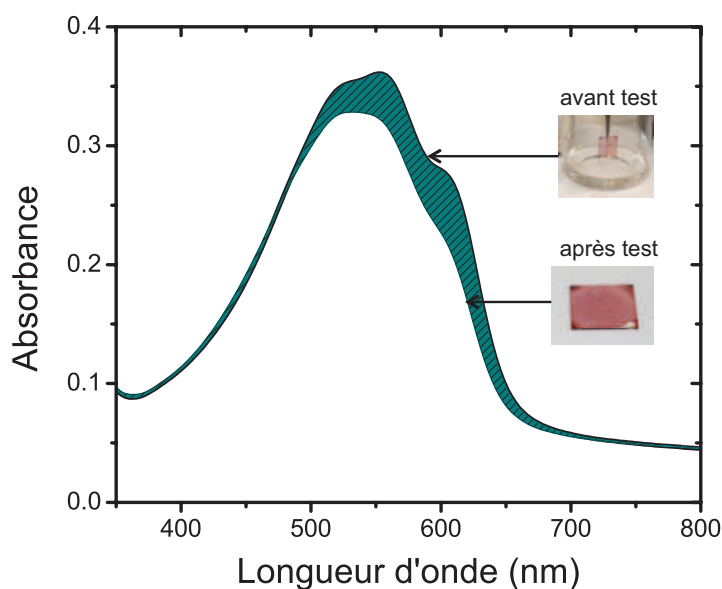


FIGURE 1.19 – Différence d'intégrales entre les spectres UV-visible avant et après test de solubilité.

Stabilité des cellules solaires organiques

2.1 Stabilité d'une cellule solaire organique

Les rendements énergétiques des cellules solaires organiques ont considérablement augmentés ces dernières décennies de 0,0001%^[30] en 1975 à 1%^[7] en 1986 pour atteindre un record actuel de 10,2%^[31]. Cependant, la stabilisation de ces cellules solaires à hautes performances est essentielle pour promouvoir une exploitation industrielle du photovoltaïque organique. Or la diversité des nouveaux matériaux synthétisés et les différentes structures des dispositifs élaborées amènent une sélection complexe des mécanismes de dégradation dans une cellule solaire organique. En 2008, Krebs et al. ont répertorié les mécanismes de dégradations chimiques et physiques intervenant dans une cellule solaire organique repris sur la figure 2.1^[32].

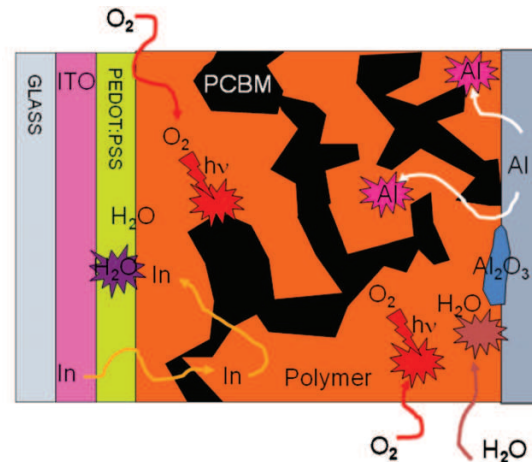


FIGURE 2.1 – Vue transversale schématique d'une cellule solaire en structure directe présentant différents processus de dégradation existants^[32].

2.1.1 Photo-dégradation des semi-conducteurs organiques

Nous avons vu au cours du chapitre I que les semi-conducteurs organiques utilisés dans la couche photo-active d'une cellule solaire ont une structure moléculaire conjuguée. Sous illumination, une réaction photo-chimique peut être activée et rompre la conjugaison de ces matériaux. Les propriétés opto-électroniques des semi-conducteurs sont alors modifiées et peuvent provoquer une diminution des performances des dispositifs. Les premiers polymères donneurs d'électrons utilisés dans le photovoltaïque organique sont des dérivés de polyphénylène vinylène (PPV). Chambon et al. ont étudié la dégradation du poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV) par suivi infrarouge et spectroscopie UV-visible[33]. Ils ont montré que sous illumination, l'oxydation du MDMO-PPV provoque une dégradation des chaînes latérales et des groupements vinyliques du polymère. Une étude comparative de la stabilité photo-chimique entre le MDMO-PPV et le P3HT a été réalisée par M. Manceau et al[34]. Dans des conditions d'irradiations similaires, la différence des structures chimiques des deux polymères permet un gain de stabilité de plusieurs ordres de grandeur pour des systèmes à base de P3HT. Cette stabilité a permis le développement de techniques de dépôt de couches photo-actives à l'air ("roll to roll"). En 2011, M. Manceau et al ont étudié la photo-oxydation de plusieurs polymères à faible bande interdite[35]. La comparaison des données obtenues sur 24 polymères a permis d'établir 5 règles relatives à la stabilité du polymère en fonction de sa structure chimique :

1. L'utilisation de doubles liaisons exocycliques dans la structure du polymère réduit sa stabilité (ex : MEH-PPV, MDMO-PPV).
2. Les groupements comportant un carbone quaternaire sont facilement oxydables.
3. La présence de liaisons faibles de carbone (C-O, C-N) limite la stabilité des composés.
4. Les unités aromatiques polycycliques montrent généralement une bonne stabilité photo-chimique.
5. La présence de chaînes latérales provoque une dégradation de la conjugaison du polymère.

Les fullerènes présents dans la couche photo-active peuvent également être dégradés en présence d'oxygène[36]. Chambon et al. ont montré que la photo-oxydation du PC₆₁BM provoque une oxydation de la cage C₆₀ de l'accepteur[37]. Néanmoins, dans un mélange MDMO-PPV :PC₆₁BM, les propriétés du PC₆₁BM à capter les radicaux libres permettent d'augmenter la stabilité du MDMO-PPV en comparaison à un vieillissement du polymère seul.

2.1.2 Oxydation de la cathode métallique

Dans une structure classique (ex : figure 2.1), le travail de sortie de l'électrode supérieure doit être le plus bas possible afin d'extraire un maximum d'électrons créés par le dispositif. Cette propriété intrinsèque du métal (Al, Ca) en fait un agent réducteur sensible à l'oxygène. Sous atmosphère ambiante, l'oxygène et l'eau vont diffuser à travers l'électrode pour créer des oxydes de métaux à l'interface couche photo-active/métal[38][39]. En conséquence, la collection d'électrons est diminuée par une augmentation de la résistance des cellules solaires. E. Voroshazi et al. ont également montré que l'oxydation de l'anode d'aluminium est accélérée en présence d'un film de PEDOT-PSS dans la cellule solaire[40]. La nature hygroscopique du PEDOT-PSS permet l'infiltration de l'humidité environnante par les bords de la cellule solaire.

2.1.3 Dégradation chimique de l'électrode ITO

De Jong et al. ont étudié la stabilité thermique de l'interface ITO/ PEDOT-PSS par spectroscopie de la diffusion de Rutherford[41]. Au cours d'un traitement thermique de 2500 heures à 100°C en atmosphère inerte, une augmentation du taux d'indium dans la couche PEDOT-PSS de 0,02% à 0,22% a été mesurée. Cette érosion de la couche ITO est accélérée lors d'une exposition sous atmosphère ambiante. Après quelques jours stockés à l'air, la concentration d'indium dans la couche de PEDOT-PSS atteint une concentration saturée de 1,2%. Il a été conclu que l'interface ITO/PEDOT-PSS est sensible à l'air et que la nature hydroscopique du PSS facilite l'érosion de la couche ITO. Krebs et al. ont également étudié la diffusion d'indium dans les couches d'une cellule solaire de structure ITO/P3CT/C₆₀/Al[42]. Ils ont observés qu'après un traitement thermique prolongé de 10.000 heures sous illumination à 72°C, l'indium diffuse à travers toutes les couches du dispositif jusqu'à la surface de l'électrode d'aluminium.

2.1.4 Solutions développées

Face à cette liste non exhaustive des différents mécanismes de dégradations d'une cellule solaire organique, de nombreuses recherches ont été développées pour améliorer la durée de vie des dispositifs. Il a été montré que le remplacement de la couche PEDOT-PSS par un oxyde de métal (NiO[43],V₂O₅[44],MoO₃[45]) permet d'augmenter la stabilité des dispositifs. Une solution apportée à la photo-oxydation de l'électrode métallique est d'inverser la polarité de la cellule solaire organique (chapitre I). Dans cette configuration, les électrons sont extraits par l'ITO et les trous par l'électrode métallique. Les métaux utilisés dans ce cas ont un travail de sortie élevé et améliorent sensiblement la stabilité du dispositif en présence d'oxygène et d'eau[46][47]. De plus, l'oxydation de l'argent, lorsqu'il est utilisé en électrode supérieure, augmente son travail de sortie[48], ce qui améliore la collection des trous et donc les performances de la cellule. Une autre solution pour prévenir l'oxydation et la photo-oxydation des couches des cellules solaires organiques est l'utilisation de

films protecteurs déposés autour de la cellule solaire afin de la rendre imperméable à l'atmosphère ambiante. Plusieurs technologies existent actuellement : l'utilisation d'un capot hermétique englobant le dispositif, le dépôt de couches inorganiques ou d'une alternance de couches organiques/inorganiques[49]. Récemment, Krebs et al. ont collaboré avec plusieurs laboratoires dans le monde pour étudier la fiabilité d'un même film protecteur en fonction des conditions climatiques[50]. Selon la localisation géographique du lieu de vieillissement, il a été conclu que l'espérance de vie des cellules solaires, variant de quelques centaines d'heures à 10,000h, a une forte dépendance avec la température. En effet, l'atmosphère environnante et l'absorption de la lumière solaire incidente par le dispositif provoquent une élévation de la température. **Or la couche photo-active d'une cellule solaire organique se trouve dans un état thermodynamique instable. Sous un apport d'énergie thermique, la morphologie du film évolue et rompt la configuration requise à de hautes performances photovoltaïques. C'est sur cette dernière problématique que se basent les travaux de cette thèse.**

Nous décrirons dans la suite de ce chapitre les différents procédés qui permettent d'obtenir une morphologie optimale de couches photo-actives à base de polymère : dérivés du fullerène. L'évolution morphologique des couches photo-actives au cours d'un vieillissement thermique y sera présentée ainsi que les différentes solutions apportées pour la stabiliser.

2.2 Etude de la morphologie de la couche photo-active à base de polymère : dérivés du fullerène

De nombreuses études liées à la compréhension et l'optimisation de la morphologie d'une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM ont été réalisées. Ce couple de matériaux a donc été choisi comme référence lors de nos expériences.

2.2.1 Le P3HT

Le motif élémentaire du P3HT est constitué d'un cœur π conjugué thiophène portant une chaîne hexyle (figure 2.2a). Le P3HT est obtenu à partir de la polymérisation du monomère 3HT. Lors de la synthèse, plusieurs isomères du P3HT peuvent être obtenus. Il s'agit des enchaînements tête-à-queue (TH), tête-à-tête (TT) et queue-à-queue (HH) (figure 2.2b). La régiorégularité du polymère est définie par le pourcentage d'enchaînement tête-à-queue des unités 3-hexylthiophènes. Dès lors, nous distinguons le P3HT régiorégulier du P3HT régioirrégulier en fonction de la position des chaînes hexyles sur le thiophène le long du polymère. Le P3HT régiorégulier est caractérisé par la présence quasi exclusive des enchaînements HT. Cette structure régulière permet l'empilement ordonné des chaînes du polymère. A l'inverse, les défauts d'enchaînement dans le P3HT régioirrégulier génèrent des torsions le long des chaînes polymères. Ces torsions affectent l'empilement des chaînes

polymères et réduisent sa cristallisation. Nous avons également une augmentation du désordre énergétique à cause d'une plus grande dispersité des longueurs de conjugaison.

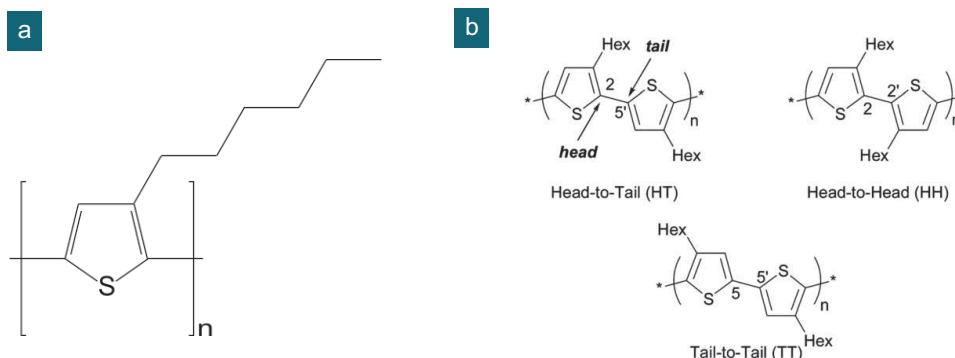


FIGURE 2.2 – a. Structure chimique du P3HT. b. Enchaînements possibles des monomères du P3HT.

Sirringhaus et al[51] ont été les premiers à montrer que la masse molaire du P3HT a une influence sur la cristallisation et l'ordre entre les chaînes du polymère. Ils ont constaté que les chaînes de polymères peuvent s'orienter en deux directions différentes par rapport au plan du substrat. Ils ont montré qu'en fonction de la régio-régularité et de la masse molaire du P3HT, les chaînes du polymère s'orientent de manière différente sur le substrat. Les films à base de P3HT avec une haute régio-régularité et une faible masse molaire ont les chaînes du polymère qui s'orientent perpendiculairement au substrat. A l'inverse, les films à base de P3HT à faible régio-régularité et à haute masse molaire auront les chaînes du polymère orientés parallèlement au substrat. Cette différence d'orientation des empilements π - π influence la mobilité des charges de deux ordres de grandeur. Les mobilités des porteurs de charge les plus élevées ont été mesurées sur des échantillons comportant du P3HT à haute régio-régularité atteignant une valeur de $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [52]. D'autres facteurs influencent également la cristallinité du P3HT comme la nature du substrat utilisé ou encore les solvants et les méthodes de dépôts utilisés[53]. Le P3HT régiorégulier est donc un polymère semi-cristallin. Les interactions de type π - π entre les chaînes du polymère forment les domaines cristallins qui sont distribués dans une matrice amorphe. En effet, l'introduction d'une chaîne hexyle latérale sur le thiophène joue deux rôles. D'une part, elle augmente la solubilité du polymère pour permettre son dépôt en voie liquide. D'autre part, son incompatibilité chimique avec le coeur thiophène conjugué oblige le polymère à s'auto-assembler et cristalliser dans les trois dimensions[54] (figure 2.3) : (i) La cristallisation lamellaire provient d'une part des interactions interchaînes de type π - π (π -stacking) mais également de l'inter-digitation des chaînes alkyles latérales. Les coeurs thiophènes sont alors latéralement séparés d'une distance de 0.38 nm. (ii) La distance entre ces empilements, séparés par les chaînes alkyles latérales, est égale à 1,6 nm et (iii) la périodicité des

lamelles semi-cristallines est de 28 nm.

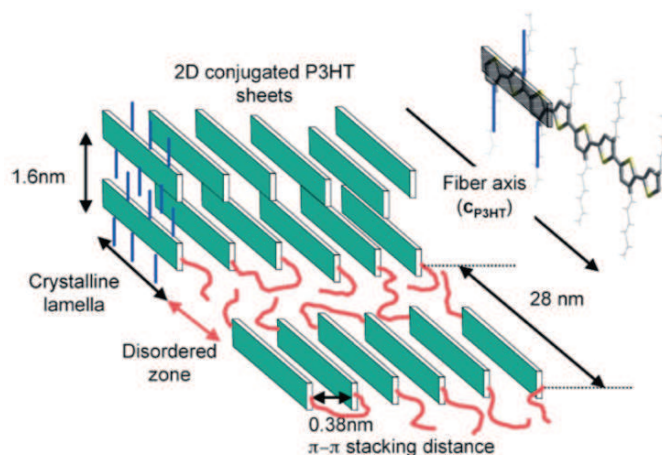


FIGURE 2.3 – Représentation de l’organisation lamellaire du P3HT régiorégulier[54].

La position des niveaux énergétiques par rapport au niveau du vide du P3HT est de -4.8 eV pour sa HOMO et de -2.7 eV pour sa LUMO[55]. L’écart énergétique entre ces deux niveaux définit sa bande interdite et est égale à 1.9 eV. La figure 2.4b représente les spectres d’absorption du P3HT en solution (1,2-dichlorobenzène) et après dépôt. Lors de l’évaporation du solvant, le P3HT cristallise. Dans cette configuration, le spectre d’absorption du polymère est décalé vers les grandes longueurs d’onde. La présence des 3 épaulements sur le spectre sont significatifs d’un état organisé du polymère.

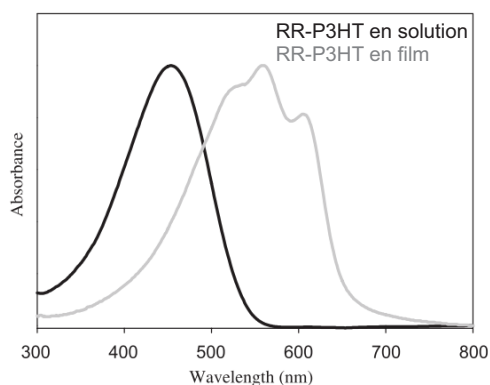


FIGURE 2.4 – Spectres d’absorption UV-visible d’une solution de P3HT régiorégulier dans le 1,2-dichlorobenzène (courbe noire) et après dépôt (courbe grise)[56]

2.2.2 Couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM

La structure chimique du PC₆₁BM est représentée sur la figure 2.5a. Il est constitué d'une unité fullerène C₆₀ comportant un phényle et un groupe butyrate de méthyle. Ses niveaux énergétiques sont de -3.8 eV pour sa LUMO et de -6.1 eV pour sa HOMO[55]. La différence énergétique entre la LUMO du P3HT et la LUMO du PC₆₁BM est donc de 1.1 eV. A l'interface entre ces deux matériaux, l'exciton formé se dissocie avec un transfert de charge de l'électron du P3HT vers le PC₆₁BM énergiquement favorable (figure 2.5b). De plus, la longueur de diffusion des excitons étant de l'ordre de 10 - 20 nm[57], seuls les excitons proches d'une interface P3HT :PC₆₁BM peuvent contribuer au photo-courant externe généré. Ces conditions définissent la morphologie idéale de la couche photo-active comme un réseau bi-continu entre le matériau donneur d'électron et le matériau accepteur d'électron dont les domaines sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

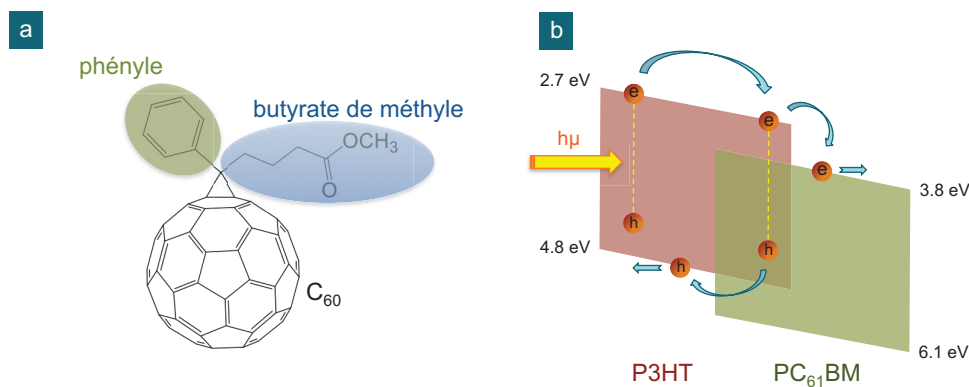


FIGURE 2.5 – a. Structure élémentaire du PC₆₁BM. b. Schéma représentatif de la dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/PC₆₁BM.

A l'état solide, la couche photo-active d'une cellule solaire organique est dans un état métastable. En contrôlant la température et le temps de recuit du film, il est possible de faire évoluer la nano-morphologie de la couche photo-active vers une hétéro-jonction volumique optimale[58][59]. Dans cette configuration, plusieurs phases du P3HT et du PC₆₁BM coexistent : les domaines cristallins du P3HT et du PC₆₁BM ainsi que des zones amorphes mixtes des deux matériaux. Récemment, une série d'études liée à la compréhension des différents mécanismes existants lors de la formation du film a été réalisée par Kohn et al[60]. La figure 2.6 schématise les différentes étapes de l'évolution morphologique de la couche photo-active lors d'un traitement thermique. La formation du film est initiée par la cristallisation du P3HT, invariante en présence de PC₆₁BM (figure 2.6a). Les molécules de PC₆₁BM sont alors expulsées de la phase cristalline du P3HT dans les zones amorphes du polymère(figure 2.6b-c), qui provoque un gonflement des zones amorphes du P3HT de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Au delà de la limite de miscibilité, l'excès de PC₆₁BM va s'agréger au bord des domaines cristallins du P3HT et à la surface

du film (figure 2.6d). Cette évolution morphologique du film permet d'optimiser la création des porteurs de charges ainsi que leur extraction aux électrodes. Ce procédé d'optimisation de la couche photo-active lors d'un traitement thermique a permis d'obtenir des rendements énergétiques jusqu'à 5,0% [61], [62].

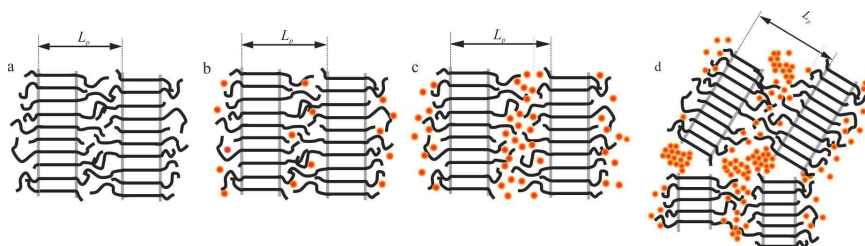


FIGURE 2.6 – Schéma illustrant les différentes étapes de la formation d'une couche photo-active à base de P3HT et de PC₆₁BM [60].

Nous retrouvons dans la littérature différentes techniques de caractérisations de la morphologie d'une couche photo-active. La figure 5.10a représente l'image de phase d'un film de P3HT :PC₆₁BM [63]. Nous pouvons observer la présence de nano-fibrilles de P3HT cristallisé. Un contraste plus élevé entre les deux matériaux peut-être obtenu par microscopie électronique en transmission (figure 5.10b). La différence de densité entre le P3HT et le PC₆₁BM permet d'observer les régions riches en polymères ou en fullerène à la surface de l'échantillon [58]. La tomographie électronique permet de reconstruire un objet en trois dimensions à partir d'une série de projections à deux dimensions. Cette technique initialement adaptée aux sciences de la vie a été développée par Weyland et al [64]. Cette caractérisation a été reprise par Loos et al. pour étudier la morphologie 3D d'une photo-active P3HT :PC₆₁BM [65]. Le contraste entre le polymère cristallisé et le PC₆₁BM permet d'observer la variation de la ségrégation verticale des matériaux (figure 5.10c).

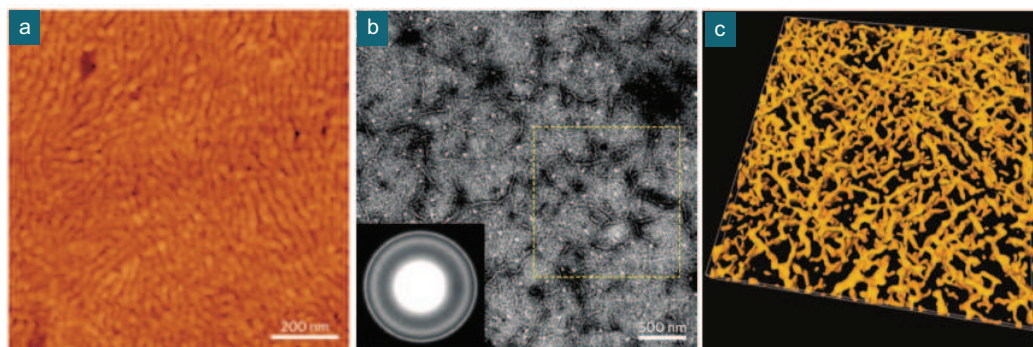


FIGURE 2.7 – (a) Image AFM (de phase) d'un film de P3HT :PC₆₁BM optimisé [63] (b) Images MET d'un film de P3HT :PC₆₁BM traité thermiquement [58]. (c) Image tomographique 3D d'un film P3HT :PC₆₁BM recuit [65].

La séparation de phase et l'organisation moléculaire des composants de la couche photo-active sont influencés pendant l'évaporation du solvant. L'utilisation d'un système co-solvants ou le séchage lent du film après dépôt en atmosphère saturée en vapeurs de solvant présentent des méthodes alternatives au traitement thermique pour contrôler la morphologie de la couche photo-active.

2.2.3 Contrôle de la morphologie par ajout d'additif

Un système co-solvant est généralement composé d'un solvant hôte auquel est ajouté un mauvais solvant d'un des matériaux. Cet ajout provoque l'agrégation et la formation de nanofibres/nanoparticules dans le solvant hôte avant dépôt de la couche photo-active[66]. Par exemple, l'ajout d'hexane[67] ou de 1-chloronaphtalène[68] dans le 1,2-dichlorobenzène permet un empilement des chaînes de P3HT avec un haut degré de cristallinité après évaporation du solvant. Les rendements des cellules solaires fabriquées par ce dernier procédé sont proches de 4%. Le groupe de solvant additif le plus étudié dans la littérature est celui des alcanes-dithiol. L'effet du 1,8-octanedithiol sur les performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM a été étudié par Chen et al[69]. Cet additif dissout sélectivement les molécules de PC₆₁BM. Son ajout en faible quantité dans une solution à base de P3HT :PC₆₁BM force le P3HT à s'agréger lorsque le solvant hôte, dont la température d'ébullition est plus basse (chlorobenzène) que celle de l'additif, commence à s'évaporer. En fonction de la quantité de 1,8-octanedithiol ajoutée, le spectre d'absorption du P3HT :PC₆₁BM se décale vers le rouge avec une apparition des 3 bandes vibroniques (515, 550, 610 nm) résultant d'une forte interaction entre les chaînes de P3HT cristallisées (figure 2.8a). La collection de charges dans le dispositif est alors augmentée en présence d'additif (figure 2.8b) suggérant la formation d'un réseau bi-continu des deux matériaux bénéfique au transport des charges. En conséquence, l'ajout d'une quantité optimisée de 1,8-octanedithiol permet d'augmenter le rendement solaire de 0,6% à 2,6%.

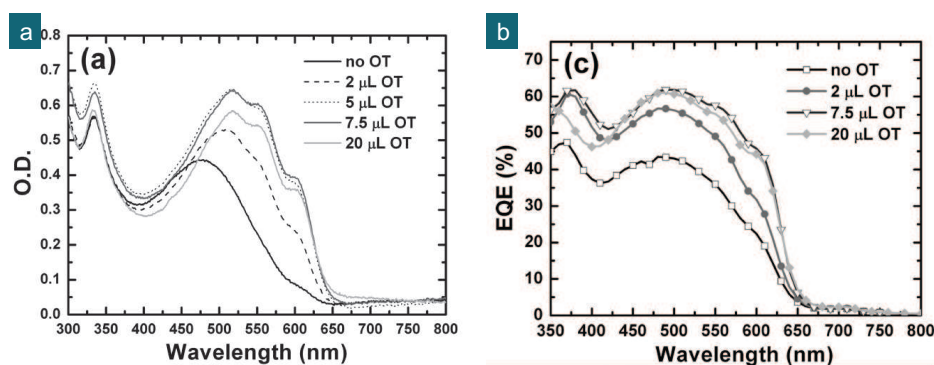


FIGURE 2.8 – Effet de l'ajout de 1,8-octanedithiol sur (a) l'absorption optique et (b) l'efficacité quantique externe d'une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM[69].

Les cellules solaires à base de polymère à faible bande interdite nécessitent dans la plupart des cas l'ajout d'additif pour obtenir une morphologie optimale de la couche photo-active. Le poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b0]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole) (PCPDTBT) en est un exemple. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure 2.10. Contrairement au mélange P3HT :PC₆₁BM, Mühlbacher et al. ont montré que le traitement thermique d'une couche photo-active à base de PCPDTBT :PC₇₁BM ne permet pas d'obtenir une morphologie optimale du film[70]. Néanmoins, l'ajout d'une faible quantité d'alcane-dithiols permet de contrôler la séparation de phase entre le PCPDTBT et le PC₇₁BM[71]. L'évolution de la topographie en fonction de la longueur de l'alcane-dithiol est représentée sur la figure 2.9. Nous observons qu'une unité de six méthylène (1,6-hexanedithiol) est nécessaire pour obtenir des effets sur la topographie du film. Dans cette étude, les meilleures performances ont été obtenues en utilisant le 1,8-octanedithiol avec lequel une augmentation du rendement photovoltaïque de 2,8% à 5,5% a été mesurée.

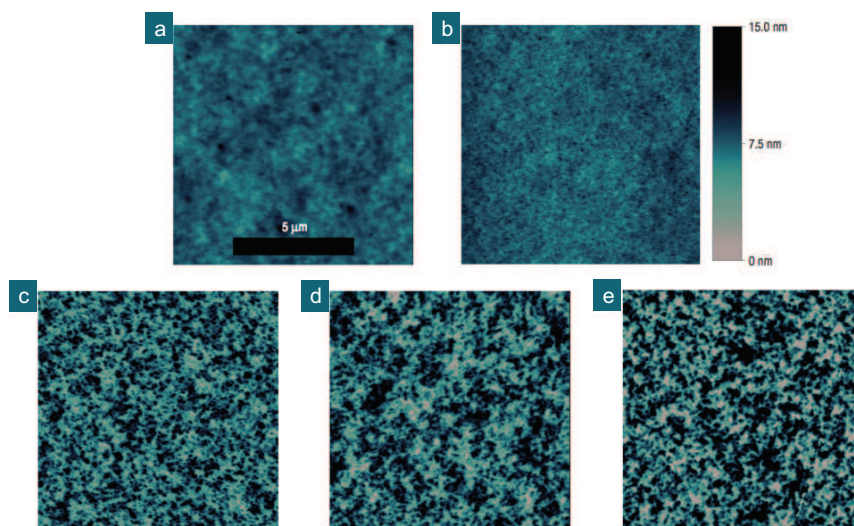


FIGURE 2.9 – Images AFM (topographie) ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) de films à base de PCPDTBT :PC₇₁BM (a) sans additif et avec $24\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de (b) 1,4-butanedithiol, (c) 1,6-hexanedithiol, (d) 1,8-octanedithiol, (e) 1,9-nonanedithiol.[71].

Bazan et al. ont également étudié l'influence des groupements R=SH, Cl, Br, I, CN, CO₂CH₃ du 1,8-di(R)octanes sur la morphologie d'une couche photo-active à base de PCPDTBT :PC₇₁BM (figure 2.10b)[71]. Les alcane-dithiols dissolvent sélectivement les PC₇₁BM et ont une température d'ébullition supérieure au solvant hôte (chlorobenzène). Lors du dépôt de la couche photo-active, les dérivés du fullerène restent en solution en permettant au PCPDTBT de s'organiser en un réseau de fibrille (figure 2.10a). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 1,8-diiodooctane. En optimisant la concentration d'additif ajouté, une séparation de phase optimale entre les deux matériaux est obtenue et permet une augmentation du rendement

photovoltaïque de 2,8% à 5,5%.

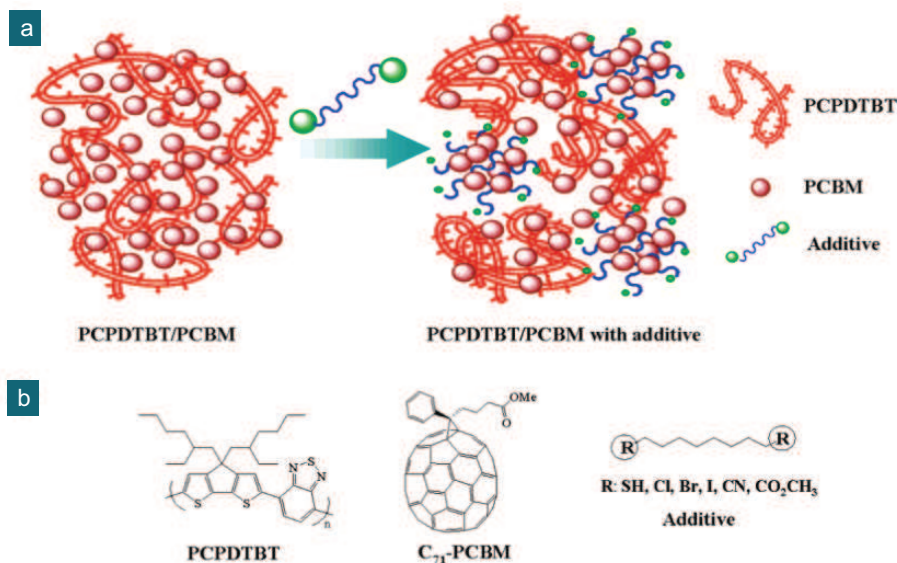


FIGURE 2.10 – Schéma de l'effet des alcane-dithiol dans l'auto-assemble de la morphologie d'une couche photo-active à base de PCPDTBT :PC₇₁BM[71].

L'utilisation du 1,8-diiodooctane est fréquente dans les principaux polymères amorphes à faible bande interdite. Lou et al. ont montré que son incorporation dans un mélange de Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] (PTB7) :PC₇₁BM permet de dissoudre sélectivement les molécules de PC₇₁BM et faciliter leur intercalation dans les domaines de PTB7[72].

2.2.4 Contrôle de la morphologie par évaporation lente du solvant

Le recuit par vapeur de solvant consiste à laisser le film de la couche photo-active dans une phase liquide après dépôt et de placer l'échantillon dans un volume confiné de manière à ralentir l'évaporation du solvant. En 2005, Y. Yang et al. ont été les premiers à utiliser ce procédé et ont publié un rendement record de 4,4% d'une cellule solaire à base de P3HT :PC₆₁BM[73]. L'évaporation lente du solvant permet aux chaînes de P3HT de s'auto-assembler et de cristalliser. Les spectres d'absorption lors d'une évaporation rapide et lente du solvant dans un film à base de P3HT :PC₆₁BM sont repris sur la figure 2.11. Les spectres UV-Visible montrent que l'absorption du film dans le cas d'une évaporation lente du solvant est plus grande que celle lors d'une évaporation rapide. La présence de trois bandes d'absorption vibroniques plus prononcées indique un degré élevé d'ordre du polymère. Après un traitement thermique de 20 minutes à 110°C, l'absorption du film augmente et les bandes vibroniques du P3HT apparaissent. En effet, lors d'un séchage rapide du film, l'orientation des chaînes du P3HT est figée et se trouve dans un état thermodynamique instable.

Lors du recuit, les chaînes deviennent mobiles et s'auto-assemblent. Dans le cas d'une évaporation lente du solvant, le spectre d'absorption ne change pas de manière significative après traitement thermique confirmant la présence d'un état initial plus ordonné du film. La comparaison entre le spectre d'absorption obtenu par ce procédé est similaire à celui d'un film traité thermiquement. Des résultats semblables ont été obtenus par Dang et al. lors de l'utilisation de solvants à haute température d'ébullition[74]. Enfin, M. Campy-Quiles et al. ont montré que l'optimisation de la morphologie d'un film de P3HT :PC₆₁BM lors d'un traitement thermique ou lors d'une évaporation lente du solvant mènent à une ségrégation verticale et latérale identiques d'une couche photo-active à base de P3HT/PC₆₁BM [75].

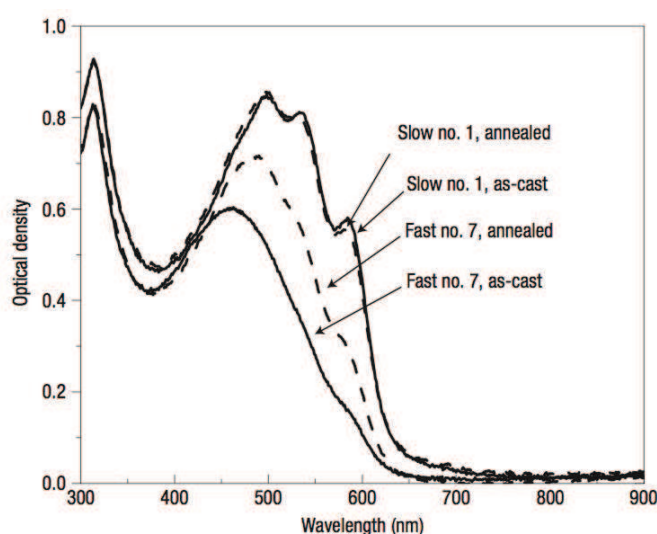


FIGURE 2.11 – Spectres d'absorption UV-visible d'un mélange de P3HT :PC₆₁BM (1 :1) lors d'un séchage lent du film (no. 1) et rapide (no. 7) avant (lignes pleines) et après traitement thermique de 20min à 110°C (lignes en pointillées)[73].

2.3 Stabilité thermique : étude du cas P3HT :PC₆₁BM

En condition d'utilisation, l'absorption de la lumière solaire incidente par une cellule solaire organique provoque une élévation de la température dans le dispositif. Or la morphologie de la couche photo-active n'est pas dans un état thermodynamique stable. En apportant de l'énergie au système (vieillessement thermique) la séparation de phase entre les deux matériaux constituant la couche photo-active évolue.

2.3.1 Croissance de cristaux de PC₆₁BM

Le suivi microscopique du traitement thermique à 150°C d'une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM est présenté sur la figure 2.12. A l'instant initial,

la morphologie optimale entre le P3HT et le PC₆₁BM présente un réseau de fibrilles de P3HT interconnecté et une séparation de phase nanoscopique entre les deux matériaux idéale à de hautes performances photovoltaïques (figure 2.12d). Nous observons après 5 heures de traitement la présence d'agglomérats de taille microscopique au sein du film (figure 2.12b). Après 24 heures de traitement continu, ces agglomérats croissent et remplissent complètement la surface de la couche photo-active (figure 2.12c). A ce stade, la structure fibrillaire initiale du P3HT est complètement détruite.

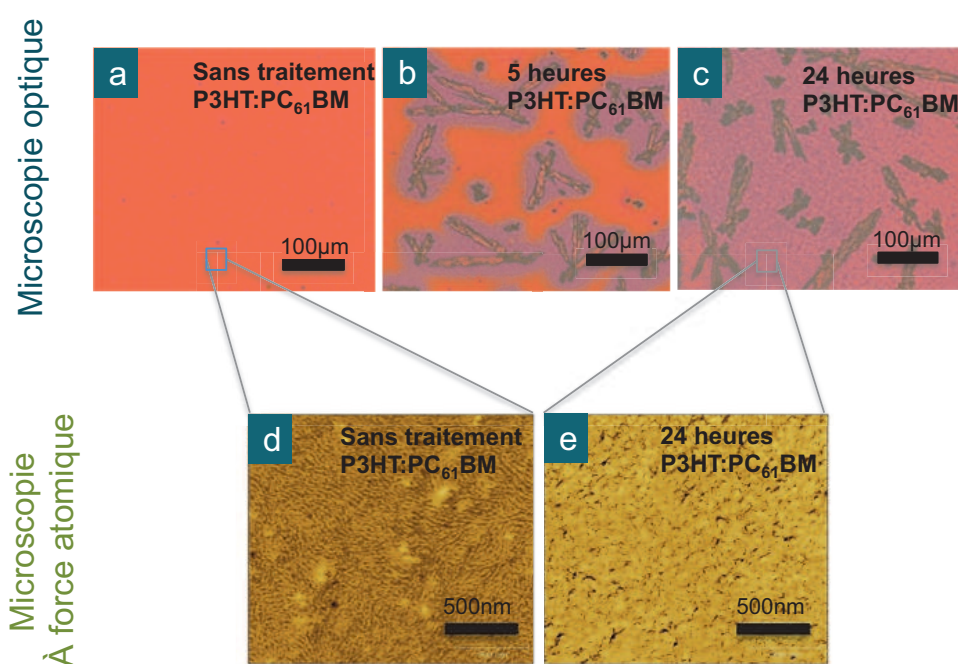


FIGURE 2.12 – Microscopie optique. Images de films de P3HT :PC₆₁BM (a) sans traitement et après traitement (b) de 5 heures à 150°C, (c) de 24 heures à 150°C. Images AFM (phase) correspondantes du film (d) non traité et (e) recuit 24 heures à 150°C

Cette problématique, bien connue dans la littérature, correspond à la diffusion et la cristallisation des molécules de PC₆₁BM sous apport d'énergie thermique. En effet, M. Campoy et al. ont déterminé par spectroscopie Raman la composition moléculaire de ces agglomérats[75]. Dans cette étude, une source lumineuse monochromatique à 325 nm a été utilisée. Cette longueur d'onde correspond à la gamme d'absorption du PC₆₁BM. L'analyse a été réalisée en deux points de la couche photo-active (figure 2.13a) : sur une région uniforme du film (entouré par un cercle noir) et sur un agglomérat (cercle vert). Les intensités mesurées permettent de confirmer la présence de domaines riches en PC₆₁BM dans l'agglomérat(figure 2.13c). A titre de référence, les réponses en intensité du PEDOT-PSS, du P3HT et du PC₆₁BM sont représentées sur la figure 2.13b.

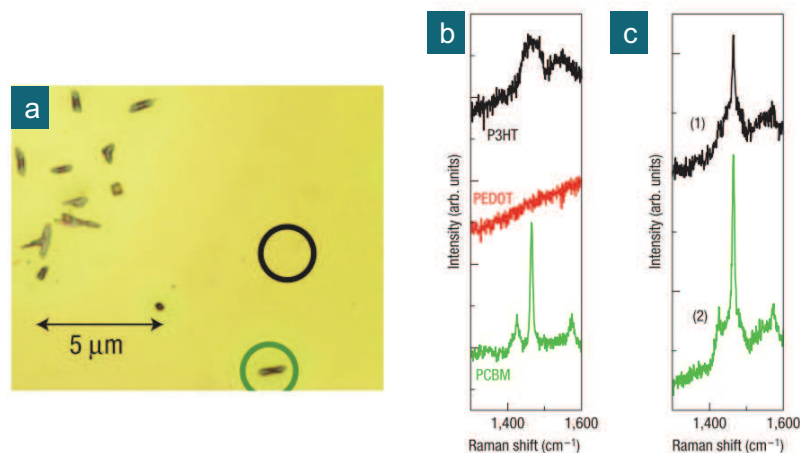


FIGURE 2.13 – P3HT :PC₆₁BM (1 :1) traité thermiquement en deux points : (1) dans une région uniforme du film entouré par un cercle noir dans l'image (a) et en un point du cristal de PC₆₁BM entouré par un cercle verte dans l'image (a).

A haute température, la séparation de phase micrométrique entre le P3HT et le PC₆₁BM intervient dans les premières minutes du vieillissement thermique. Après seulement 5 minutes à 125°C, J. Manca et al ont observé la présence de cristaux de PC₆₁BM dans une couche photo-active à base de P3HT : PC₆₁BM[76] (figure 2.14a). Sur cette image nous observons une zone brillante entourant le cristal de PC₆₁BM. Cette différence de contraste (également observée sur la figure 2.12b) peut-être attribuée soit à une différence de densité de masse locale soit à une épaisseur plus fine du film. Une mesure profilométrique de la couche (figure 2.14b) montre qu'au bord du cristal, le film a une épaisseur plus fine de 10 à 20 nm que le reste de la couche photo-active. Dans cette même étude, les auteurs ont confirmé par une analyse de diffraction à électrons que la zone brillante entourant le cristal de PC₆₁BM correspond à une zone de déplétion. Pour ce faire, deux régions de l'échantillon ont été analysées (figure 2.14) : l'une proche du cristal de PC₆₁BM (zone 1) et l'autre en dehors de la zone brillante (zone 2). L'intensité résiduelle en fonction de la distance interréticulaire est représentée sur la figure 2.14d. Dans la zone 1, le pic à 4.6 Å confirme la présence de nano-cristaux de molécules de PC₆₁BM. A 3.8 Å, l'épaule du profil est attribuée à la superposition des réflexions (020) et (002) des cristaux plans du P3HT. Cette région du film située hors de la zone brillante est donc composée d'un mélange de P3HT :PC₆₁BM. Dans la zone 2, le pic est décalé à 3.8 Å résultant de la superposition des réflexions (020) et (200) du P3HT et l'intensité résiduelle à 4.6 Å ne présente plus qu'un faible épaulement. Cette analyse confirme que les molécules de PC₆₁BM diffusent donc localement lors d'un traitement thermique pour cristalliser en un point de nucléation.

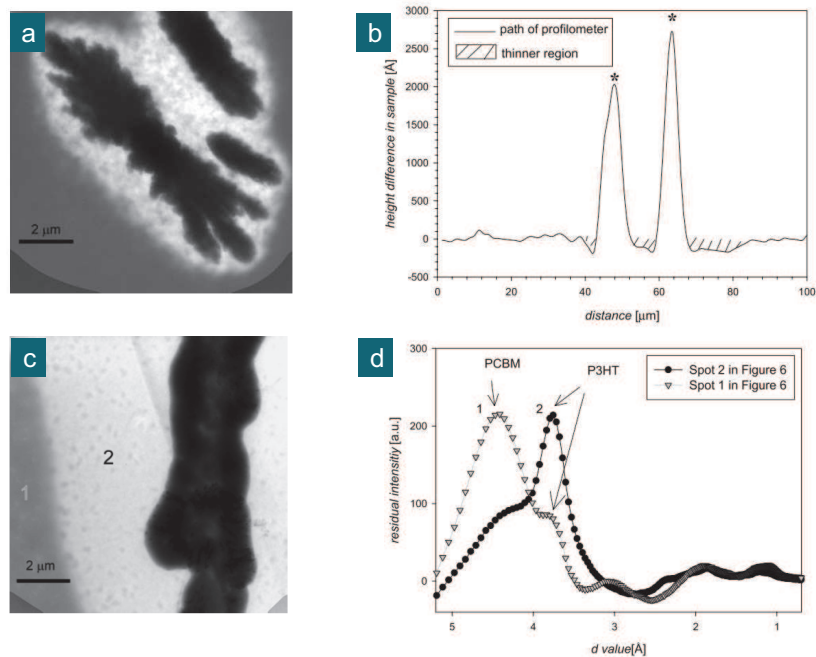


FIGURE 2.14 – (a) Images MET d’un film de P3HT (1 :2) recuit 5 minutes à 125°C. (b) Mesure au profilomètre de deux cristaux de PC₆₁BM. (c) Image MET d’un mélange de P3HT :PC₆₁BM recuit pendant 4 heures à 100°C. (d) Profil de diffraction à électrons obtenu sur ce film dans les deux zones indiquées sur l’image (c) [76].

2.3.2 Température en condition normale d’utilisation

Afin de refléter au maximum le vieillissement thermique de la couche photo-active sous des conditions normales d’utilisation des dispositifs, un vieillissement thermique continu à basse température 85°C a été réalisé. Cette température a été choisie en accord avec un consensus sur l’étude de la stabilité des cellules solaires organiques[77]. Le suivi microscopique d’une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM traitée à 85°C est représenté sur la figure 5.23. Nous observons qu’après seulement deux semaines de traitement continu, les molécules de PC₆₁BM diffusent et cristallisent au sein de la couche photo-active. Contrairement à un traitement à haute température (150°C, figure 2.12), la densité de cristaux de PC₆₁BM observés est plus grande avec des tailles de domaines réduites. Nous suggérons qu’une mobilité moins élevée des molécules de PC₆₁BM à basse température provoque la cristallisation du PC₆₁BM en un plus grand nombre de points de nucléation.

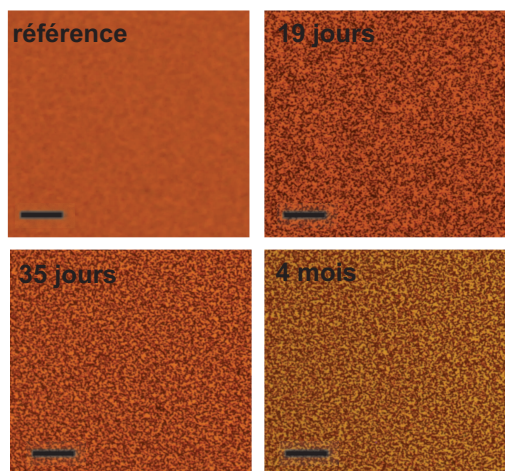


FIGURE 2.15 – Microscopie optique. Images de films P3HT :PC₆₁BM au cours d'un vieillissement thermique continu à 85°C. Echelle : 50 μ m.

2.3.3 Autres systèmes polymère/dérivé du fullerène

La diffusion et la cristallisation des molécules de PC₆₁BM lors du vieillissement thermique apparaît également dans d'autres systèmes de type polymère/dérivés du fullerène. Les premières observations d'une micro-cristallisation du PC₆₁BM ont été faites sur le mélange MDMO-PPV :PC₆₁BM en 2004[78]. Dans ces travaux, X. Yang et al. ont étudié les changements de phase entre ces matériaux dans une gamme de température comprise en 60°C et 120°C (figure 2.16). Au dessus de la température de transition vitreuse du MDMO-PPV (80°C), un grand contraste entre les cristaux de PC₆₁BM et le fond de l'image est observé (figure 2.16a-c). En dessous de cette température, la mobilité des molécules de PC₆₁BM dans la matrice du polymère est réduite mais un traitement thermique prolongée (120 heures à 60°C) provoque une séparation de phase microscopique entre les deux matériaux dans la couche photo-active (figure 2.16d).

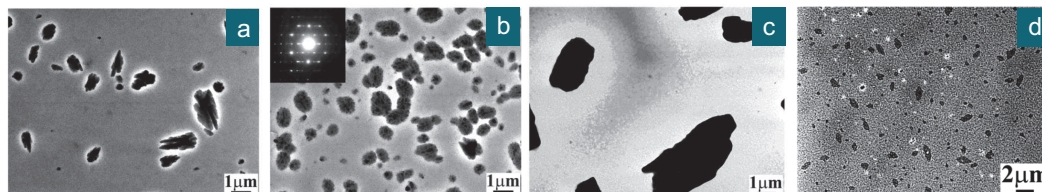


FIGURE 2.16 – Images MET de films à base de MDMO-PPV :PC₆₁BM (1 :4) traités thermiquement à (a) 120°C pendant 50 minutes, (b) 100°C pendant 8 heures, (c) 80°C pendant 25 heures et (d) 60°C pendant 120 heures[78].

Nous avons étudié l'évolution morphologique d'une couche photo-active à base de poly[N - 9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole- alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) :PC₇₁BM. Ce couple de matériaux permet d'atteindre des rendements photovoltaïques compris entre 6% et 7%[79][19]. Dans cette étude, un traitement thermique de deux heures a été appliqué à plusieurs températures (figure 2.17). Nous constatons la formation de cristaux de PC₇₁BM pour une température supérieure à 160°C. Cette même observation a été faite par Lidzey et al[80].

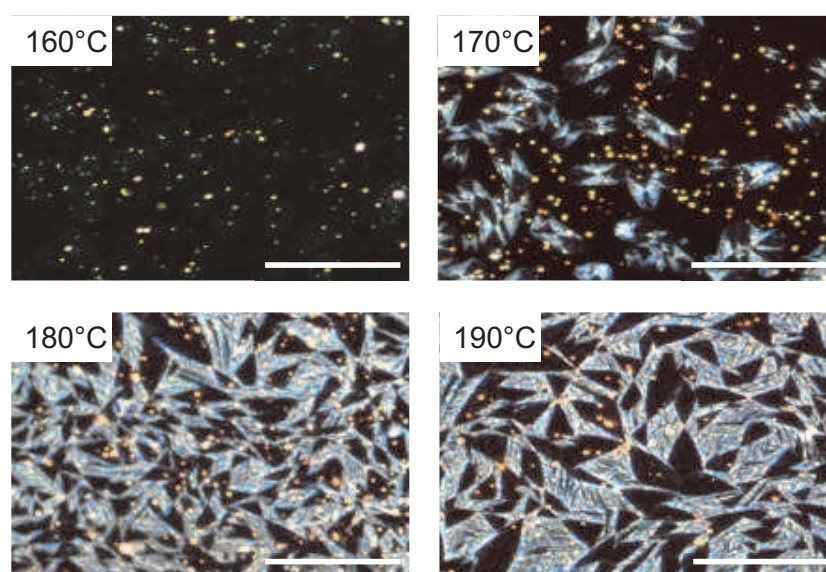


FIGURE 2.17 – Microscopie à fond noir. Images de films de PCDTBT :PC₇₁BM après un traitement thermique de 2 heures à différentes températures. Echelle : 200 μm .

Dans le cadre de cette thèse, d'autres systèmes polymère : dérivés du fullerène ont été étudiés. Le polymère à faible bande interdite thieno[3,4-b]thiophene/ benzodithiophene (PTB7) a été introduit par le Prof. L. Yu[81]. Mélangé au PC₇₁BM, l'optimisation de la morphologie de la couche photo-active permet d'atteindre un rendement photovoltaïque record de 9,2%[20]. Or, lors d'un vieillissement thermique à 150°C, cette morphologie optimale se rompt et une séparation de phase importante entre les deux matériaux apparaît (figure 2.18b). Au cours de ces travaux, une collaboration avec le Dr. A. Facchetti de Polyera a permis de mettre en valeur nos matériaux réticulants dans des polymères à faible bande interdite. A titre d'exemple, le mélange du polymère PEB-2¹ :PC₇₁BM permet d'atteindre des rendements photovoltaïque de l'ordre de 7%. Après un traitement thermique d'une heure à 120°C, des cristaux de PC₇₁BM de taille microscopique croient sur toute la

1. Polymère à faible bande interdite étudié chez Polyera au cours d'une collaboration (structure chimique non divulgable dans le cadre de cette thèse)

surface de la couche photo-active. Le problème de la stabilité thermique du mélange binaire donneur/accepteur est récurrent pour une grande variété de polymères. L'objectif de cette thèse est de résoudre ce noeud avec une solution générique quel que soit le type de matériaux utilisé.

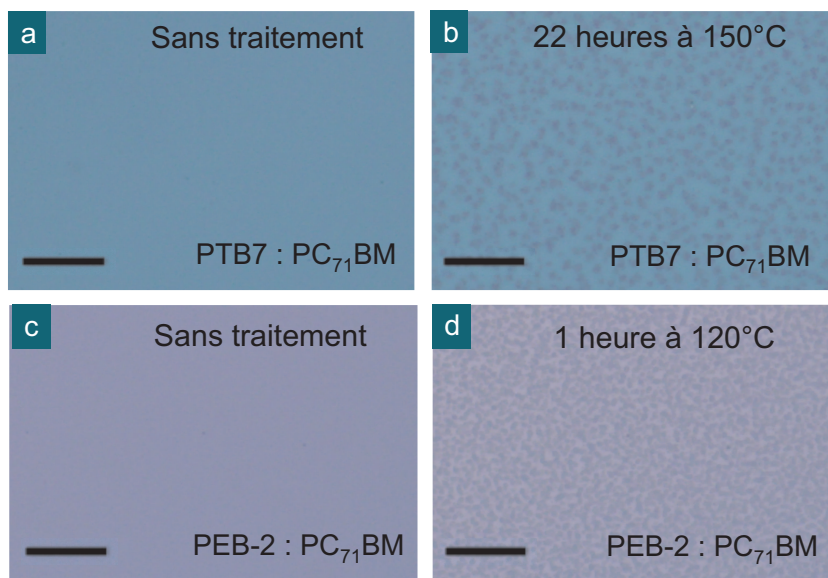


FIGURE 2.18 – Microscopie optique. Images de films à base de PTB7 :PC₇₁BM (1 : 1,5) (a) sans traitement et (b) avec un recuit de 22h à 150°C ; à base de PEB-2 :PC₇₁BM (1 : 1,5) (a) sans traitement et (b) avec un recuit de 1h à 120°C. Echelle = 50 μ m.

2.4 Protocole de vieillissement

Les travaux de cette thèse sont basés sur l'étude de la stabilité thermique de la couche photo-active d'une cellule solaire organique. Afin de corréliser au maximum l'effet du vieillissement thermique de la couche photo-active sur les performances des cellules, un protocole de vieillissement a été établi. La première étape consiste à obtenir une morphologie optimale du film par les différents procédés décrits dans la section précédente (figure 2.19a). Un traitement thermique continu de la couche photo-active et sous-couches du dispositif est alors appliqué sur l'échantillon (figure 2.19b). Ce vieillissement thermique s'effectue dans une atmosphère contrôlée (azote) pour empêcher toute dégradation liée à la présence d'oxygène et d'eau. En dernier lieu, nous déposons les couches supérieures de la cellule solaire pour éviter toute diffusion de matériaux dans la couche photo-active au cours du traitement thermique[28] (figure 2.19c).

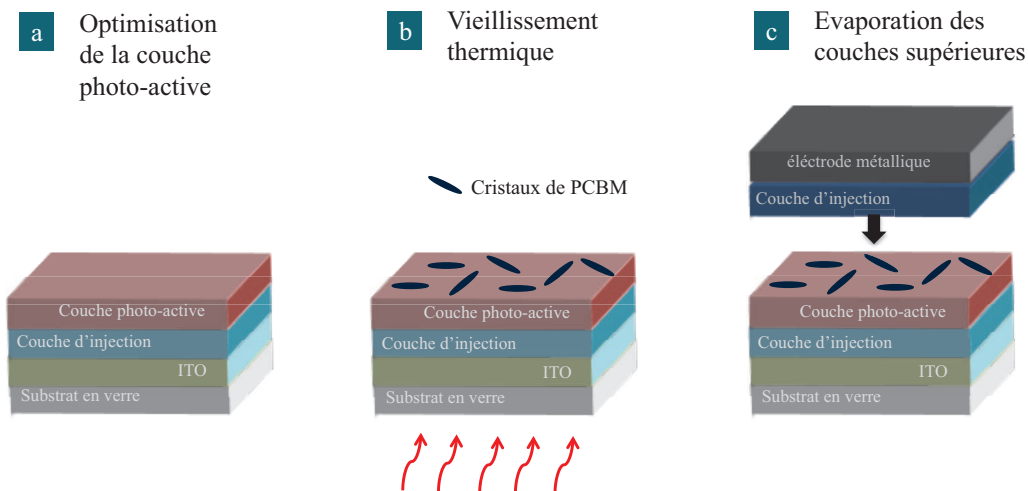


FIGURE 2.19 – Schéma représentatif du protocole de vieillissement thermique appliqué pour l'étude de la stabilité thermique de la couche photo-active.

2.5 Effet sur les performances photovoltaïques

A titre d'exemple, nous avons réalisé un vieillissement thermique à 150°C de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM (1 :1) selon le protocole établi à la section précédente. La structure des cellules solaires utilisée est la suivante : ITO/TiO_x (25nm)/P3HT :PC₆₁BM (1 :1) (235 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag (60 nm). La morphologie optimale des couches photo-actives a été obtenue par un séchage lent en atmosphère saturée en vapeurs de solvant (1,2-chlorobenzène). Le traitement thermique a été réalisé avant le dépôt des électrodes supérieures. Nous avons montré à la section 2.12 qu'au cours d'un traitement thermique à 150°C , les molécules de PC₆₁BM diffusent et cristallisent dans la matrice de P3HT. Ces cristaux de taille microscopique rompent la nano-morphologie optimale de la couche photo-active. En conséquence, le nombre d'interface donneur/accepteur dans le film diminue au cours du vieillissement. La génération et la collection de charges du dispositif sont alors réduites et provoque une chute des performances des cellules solaires organiques (figure 2.20).

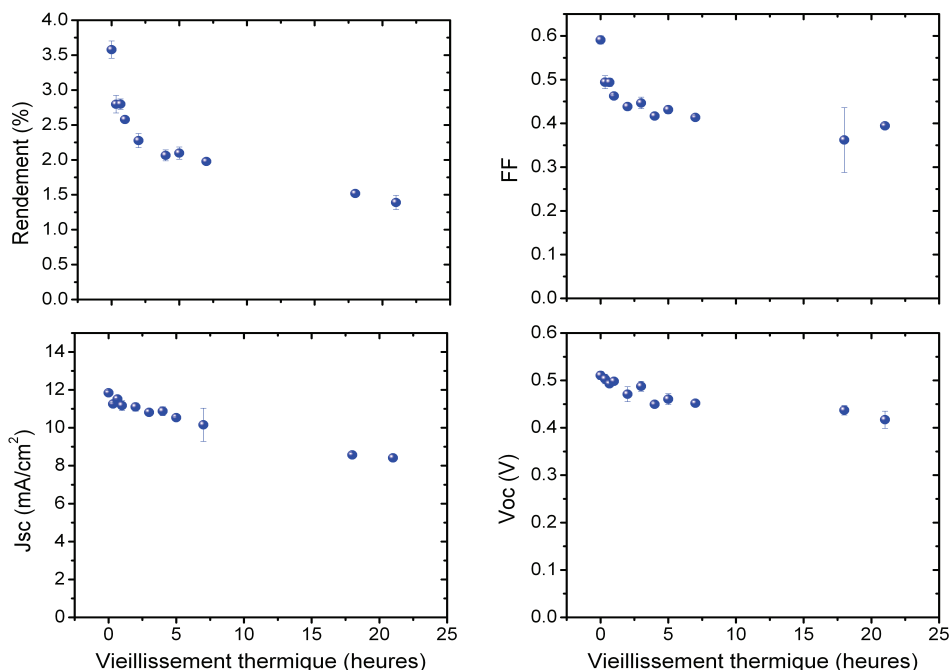


FIGURE 2.20 – Performances photovoltaïques de cellules solaires organiques à base de P3HT :PC₆₁BM (1 :1) au cours d'un vieillissement thermique à 150°C selon le protocole établi.

L'effet du traitement thermique de la couche photo-active sur les performances photovoltaïques des dispositifs sera étudié plus en détail dans les chapitres suivants en fonction du couple de matériaux polymère : dérivés du fullerène étudié.

2.6 Stabilité de la morphologie par réticulation

Il existe dans la littérature plusieurs voies de recherches dont le but est de stabiliser la couche photo-active d'une cellule solaire organique. Parmi celles-ci, nous pouvons citer l'ajout d'un troisième composant dans la couche photo-active comme les copolymères à blocs [82, 83, 84], l'utilisation de dérivés du fullerène amorphes[85], des polymères à haute température de transition vitreuse[86], des systèmes spécifiques donneur-accepteur avec interactions augmentées[87], des polymères fonctionnalisés sur la chaîne latérale[88] et les matériaux réticulants. Les travaux de cette thèse sont basés sur cette dernière approche. La réticulation consiste à lier des molécules entre elles par des ponts ou des liaisons chimiques sous l'action d'un stimulus (irradiation aux rayons ultraviolets ou traitement thermique). L'objectif est d'utiliser ce procédé pour stabiliser thermiquement la morphologie optimale de la couche photo-active d'une cellule solaire organique à base de polymère :dérivés du fullerène. Le choix de la fonction chimique réticulante et du stimulus appliqué détermine la nature de la liaison créée. La figure 2.21 schématise les différentes stratégies envisa-

gées : réticulation entre les chaînes du polymère, l'accroche d'un dérivé du fullerène à une chaîne de polymère ou l'accroche entre dérivés du fullerènes.

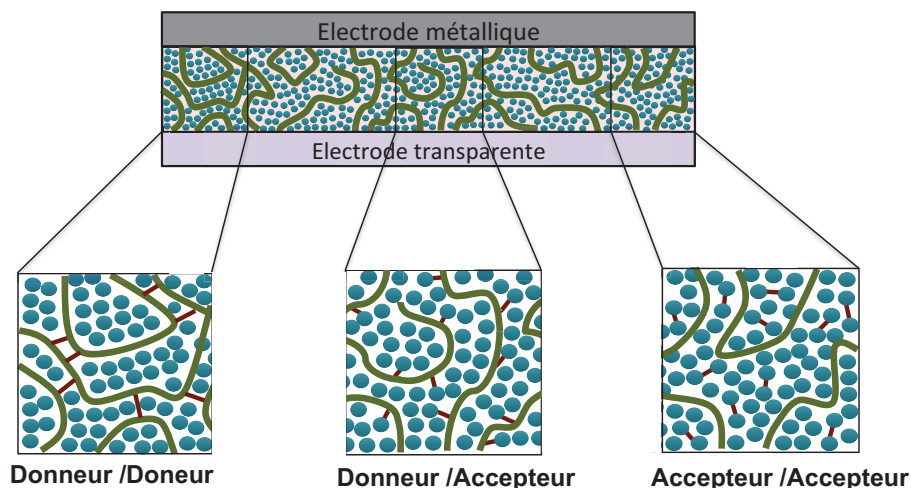


FIGURE 2.21 – Schéma simplifié d'une cellule solaire organique représentant les différentes voies de réticulation de la couche photo-active. La ligne rouge représente le pont réticulant entre le donneur et le donneur (gauche), le donneur et l'accepteur (centre), l'accepteur et l'accepteur (droite)[89].

2.6.1 Le projet CEPHORCAS

Cette thèse fait partie intégrante du projet CELLules PHotovoltaïques ORganiques à Couche Active Stabilisée (CEPHORCAS) d'appel HABISOL (2010-2013) financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Ce projet, coordonné par le Dr. Guillaume Wantz, est un partenariat entre cinq laboratoires et un industriel au niveau national. Trois laboratoires de chimie interviennent dans la préparation des matériaux réticulants :

- Le laboratoire MOLTECH-Anjou (UMR 6200) spécialisé dans la synthèse des dérivés du fullerène. Responsable : Prof. Piétrick Hudhomme
- Le laboratoire IPREM-Pau (UMR 5254) pour la synthèse de polymères donneurs d'électrons. Responsable : Dr. Christine Dagron
- Le laboratoire AM2N (UMR 5253) pour le développement de polymères donneurs d'électrons et de petites molécules. Responsable : Dr. Olivier Dautel

Les matériaux sont ensuite envoyés au laboratoire IMS - équipe ELORGA. L'incorporation des matériaux dans les dispositifs et l'étude de leur stabilité y est étudié en synergie avec les partenaires chimistes. En parallèle, les matériaux sont envoyés au laboratoire ICCM à Clermont-Ferrand (UMR 6269 - Responsable : Dr. Agnes Rivaton) pour une étude de photo-stabilité des matériaux synthétisés. Enfin, un parte-

naire industriel Rhodia-Solvay effectue une étude technico-économique des résultats pour une extrapolation industrielle (responsable : B. Pavageau).

2.6.2 Fonctions réticulables

La figure 2.22 reprend les différentes fonctions réticulables connues dans la littérature pour le domaine du photovoltaïque organique[89]. Le choix de la fonction réticulante et le stimulus appliqué pour activer la réticulation doivent être compatibles avec les conditions de fabrications des dispositifs. Par exemple, l'utilisation de chimie sol-gel nécessite une activation en présence d'acide, de base, de fluorure[90] ou l'activation d'un photo-générateur d'acide générée par exposition aux rayonnements ultraviolets. Les groupements époxydes et oxétanes nécessitent également un acide ou un photo-initiateur pour activer une réticulation. D'autres processus de réticulation sont initiés par une exposition aux rayons ultraviolets à différentes longueurs d'onde comme les fonctions bromure, azoture, anthracène ou cinnamate. Les groupements azotures peuvent également réticuler sous un traitement thermique comme les fonctions alcényle, diéthynyle ou styrène. Dans tous les cas, les stimuli utilisés pour l'activation de la réticulation doivent être compatibles avec les procédés de fabrications des cellules solaires sans en affecter ou dégrader les autres couches. Une étude de l'état de l'art sur la réticulation dans le domaine du photovoltaïque sera introduite dans chacune des approches étudiées :

1. La réticulation entre les chaînes du polymère (chapitre III)
2. L'accroche d'un dérivé du fullerène à une chaîne de polymère (chapitre IV)
3. L'accroche entre dérivés du fullerènes (chapitre V)

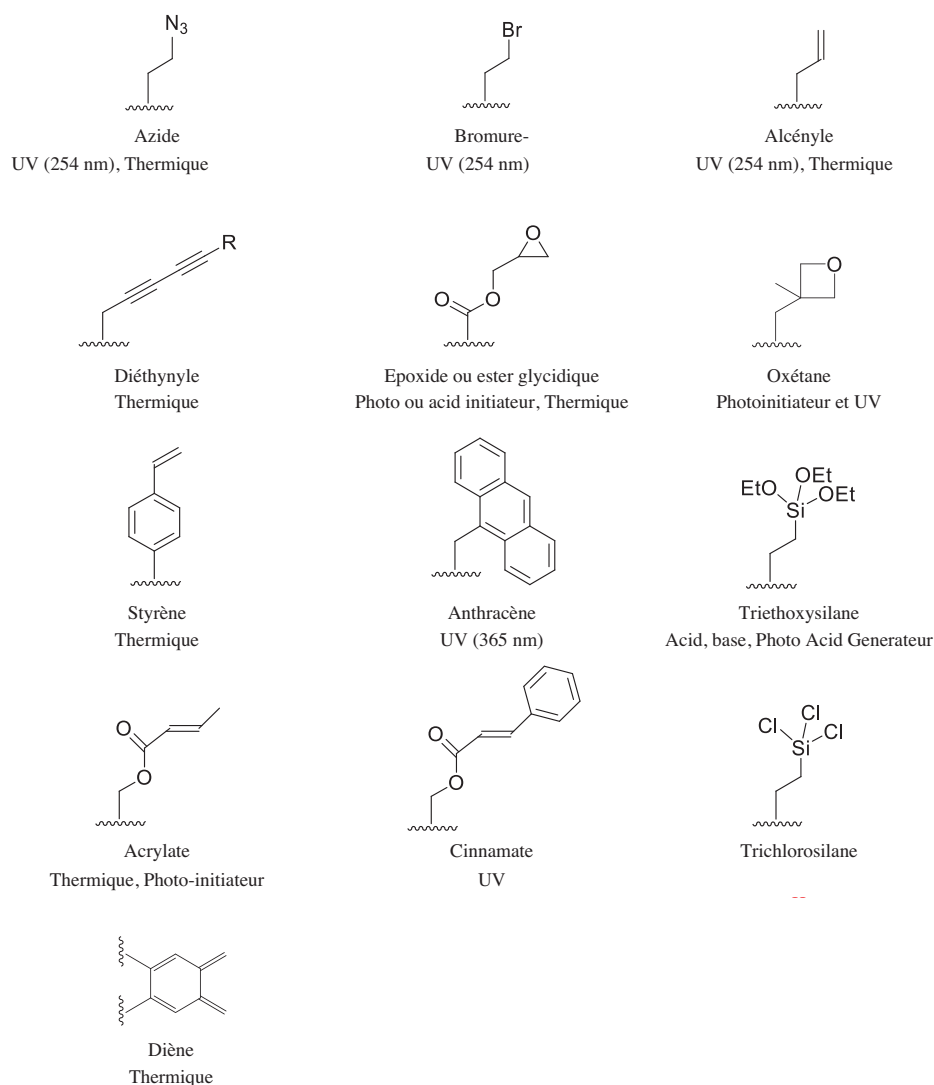
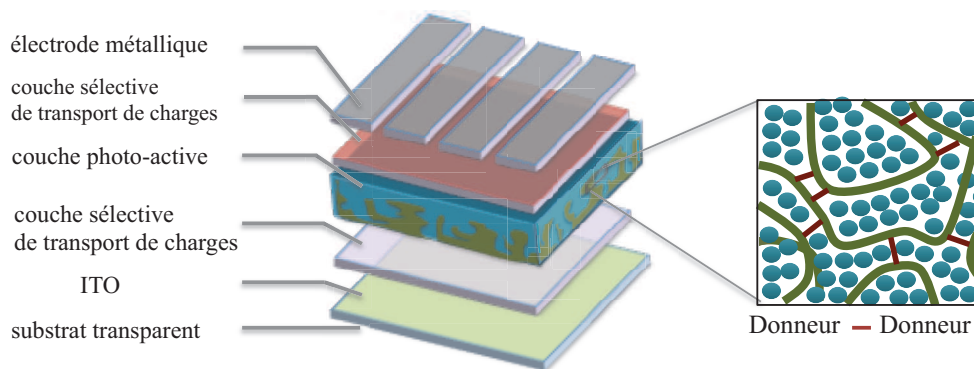


FIGURE 2.22 – Fonctions réticulantes reportées dans la littérature des semi-conducteurs organiques : azoture[91, 92, 49, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]; bromure[100, 101, 102], alcényle[103, 104, 105], Diéthynyle[106, 107]; Epoxide[108, 109]; Oxétane[110, 111, 105, 112]; Styène[113, 114]; Anthracène[115]; Triéthoxysilane[90, 116]; Acrylate[117],[?]; Cinnamate[88]; Trichlorosilane[118]; Diène[119]. Sous chaque structure est mentionné le nom du groupement et le stimulus d'activation de réticulation appliqué[89].

Stabilité thermique des cellules solaires organiques : Approche donneur-donneur



Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'au cours d'un traitement thermique l'hétéro-jonction volumique entre le P3HT et le PC₆₁BM évolue. Les molécules de PC₆₁BM diffusent à travers la couche photo-active pour former des agrégats. Dans le but de stabiliser thermiquement la morphologie du film, la première voie de recherche envisagée dans cette thèse est de réticuler les chaînes de polymères entre-elles pour ralentir la diffusion et la cristallisation microscopique du PC₆₁BM. Ces études ont été réalisées sur base de polythiophènes fonctionnalisés d'un groupement allyle ou d'un groupement cinnamate. Ces deux matériaux ont été synthétisés par le Dr. P. Bourgun sous la direction du Dr. O. Dautel à Montpellier.

3.1 Etat de l'art - approche donneur - donneur

Dans cette approche, les fonctions réticulantes sont généralement attachées aux chaînes latérales du polymère. Lors de la polymérisation, le monomère modifié peut être utilisé dans un homopolymère ou en tant que co-monomère pour répartir de manière aléatoire les fonctions réticulantes le long de la structure conjuguée. L'idée est de développer un réseau de polymères réticulés avec un maillage suffisamment serré pour prévenir ou limiter la diffusion du PC₆₁BM dans la couche photo-active. Les différents polymères fonctionnalisés cités dans cette section sont repris sur la figure 3.1[89].

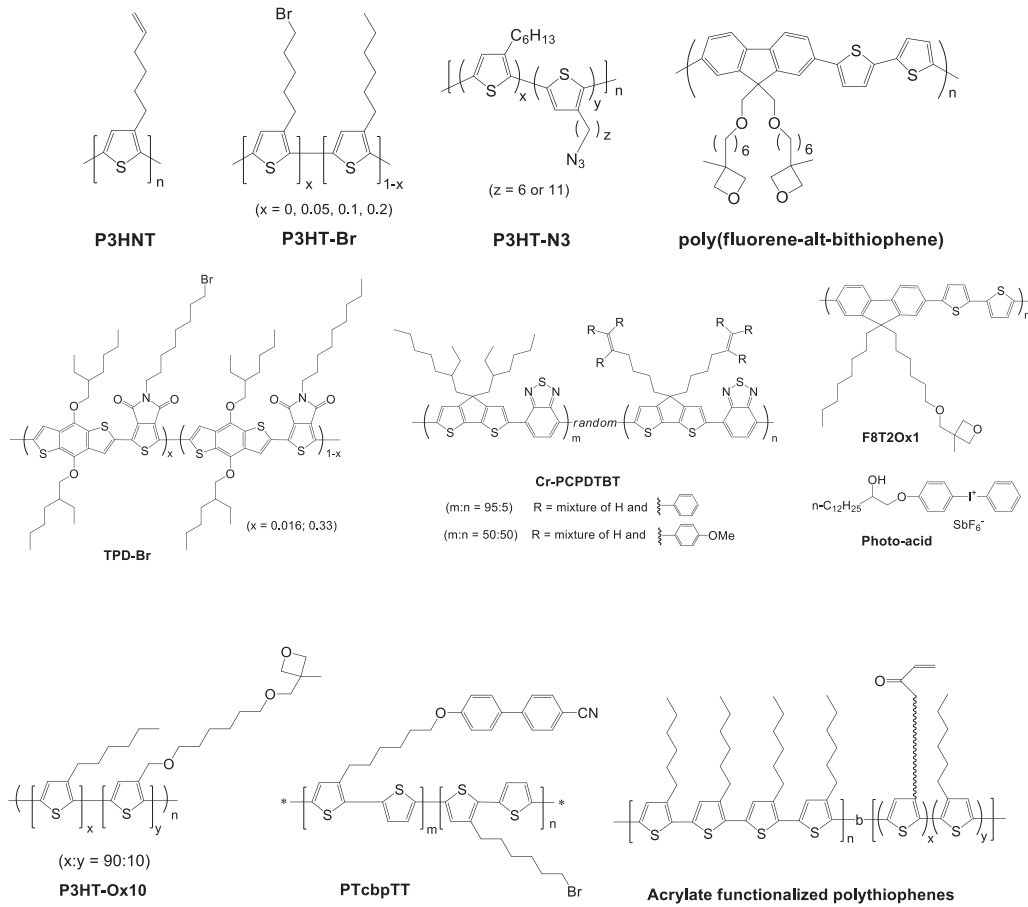


FIGURE 3.1 – Exemples de plusieurs polymères fonctionnalisés sur la chaîne latérale : poly(3-(5-hexenyl-thiophene) (P3HNT)[103]; P3HT-Br[100]; P3HNT[91],[49],[93]; polymère fonctionnalisé d’une fonction oxétane[110]; TPD-Br[101]; Cr-PCPDTBT[104]; F8T2Ox1[111]; P3HT-Ox10[105]; PTcbpTT[102]; P3HT-acrylate[117]; PBT-Br, PBT-N₃[94].

L’une des premières démonstrations d’une réticulation entre polymères a été décrite par Miyanishi et al. en 2009[103]. L’utilisation d’un groupe alcényle greffé sur un P3HT (figure 3.1) permet de diminuer le nombre de cristaux de PC₆₁BM présents dans la couche photo-active après 10 heures de traitement thermique à 150°C (figure 3.2b) par rapport à un film de P3HT :PC₆₁BM ayant subi le même traitement (figure 3.2a). Au cours de ce vieillissement thermique, les performances photovoltaïques des dispositifs à base P3HT-alcényle réticulé présentent une meilleure stabilité (de 3,03% à 1,74%) que ceux à base de P3HT non réticulé (3,11% à 1%). Dans cette étude, la réticulation s’effectue sous stress thermique.

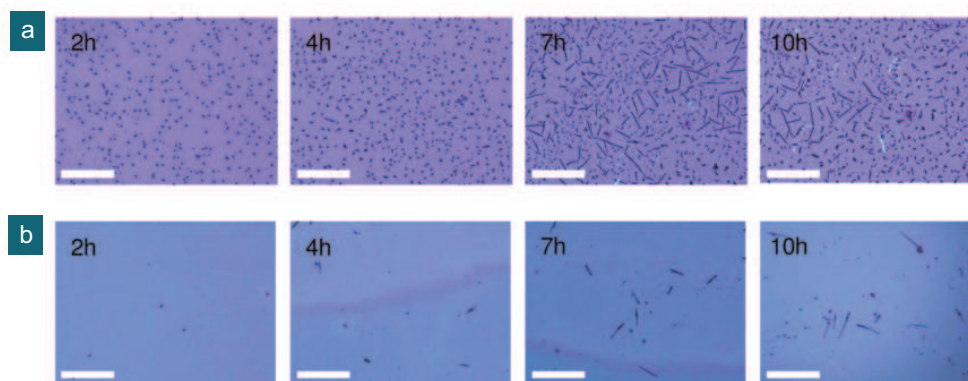


FIGURE 3.2 – Microscopie optique. Images de films à base de (a) P3HT :PC₆₁BM (b) P3HNT :PC₆₁BM après un traitement thermique à 150°C. Les temps de recuit sont représentés sur chaque image[103]. Echelle : 200 μ m).

Au même moment, l'étude d'un P3HT fonctionnalisé d'un bromure (figure 3.1) a été réalisée par Kim et al[100]. La réticulation entre P3HT-Br est activée sous une exposition aux rayons ultraviolets ($\lambda = 254$ nm). Les tests de solubilités réalisés permettent de rendre les films à base de P3HT-Br insolubles en fonction du temps d'irradiation (figure 3.3a). Cette réticulation empêche la cristallisation du PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C. En conséquence, les rendements photovoltaïques sont stabilisés avec un rendement moyen de 2,2% après deux jours de vieillissement (figure 3.3b).

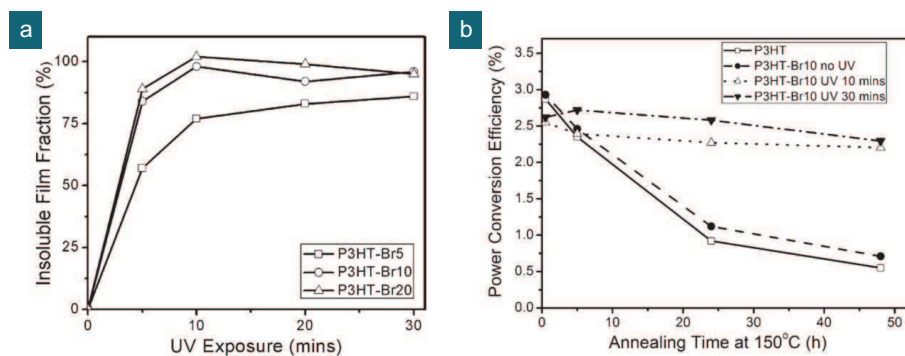


FIGURE 3.3 – Photo-réticulation de copolymères à base de P3HT-Br. Fractions insolubles du film en fonction du temps d'exposition UV mesurées pour 3 différents copolymères P3HT-Br possédant 5(\square), 10(\circ) et 20(\triangle) %mol d'unités Br. (b) Evolution des rendements photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM (\square) et de P3HT-Br10 :PC₆₁BM (non traitée (\bullet), exposé aux ultraviolets pendant 10min(\triangle), 30min (\blacktriangledown)) au cours d'un traitement thermique à 150°C[100].

Sur la base de cette approche, en 2011, la même équipe a développé un polymère à faible bande interdite dont l'entité élémentaire est basée sur le N-alkylthieno(3,4-c)pyrrole-4,6-dione(TPD-Br)[101]. Le pourcentage optimisé de fonction bromure ajoutée sur le co-monomère est de 16% molaire. L'activation de la réticulation est toujours réalisée par une exposition aux rayonnements ultraviolets (254 nm). Après 72 heures de traitement thermique, les dispositifs comprenant une couche photo-active non réticulée ont une baisse du rendement photovoltaïque de 5,6% à 4,0%. Lors du même vieillissement thermique, les rendements photovoltaïques des dispositifs comprenant une couche photo-active réticulée augmentent de 3,3% à 4,6%. Cette augmentation des performances paraît peu cohérente si nous considérons que la réticulation empêche le déplacement des espèces chimiques. Récemment, le poly(cyclopentadithiophene-alt-benzothiadiazole) (Cr-PCPDTBT) fonctionnalisé d'un groupement alcényle a été utilisé par Waters et al.[104]. La réticulation est activée lors d'un traitement thermique à 260°C. Cette température élevée provoque la formation d'agrégats de PC₆₁BM qui diminuent le photo-courant des dispositifs. Néanmoins, les dispositifs à base de couches photo-actives réticulées ont une durée de vie augmentée (45%) en comparaison aux cellules solaires non réticulées. (Systèmes encapsulés lors d'un vieillissement sous irradiation de puissance équivalente à un soleil.)

Le polymère poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene) fonctionnalisé par une fonction oxétane a été synthétisé par Charas et al[110] (figure 3.1). L'activation de la réticulation s'initie à l'aide d'un photo-générateur d'acide sous rayonnements ultraviolets. Ce procédé permet de rendre insoluble des films structurés à base de ce copolymère. En utilisant cette technique, Farinhas et al. ont utilisé le polymère F8T20x1 (figure 3.1) pour structurer l'interface entre les matériaux donneur et accepteur[111]. L'utilisation d'une fonction oxétane a également été reprise par la même équipe en 2012 sur un P3HT[105]. Carlé et al. ont récemment publié une étude comparative entre différents polymères fonctionnalisés d'un bromure, un azoture ou un alkenyl ou un oxétane[120]. Dans tous les cas, l'activation de la réticulation permet de rendre insoluble une fraction du film à base de polymère fonctionnalisé. Cependant, les rendements photovoltaïques initiaux des cellules présentés sont normalisés. Les courbes de dégradation reportées ne permettent donc pas de bien évaluer le gain de stabilité obtenu lors de la réticulation de la couche photo-active par ces différentes fonctions. Une étude similaire a été réalisée par Chen et al[94]. Les fonctions réticulantes vinyle, bromure et azoture ont été greffées sur un polymère à faible bande interdite (PBT). Les cellules solaires fabriquées à partir de ces matériaux ont des rendements photovoltaïques initiaux proches (entre 2,5% et 2,7%). La stabilité thermique des dispositifs est différente selon la fonction réticulante utilisée. Les cellules solaires à base de PBT-Br et PBT-N₃ sont thermiquement plus stables que celles à base de PBT-vinyle. Ces résultats coïncident avec l'observation microscopique des couches photo-active après vieillissement (figure 3.4). La micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM apparaît dans le film à base de PBT-Vinyle et non dans ceux incorporant le PBT-Br ou PBT-N₃

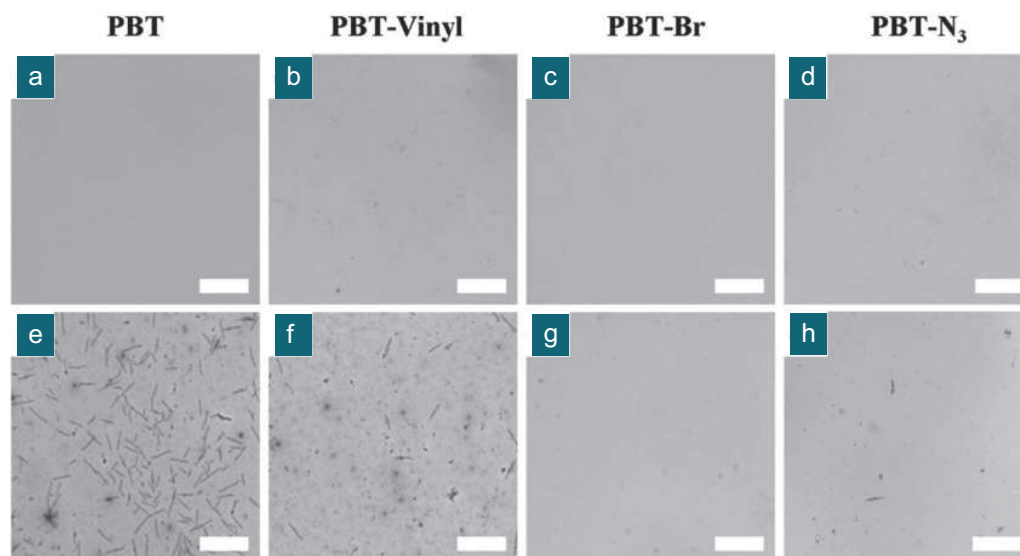


FIGURE 3.4 – Microscopie optique. Images de couches à base de polymère :PC₆₁BM (1 :1 en poids) (a-d) avant et (e-h) après traitement thermique à 150°C pendant 12 heures. Une irradiation à 254 nm pendant 30 minutes a été réalisée sur ces films avant traitement thermique[94]. Echelle : 100 μ m.

Dans les différents exemples mentionnés dans cette section, la réticulation entre chaînes de polymères permet de freiner la diffusion et la cristallisation des molécules de PC₆₁BM. En conséquence, une augmentation de la stabilité thermique des dispositifs a été observée (notamment pour les fonctions bromure et azoture). Dans ce contexte, deux séries de polymères à base de polythiophènes fonctionnalisés par une liaison allyle dans le premier cas et un groupement cinnamate dans le second ont été synthétisés. Dans chacune de ces études, les conditions d'activation de la réticulation sont déterminées et leurs influences sur la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM discutées.

3.2 Le P3HT-allyle

La synthèse du P3HT-allyle a été réalisée par le Dr. O. Dautel du laboratoire AM2N à Montpellier. Ce polymère fonctionnalisé est basé sur un polythiophène qui comporte une fonction allyle sur une chaîne latérale (figure 3.5). Lors d'une exposition aux rayons ultraviolets à 365 nm, une réaction radicalaire des fonctions allyles est amorcée. Ces radicaux allyliques peuvent alors réagir sur les chaînes de polymère et créer un réseau tri-dimensionnel de polymères réticulés. Ce polymère est similaire à celui publié en 2009 par Miyanishi et al. avec la présence d'un éther sur la chaîne latérale[103].

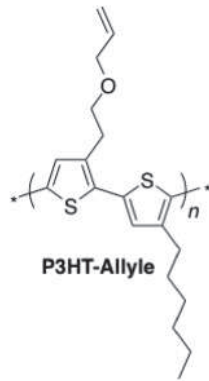


FIGURE 3.5 – Structure du P3HT-allyle

3.2.1 Test de solubilité - ajout d'un photo-générateur de radicaux

La première voie envisagée dans cette étude a été d'ajouter un photo-générateur de radicaux pour accélérer les réactions radicalaires dans un film de P3HT-allyle lors d'une exposition aux ultraviolets. Cette molécule a été synthétisée par le Dr. O. Dautel (photogénérateur de radicaux (PGR), figure 3.6a). Sa gamme d'absorption s'étend de 220 nm à 400 nm. La formation de radicaux a été amorcée par une exposition de 100 mJ.cm^{-2} à $\lambda = 365 \text{ nm}$ sur un film de P3HT-allyle :PGR (1 :4 en poids). Le spectre d'absorption UV-visible de ce film est représenté sur la figure 3.6b. Nous constatons la présence des 3 bandes vibroniques du polymère significatives d'une bonne organisation des chaînes polymères dans le film[121, 51]. La bande d'absorption du photo-générateur de radicaux ($<400 \text{ nm}$) est également observée. Nous avons ensuite réalisé un test de solubilité de ce film au 1,2-chlorobenzène. Son spectre d'absorption après rinçage est représenté sur la figure 3.6b. Les 3 bandes vibroniques du spectre du polymère ne sont plus présentes et nous observons un décalage de l'absorption vers les faibles longueurs d'onde. Les chaînes de polymères sont donc désorganisées après le test de solubilité. Et nous constatons également la présence d'une bande de transfert de charges aux grandes longueurs d'onde qui est une signature d'un dopage du polymère[122, 123]. En effet, sous irradiation, le photo-générateur de radicaux joue également le rôle de photo-générateur d'acide et libère des protons qui vont oxyder le polymère. Ce dopage provoque un changement des propriétés électroniques du polymère d'un état semi-conducteur à conducteur, nuisible aux propriétés optoélectroniques du polymère. Nous avons donc poursuivi cette étude sans photo-générateur de radicaux en augmentant la dose d'irradiation pour activer la réticulation entre les chaînes de P3HT-allyle.

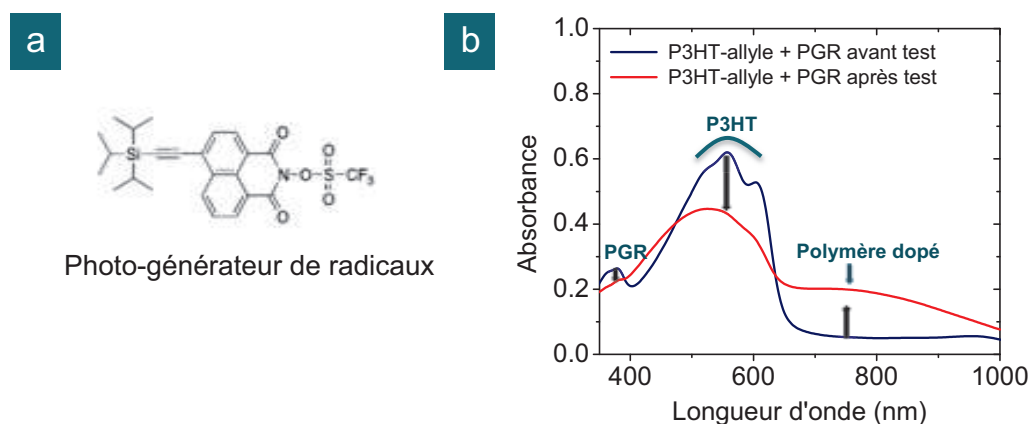


FIGURE 3.6 – (a) Structure chimique du photo-générateur de radicaux. (b) Spectres d'absorption d'un film P3HT-allyle :PGR (1 :4 en poids) avant irradiation UV et après test de solubilité.

3.2.2 Test de solubilité - expositions aux rayons ultraviolets

Plusieurs tests de solubilité ont été réalisés sur des films P3HT-allyle irradiés à différentes doses de rayons ultraviolets $\lambda = 365$ nm (figure 3.7). Les parties hachurées sur la figure correspondent aux chaînes de polymères dissoutes dans le 1,2-chlorobenzène lors du test de solubilité. Nous constatons que la fraction du film rendue insoluble par une exposition aux ultraviolets augmente en fonction de la dose appliquée. En dessous de 40 J.cm^{-2} , le polymère est majoritairement dissous dans le solvant. Au delà, l'activation de la formation de radicaux allyliques permet de rendre une partie de la matrice de polymère insoluble. Après rinçage, nous observons la présence des 3 bandes vibroniques qui confirment une bonne organisation des chaînes de polymères insolubles. Au mieux, un taux de rétention de 38% peut-être mesuré à de très grandes doses d'UV. Notons également que les spectres d'absorption UV-visible présentés sur la figure 3.7 avant rinçage n'évoluent pas en fonction de la dose d'irradiation appliquée.

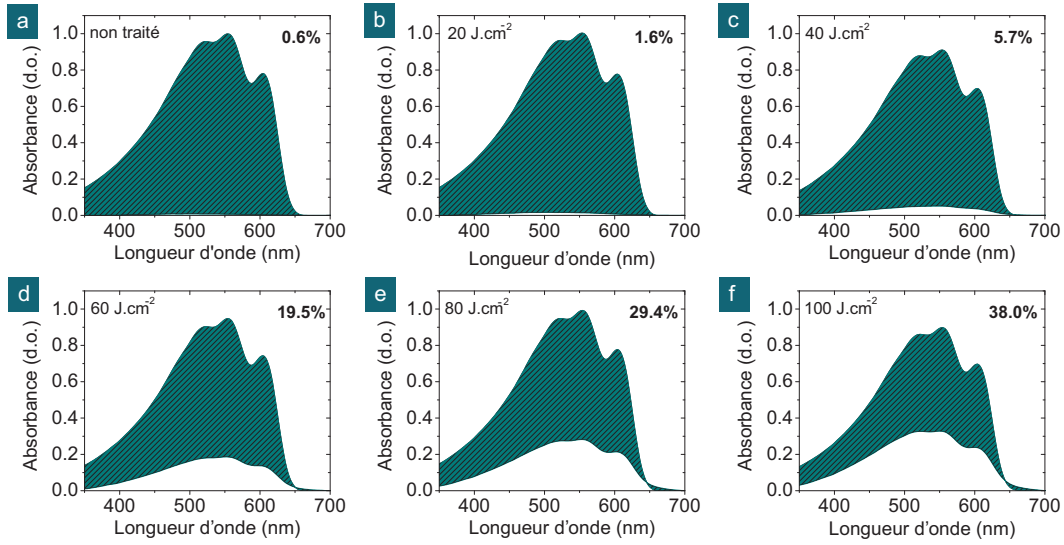


FIGURE 3.7 – Spectres d’absorptions de films de P3HT-allyle irradiés à différentes doses de rayons ultraviolets avant et après test de solubilité au 1,2-chlorobenzène. Les parties hachurées correspondent aux chaînes de polymères dissous pendant le test.

3.2.3 Cellules solaires - Effet de la dose d’ultraviolets

Nous avons vu dans la section précédente que les doses de rayons ultraviolets nécessaires pour rendre une fraction d’un film de P3HT-allyle insoluble sont élevées ($>40 \text{ J.cm}^{-2}$). Ces doses élevées d’ultraviolets peuvent provoquer des mécanismes de photo-dégradations dans la couche photo-active. Nous avons donc étudié l’influence d’une exposition aux ultraviolets ($\lambda = 365 \text{ nm}$) d’une couche photo-active P3HT-allyle :PC₆₁BM sur les performances photovoltaïques de cellules solaires (figure 3.7). La structure des dispositifs utilisée est la suivante : ITO/PEDOT-PSS (35nm)/P3HT-allyle :PC₆₁BM (1 :1) (145nm)/Al (100nm). L’irradiation de la couche photo-active a été réalisée avant le dépôt de l’électrode métallique. Les cellules solaires fabriquées présentent un rendement énergétique de 1,4% (figure 3.8). De plus, nous constatons sur la figure 3.8 que ces performances ne sont pas altérées par une irradiation à hautes doses d’ultraviolets (365 nm), ce qui corrobore l’invariance des spectres d’absorption en fonction de la dose UV.

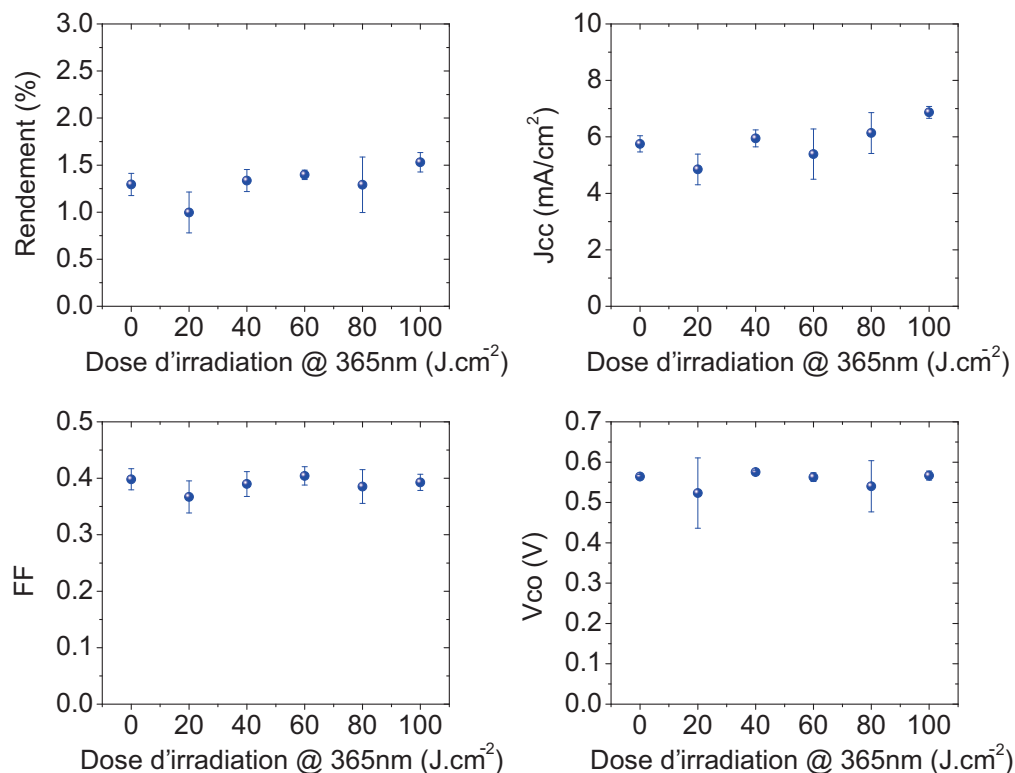


FIGURE 3.8 – Effets d’une irradiation à 365 nm sous atmosphère inerte (O_2 , $H_2O < 0.1$ ppm) sur les performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT-allyle :PC₆₁BM.

3.2.4 Cellules solaires - Vieillessement thermique

Nous savons à présent qu’une exposition à haute dose d’UV sur une couche photo-active P3HT-allyle :PC₆₁BM n’influence pas les performances initiales. Nous avons donc par la suite étudié l’effet de différentes doses d’irradiation appliquées (0, 40, 100 J.cm²) sur la couche photo-active sur la stabilité thermique des dispositifs. L’irradiation et le traitement thermique à 150°C ont été appliqués sur la couche photo-active avant le dépôt des couches supérieures (protocole établi au chapitre I). Nous constatons sur la figure 3.9 que l’irradiation de la couche photo-active n’influence pas la stabilité thermique des dispositifs. L’évolution du courant de court-circuit et du facteur de forme au cours du traitement thermique résulte d’une évolution morphologique de la couche photo-active. Le traitement UV ne permet donc pas de freiner la séparation de phase du couple donneur/accepteur.

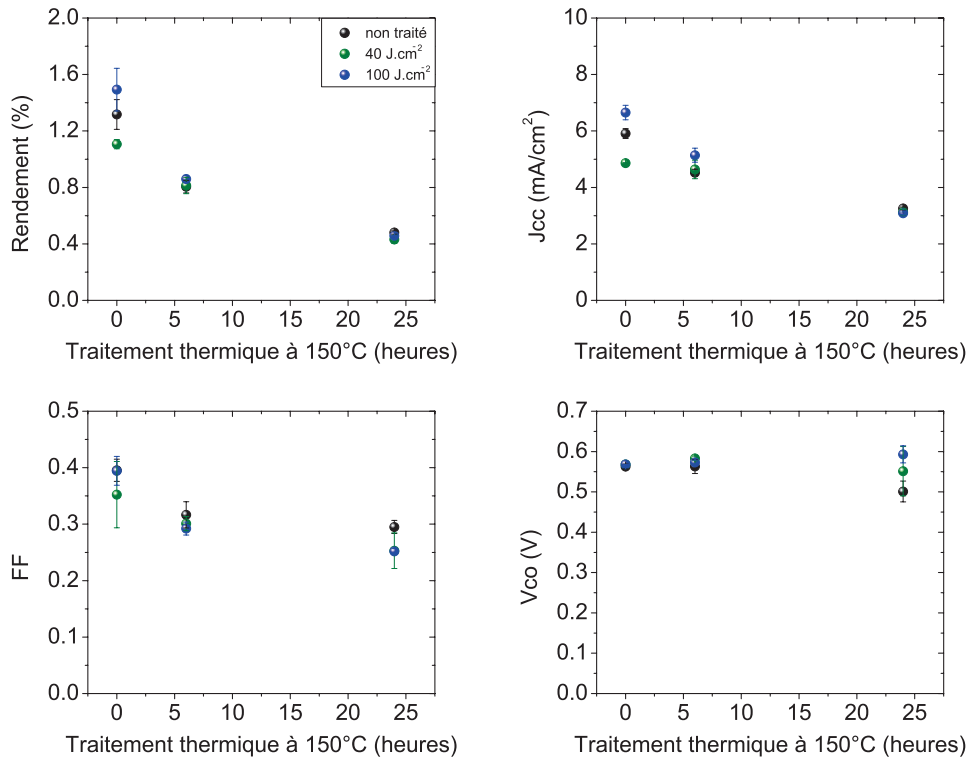


FIGURE 3.9 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT-allyle :PC₆₁BM en fonction de la dose de rayons ultraviolets appliquée et au cours d'un traitement thermique à 150°C.

En effet, en observant les images de microscopie optique sur la figure 3.10a, nous observons la présence de micro-cristaux dans la couche photo-active après 24 heures à 150°C. Au cours du traitement thermique, nous avons donc une évolution de la morphologie du film qui rompt la nano-séparation de phase initiale entre le P3HT-allyle et le PC₆₁BM. Le nombre d'interfaces donneur/accepteur nécessaires à une bonne dissociation des excitons et collection des charges diminue et provoque une chute des performances photovoltaïques des dispositifs avec notamment une chute du photo-courant. Soit la formation des radicaux allyliques n'influence pas la micro-cristallisation du PC₆₁BM, soit la présence de molécules de PC₆₁BM provoque un écrantage des rayons UV émis. Pour prouver ceci, nous avons réalisé des tests de solubilité de film P3HT-allyle avec et sans PC₆₁BM dans du 1,2-chlorobenzène. La différence des intégrales des spectres d'absorption UV-visible avant et après rinçage permet d'obtenir le taux d'insolubilité du film. Ces taux sont représentés sur la figure 3.10b. **En effet, nous observons qu'en présence de PC₆₁BM, la couche photo-active se dissout dans le solvant contrairement au P3HT-allyle seul. Nous avons donc bien un écrantage des rayons ultraviolets par le PC₆₁BM qui empêche la formation d'une matrice de polymères réticulée rendue**

insoluble par la formation de radicaux allyliques.

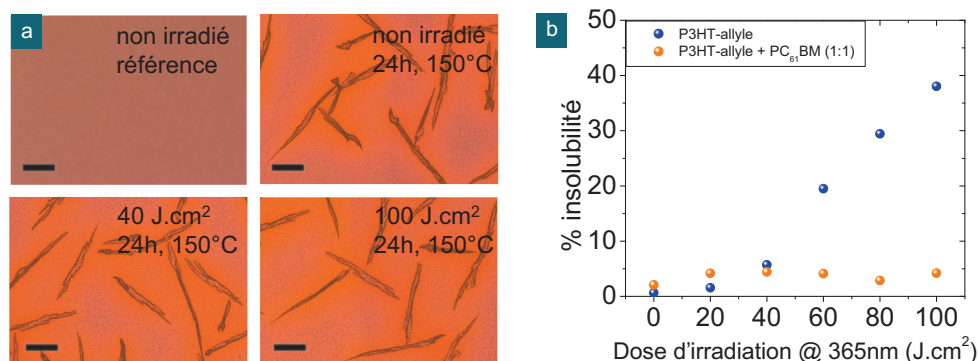


FIGURE 3.10 – (a) Etude de la cristallisation des molécules de PC₆₁BM en fonction de la dose de rayons ultraviolets appliquée. (b) Taux d'insolubilité de films P3HT-Allyle avec ou sans PC₆₁BM en fonction de la dose d'irradiation appliquée.

3.3 Conclusion

Dans cette étude, un polythiophène fonctionnalisé porteur de fonctions allyles a été synthétisé dans le but d'obtenir une réticulation entre chaînes de polymère par la formation de radicaux allyliques sous une irradiation à 365 nm. Dans le but d'accélérer cette réaction, un photo-générateur de radicaux a été ajouté au P3HT-allyle. Après test de solubilité, nous avons constaté qu'une fraction du film de polymères était insoluble mais désorganisée. Une bande de transfert de charges a également été observée, significative d'un dopage du polymère par les protons libérés par l'additif lors d'une irradiation. Nous avons donc continué cette étude sans photo-générateur de radicaux en augmentant la dose de rayons ultraviolets appliquée. Au delà de 40 J.cm⁻², la réaction des radicaux sur les chaînes du polymère permet de rendre insoluble une fraction du film lors d'un test de solubilité. Nous avons ensuite vérifié qu'aucun mécanisme de photo-dégradation ne diminue les performances photovoltaïques des cellules solaires quelle que soit la dose d'ultraviolets appliquée à la couche photo-active. Enfin, un test de vieillissement thermique à 150°C des dispositifs a été réalisé en fonction de la dose d'ultraviolets appliquée à la couche photo-active. Nous avons constaté que les performances photovoltaïques des dispositifs diminuent au cours du traitement thermique de manière équivalente en fonction de la dose UV appliquée due à la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM dans la couche photo-active. En effet, les molécules de PC₆₁BM absorbent le rayonnement à 365 nm et empêche la formation de radicaux allyliques nécessaire à une activation de la réticulation. Nous avons donc abandonné cette approche et pensé à un autre groupement réticulable, le cinnamate, qui ne souffrira pas de l'écrantage du PC₆₁BM et qui présente l'avantage de ne pas former des réactions radicalaires.

3.4 Le P3HT-cinnamate

Un copolymère basé sur un polythiophène et porteur de 10% de groupements cinnamates sur une chaîne latérale éthyle (P3HT-C1, figure 3.11) a été synthétisé par le Dr. P. Bourguin du laboratoire AM2N. La structure du copolymère et son mécanisme de réticulation sont représentés sur la figure 3.11. Sous une irradiation UV (278 nm[124]), une réaction concertée de cycloaddition (2+2) des deux fonctions vinyliques pour former un cyclobutane est activée.

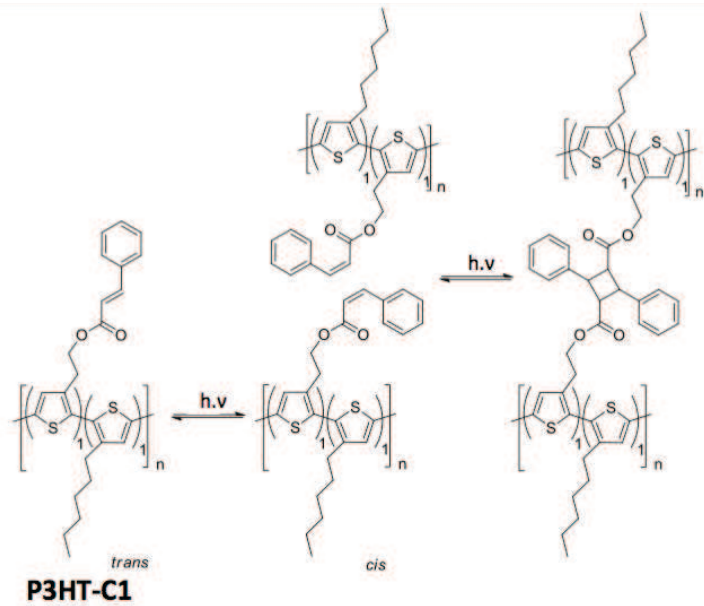


FIGURE 3.11 – Mécanisme de réticulation entre deux fonctions cinnamates.

3.4.1 P3HT-C1

3.4.1.1 Tests de solubilité

La première étude consiste à déterminer les conditions d'activation de réticulation des groupements cinnamates. Le maximum d'absorption de ces fonctions se situe à 278 nm[124]. Plusieurs films de P3HT-C1 ont été exposés à différentes longueurs d'onde (254nm, 312nm, 365nm). Nous avons par la suite effectué un test de solubilité sur ces lames pour évaluer la quantité de polymères rendue insoluble par la réticulation des groupements cinnamates. Le solvant utilisé est du 1,2-chlorobenzène. La concentration de P3HT-C1 utilisée dans la fabrication des films est de $10\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ dans du 1,2-chlorobenzène pour obtenir après dépôt une couche d'une épaisseur de 40 nm. La figure 3.12 présente les spectres d'absorption avant et après test de solubilité. Les parties hachurées sur cette figure correspondent à la quantité de polymères dissoute en solution. En référence, la figure 3.12a donne les spectres d'absorption d'un film P3HT-C1 non irradié avant et après rinçage au solvant. Nous observons

qu'une exposition aux ultraviolets permet d'augmenter la quantité de matière insoluble du film. Cet effet est d'autant plus important que la longueur d'onde d'ultraviolets émise est proche du maximum d'absorption de la fonction cinnamate. Lors d'une irradiation à 365 nm (figure 3.12b), la matrice de polymère gonfle lors du test suggérant un plus faible nombre de ponts réticulants dans le film permettant au solvant de s'y infiltrer. Cette observation n'a pas été constatée lors d'une exposition aux plus faibles longueurs d'onde (figures 3.12b-c). Enfin, les spectres UV-visibles des polymères irradiés présentent, après test de solubilité, 3 bandes vibrationnelles caractéristiques d'une organisation du polymère dans le film. En comparaison, le film non irradié se dissout presque totalement lors du test de solubilité (photo, figure 3.12a). La quantité de polymère restant provient d'une solubilité incomplète du P3HT-C1 dans le 1,2-dichlorobenzène.

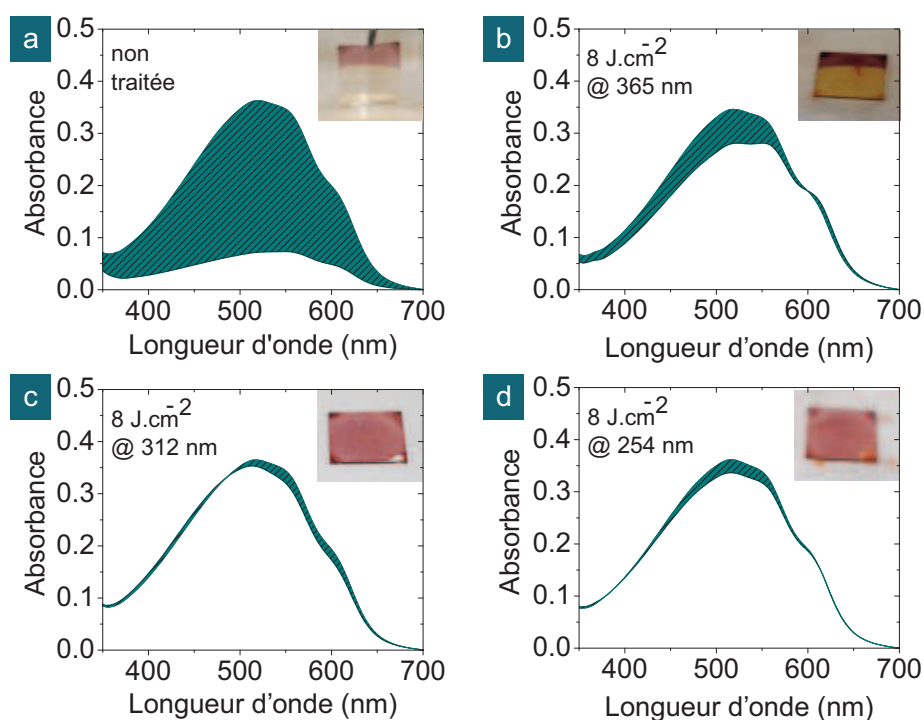


FIGURE 3.12 – Spectres d'absorption UV-visible d'un film de P3HT-C1 (a) non irradié (21,7% d'insolubilité), (b) 1h à 365nm (85,4% d'insolubilité), 1h à 312nm (99% d'insolubilité), 1h à 254nm (99,2% d'insolubilité). Photographies des lames après test de solubilité en fonction de l'irradiation.

Néanmoins, nous constatons que les films P3HT-C1 obtenus après dépôt sont inhomogènes et présentent un grand nombre d'agrégats à leur surface (figure 3.13a) et ceci même après une optimisation des procédés de dépôt. Ces défauts rendent le film inexploitable pour un suivi microscopique de la croissance de cristaux de PC₆₁BM et son incorporation dans une cellule solaire. Il a alors été suggéré dans le

cadre du projet d'augmenter la longueur de la chaîne latérale alkyle du polymère porteur du groupement cinnamate pour améliorer sa solubilité. Ce nouveau copolymère (P3HT-C2) comporte le même pourcentage de groupements cinnamates que le P3HT-C1 (10%) ajoutés sur une chaîne latérale hexyle. Nous constatons sur la figure 3.13 que l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale du copolymère permet d'obtenir un couche photo-active P3HT-C2 :PC₆₁BM (1 :1) plus homogène. Nous avons donc continué cette étude avec le P3HT-C2. Simultanément à notre étude, Campo et al. ont publié la synthèse d'un polythiophène porteur de fonctions cinnamates sur une chaîne latérale éthyle (à 10%) avec lequel des couches homogènes ont été obtenues[125]. Ils ont également montré que l'incorporation des fonctions cinnamates sur le polymère permet de supprimer la micro-cristallisation du PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 110°C.

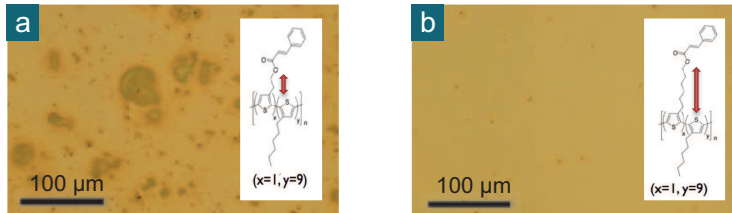


FIGURE 3.13 – Microscopie optique. Comparaison de couches photo-actives à base de (a) P3HT-C1 :PC₆₁BM et de (b) P3HT-C2 :PC₆₁BM préparés dans les mêmes conditions. Concentration : polymère : PC₆₁BM : 20 :20 mg.ml⁻¹ dans du 1,2-chlorobenzène.

3.4.2 P3HT-C2

3.4.2.1 Tests de solubilité

Nous avons par la suite renouvelé les tests de solubilité au 1,2-chlorobenzène de films à base de P3HT-C2. Par comparaison, les figures 3.14a et 3.14b représentent les spectres d'absorption de films à base de P3HT-C1 et de P3HT-C2 respectifs non irradiés. Nous observons après rinçage que le film P3HT-C2 est entièrement dissout dans le solvant. Dans les mêmes conditions, une partie insoluble de P3HT-C1 est toujours observée après rinçage confirmant une meilleure solubilité du P3HT-C2 dans le 1,2-chlorobenzène. Néanmoins, cette différence de solubilité a un impact sur la dose de rayons ultraviolets nécessaires à appliquer aux films P3HT-C2 pour les rendre complètement insolubles. En effet, contrairement au P3HT-C1, une dose d'irradiation de 16 J.cm⁻² à 254 nm (figure 3.14c) ou à 312 nm (figure 3.14e) appliquée à un film de P3HT-C2 n'est pas suffisante pour rendre la matrice de polymères insoluble. Une dose d'ultraviolets plus élevée est nécessaire pour obtenir un film complètement réticulé sans gonflement de matrice lors du test de solubilité (figures 3.14d,e). Cette observation est indépendante de la longueur d'onde du rayonnement émis (254 nm ou 312 nm).

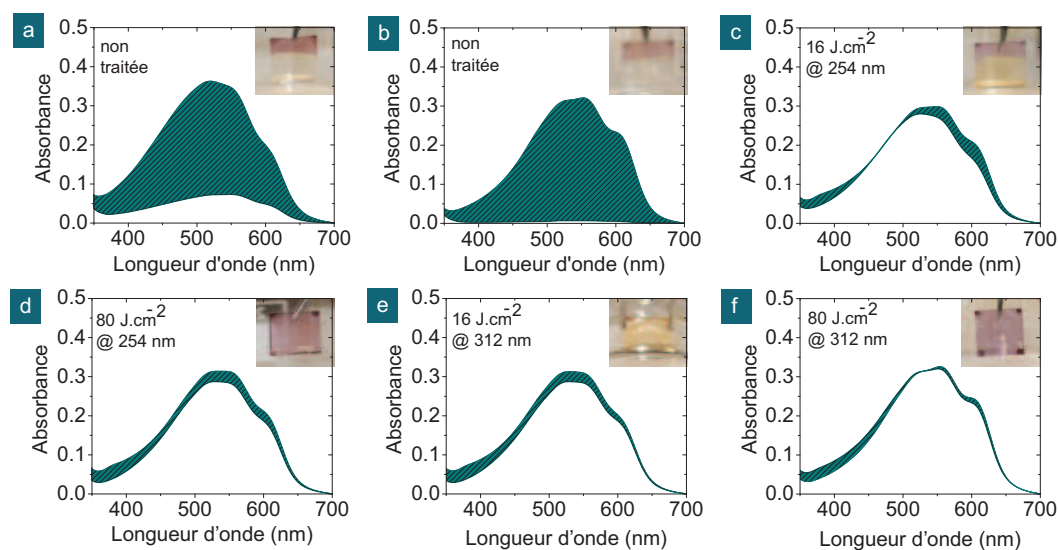


FIGURE 3.14 – Spectres d’absorption UV-visible d’un film de P3HT-C1 (a) non irradié (21,7%) et de films P3HT-C2 (b) non irradié (2,7%) et irradié à 254nm pendant (c) 2h (88,6%), (d) 10h (87,5%) ; à 312 nm pendant (e) 2h (88,6%), (f) 10h (86,1%). Le pourcentage indiqué représente le pourcentage de matière insoluble.

3.4.2.2 Suivi Infrarouge

Les tests de solubilité réalisés précédemment permettent de déterminer la dose de rayons ultraviolets nécessaire pour obtenir un film de polymères P3HT-C2 complètement insoluble. Cet effet a été attribué par un nombre de ponts réticulants entre chaînes de polymères suffisamment élevé pour empêcher la dissolution du film dans le 1,2-chlorobenzène. Un suivi de spectres infrarouges a été réalisé pour vérifier cette hypothèse. La figure 3.15 présente le spectre infrarouge d’un film P3HT-C2 non irradié et irradié à une dose de 150 J.cm^{-2} par une lampe à vapeur de mercure. Après irradiation, nous observons une diminution des bandes vibrationnelles de la liaison C=C à 1639 cm^{-1} et de la liaison C=O 1717 cm^{-1} des groupements cinnamates avec une apparition d’un épaulement à 1731 cm^{-1} correspondante à la liaison C=O du cyclobutane formé lors de la réticulation entre deux cinnamates (voir figure 3.11). La faible intensité de cet épaulement provient du nombre peu élevé de cinnamates présents le long de la structure du polymère (10%) et la faible probabilité que deux fonctions cinnamates se rencontrent. Ces résultats nous permettent de valider l’activation de la réticulation entre chaînes du polymère lors d’une irradiation aux ultraviolets.

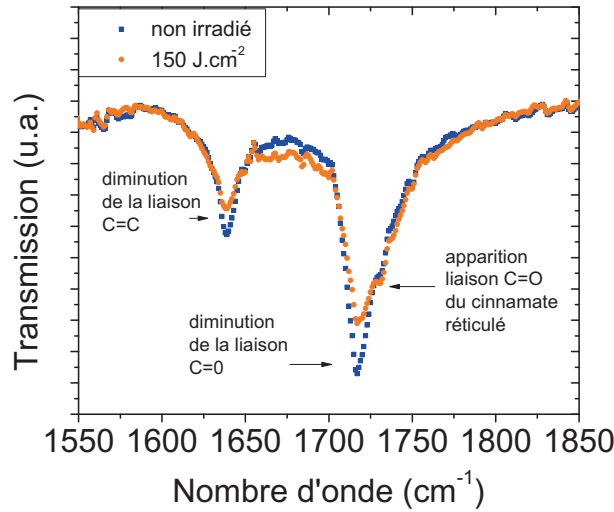


FIGURE 3.15 – Spectres (a) infrarouges et (b) d’absorption d’un film P3HT-C2 avant et après une irradiation de 150 J.cm^{-2} .

3.4.3 P3HT-C2 : PC₆₁BM

Le maximum d’absorption de la fonction cinnamate dans le spectre d’absorption de la figure se situe aux alentours de 278 nm. Cette région correspondant au spectre d’absorption du PC₆₁BM, nous avons étudié l’écrantage des molécules de PC₆₁BM sur les groupements cinnamates lors d’une irradiation ultraviolets.

3.4.3.1 Tests de solubilité

La figure 3.16 représente les tests de solubilité effectués sur des films P3HT-C2 :PC₆₁BM irradiés à différentes doses et longueurs d’onde (254nm et 312nm). Nous constatons après rinçage au 1,2-chlorobenzène que **la présence de molécules de PC₆₁BM n’empêche pas la formation d’un film de polymères insoluble lors d’une exposition aux ultraviolets**. Néanmoins, contrairement à un film de P3HT-C2 pur, un gonflement de la matrice de polymères est observé pour une irradiation de 80 J.cm^{-2} à 254 nm (figure 3.16b) ou 312 nm (figure 3.16d). Cet effet est également constaté pour des doses plus élevées d’irradiation (figures 3.16c,e). En effet, la présence de molécules de PC₆₁BM en phase cristalline et en phase mixte avec le polymère éloignent les groupements cinnamates et donc diminuent le nombre de ponts réticulants. Lors du gonflement de la matrice de polymères, les molécules de PC₆₁BM se dissolvent dans le 1,2-chlorobenzène.

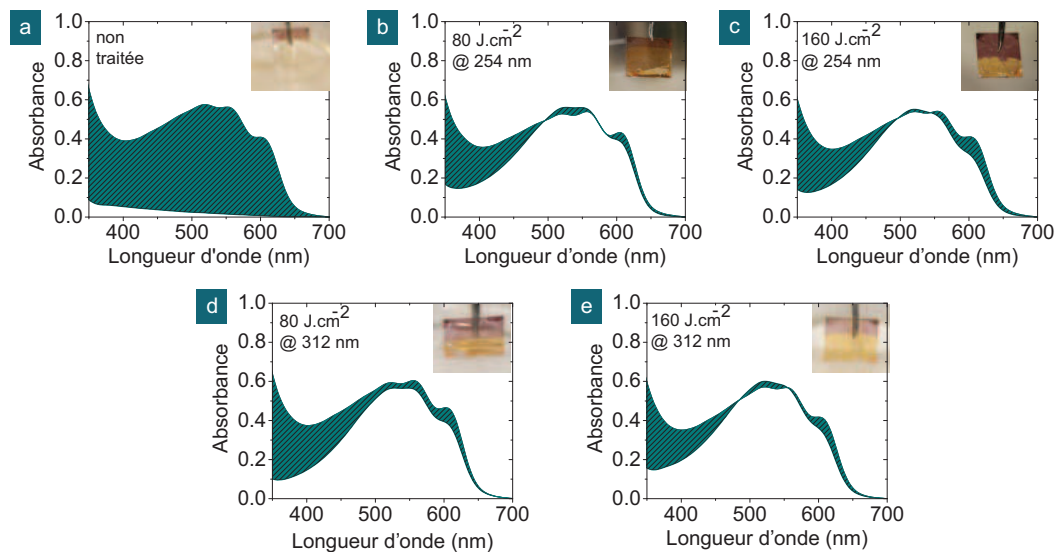


FIGURE 3.16 – Spectres d’absorption UV-visible avant et après test de solubilité d’un film de P3HT-C2 :PC₆₁BM (a) non irradié (6,5%) et irradié sous une dose de (b) 80 J.cm⁻² (80,6%) et (c) 160 J.cm⁻² (76%) à 254nm et sous une dose de (d) 80 J.cm⁻² (72,1%) et (e) 160 J.cm⁻² (82,2%) à 312 nm. La partie hachurée correspond au polymère dissout dans le 1,2-dichlorobenzène.

3.4.3.2 Influence sur la croissance de cristaux de PC₆₁BM

Nous avons vu qu’en présence de molécules de PC₆₁BM, une irradiation aux ultraviolets à haute dose (160 J.cm⁻² à 254nm et 312nm) permet d’obtenir un réseau tri-dimensionnel de polymères réticulés. Nous avons donc étudié l’influence de ces expositions ultraviolettes sur la croissance de cristaux de PC₆₁BM au cours d’un traitement thermique à 120°C et 150°C (figure 5.7). Nous constatons qu’à une température de vieillissement élevée (24 heures à 150°C), la dynamique de cristallisation des molécules de PC₆₁BM est indépendante de l’irradiation incidente. Néanmoins à plus faible température (120°C), nous observons une influence de la dose de rayonnements ultraviolettes sur la croissance de cristaux de PC₆₁BM à la surface du film.

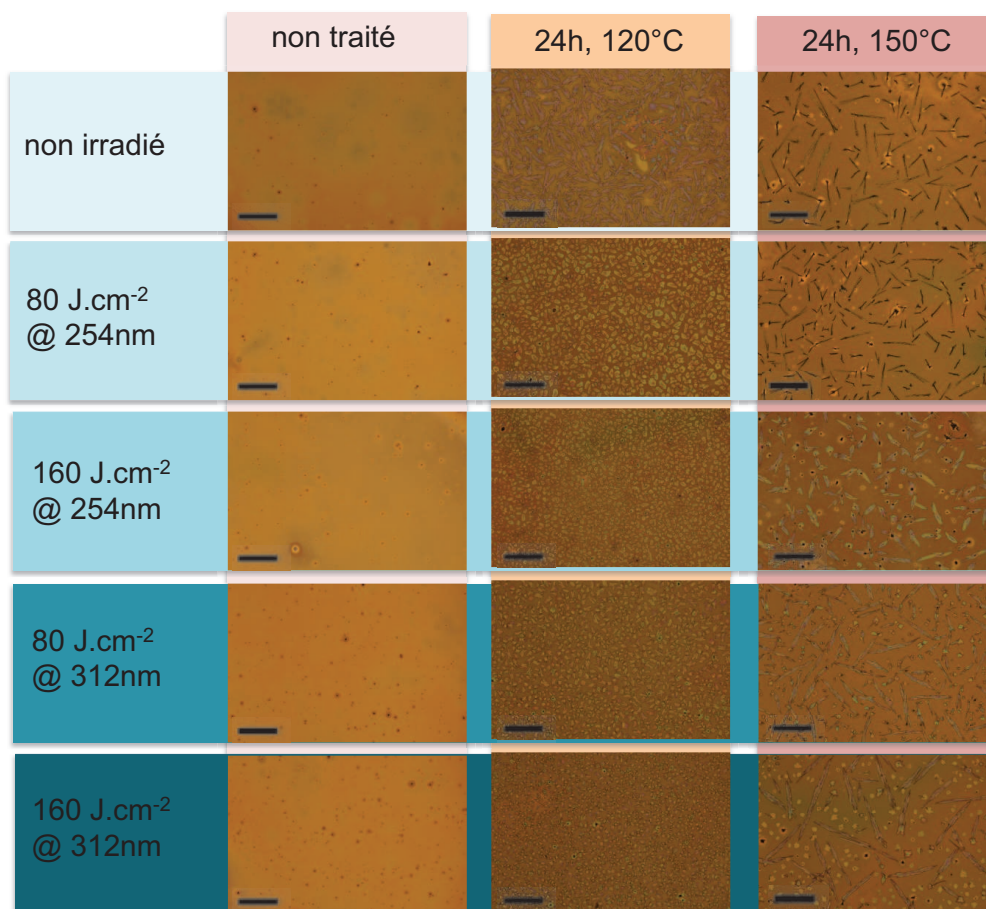


FIGURE 3.17 – Microscopie optique. Influence du rayonnement ultraviolet sur la cristallisation microscopiques des molécules de PC₆₁BM dans une matrice de P3HT-C2 au cours d'un traitement thermique de 24 heures à 120°C ou 150°C. Echelle : 100 μm .

3.4.4 Influence de la densité de ponts réticulants

Dans le but d'augmenter le nombre de ponts réticulants entre les chaînes du polymère, le pourcentage de fonctions cinnamates sur une chaîne latérale hexyle du copolymère a été augmenté de 10% à 20% (P3HT-C3). Le dépôt d'une couche photoactive a été réalisé à partir d'une solution de P3HT-C3 :PC₆₁BM (1 :1) dans du 1,2-chlorobenzène. L'optimisation de la morphologie a été obtenue par un séchage lent du solvant en atmosphère saturée après dépôt. Le spectre d'absorption du P3HT-C3 :PC₆₁BM (1 :1) est représenté sur la figure 3.18. Le décalage du spectre vers les faibles longueurs d'onde reflète une mauvaise organisation du polymère dans la couche. Nous avons par la suite irradié le film sous une exposition de 16 J.cm⁻² à 312 nm. Le décalage vertical d'absorbance provient de la mesure du film sur une région

plus épaisse de l'échantillon. Après rinçage au 1,2-chlorobenzène, les molécules de PC₆₁BM sont dissoutes dans le solvant et nous constatons une meilleure organisation du polymère après test en absence de PC₆₁BM. La figure 3.18 présente les courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée de cellules solaires à base de P3HT-C2 et de P3HT-C3 sans irradiation. La structure du dispositif utilisé dans cette étude est la suivante : ITO/TiO_x (45nm)/copolyère :PC₆₁BM (145nm)/MoO₃ (10nm)/Ag(60nm). Nous constatons qu'une augmentation du nombre de fonctions réticulantes dans la couche photo-active diminue le nombre de charges collectées (baisse du courant de court-circuit). Cet effet est lié à une morphologie non optimale de la couche photo-active due à l'interaction des groupements cinnamates avec les molécules de PC₆₁BM.

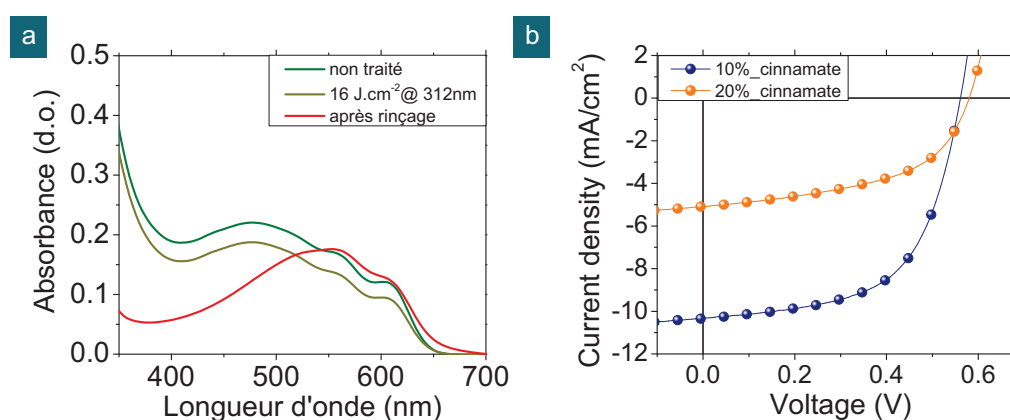


FIGURE 3.18 – (a) Test de solubilité effectué sur un film de P3HT-C3 (20%) :PC₆₁BM (b) Influence du pourcentage de groupements cinnamates sur les performances photovoltaïques initiales d'une cellule solaire organique.

Ensuite, nous avons suivi l'évolution morphologique de couches photo-actives à base de P3HT-C3 :PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C pour y étudier la cristallisation du PC₆₁BM (figure 3.19). Nous constatons une faible densité de cristaux de PC₆₁BM après 24 heures de traitement à la surface du film irradié (16 J.cm⁻² à 312 nm). Néanmoins, cette même observation est observée pour un film non irradié. Nous suggérons que les zones amorphes amenées par la présence d'un haut taux de fonctions réticulables ralentit la micro-cristallisation du PC₆₁BM au cours du traitement thermique.

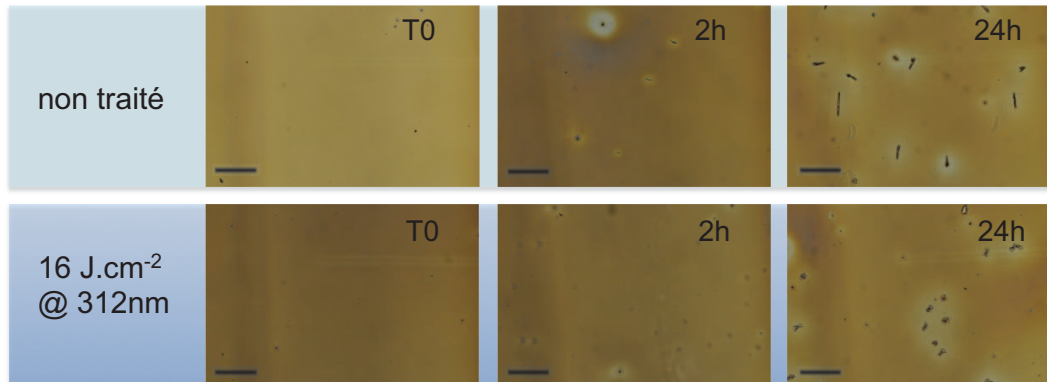


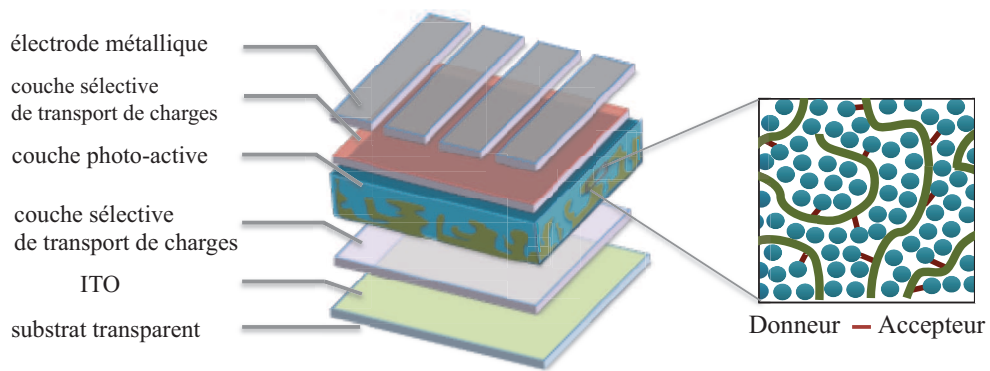
FIGURE 3.19 – Microscopie optique. Images de couches photo-actives non traitées et irradiées à une dose de 16 J.cm^2 à 312nm au cours d'un traitement thermique à 150°C . Echelle : $100\mu\text{m}$.

3.5 Conclusion

Nous avons vu dans cette étude qu'une fonction cinnamate ajoutée sur la chaîne latérale d'un polythiophène permet d'obtenir un réseau tri-dimensionnel de polymères réticulés. Nous avons montré que la longueur de la chaîne latérale fonctionnalisée joue un rôle important dans la solubilité du copolymère malgré le faible de taux d'alternance éthyle/héxyle du P3HT-C1 (10%). Suite à ces résultats, un nouveau polymère comportant la fonction cinnamate sur une chaîne hexyle a donc été synthétisé (P3HT-C2) avec lequel nous avons obtenu des films homogènes exploitables. Une irradiation aux rayons UV (à 254nm , 312 nm) d'un film de P3HT-C2 permet de rendre le film insoluble dans le 1,2-chlorobenzène avec un taux d'insolubilité moyen de 88%. Contrairement au P3HT-allyle, cette réticulation est toujours activée en présence de PC_{61}BM . Néanmoins, le nombre de ponts réticulants diminue en présence de PC_{61}BM . Nous expliquons cet effet par une plus faible probabilité de rencontre entre deux fonctions cinnamates en présence de PC_{61}BM . Ensuite, le suivi de l'évolution morphologique de la couche photo-active au cours d'un traitement thermique a été réalisé. A haute température (150°C), la croissance des cristaux de PC_{61}BM est similaire dans le cas d'un film irradié ou non. A plus basse température (120°C), nous avons observé une influence de la dose de rayonnements ultraviolets sur la croissance de cristaux de PC_{61}BM à la surface du film. Enfin, dans le but d'augmenter le nombre de ponts réticulants, nous avons synthétisé un nouveau polymère avec un pourcentage plus élevé de fonctions réticulables (P3HT-C3). Nous avons prouvé qu'un haut taux de groupements cinnamates nuit à une bonne organisation des chaînes du polymères dans le film en présence de PC_{61}BM et provoque donc une chute des performances photovoltaïques des dispositifs comparé au polymère avec un plus faible taux de fonctions cinnamates (P3HT-C2). Il a également été observé

que les zones amorphes apportées par les fonctions cinnamates dans le P3HT-C3 ralenti la formation de micro-cristaux de PC₆₁BM et ceci même pour un film non irradié (non réticulé).

Stabilité thermique des cellules solaires organiques : Approche donneur-accepteur



La deuxième voie de recherche envisagée dans le cadre de cette thèse est de créer des liaisons entre le matériau donneur (P3HT fonctionnalisé) et le matériau accepteur d'électrons (PC_{61}BM) pour empêcher la micro-cristallisation des molécules de PC_{61}BM dans la couche photo-active lors d'un vieillissement thermique. A cet effet, la fonction azoture et le groupement anthracène sont étudiés dans ce chapitre.

4.1 Etat de l'art - approche donneur - accepteur

La première étude d'une réticulation basée sur la fonction azoture a été publiée par Murray et al. dans le but de rendre un film de polymères insolubles[91]. Une série de poly(3-alkylthiophène) comportant une fonction azoture sur la chaîne latérale à différents pourcentages a été synthétisée. Dans cette étude, l'activation thermique de la réticulation des films à base de polymères réticulables est amorcée à haute température (200°C). Il a été montré que la fonction azoture se décompose à partir de 185°C en une molécule de diazote et un nitrène très réactif. Ce nitrène peut réagir sur une simple ou double liaison de la structure du polymère conjugué. Lors de la réticulation, un décalage du spectre d'absorption vers les faibles longueurs d'onde est observé. Cet effet est attribué à une diminution de la longueur de conjugaison due à la réaction des nitrènes sur la structure du polymère. Ce décalage est d'autant plus important que le nombre de fonctions azotures présentes dans le film augmente

(figure 4.2). Les films composés de polymères réticulés sont insolubles dans le chloroforme avec un changement de couleur du rouge à l'orange observé après rinçage (figure 4.2).

| Polymer | Ratio hexyl:azide | λ_{\max} before heat (nm) | λ_{\max} after heat (nm) | λ_{\max} CHCl ₃ washed (nm) |
|---------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| 5a | 19:1 | 520 | 510 | 502 |
| 5b | 9:1 | 522 | 496 | 488 |
| 5c | 4:1 | 522 | 486 | 482 |

FIGURE 4.1 – Position de la longueur d'onde d'absorption maximale en fonctions du pourcentage de fonctions azotures présentes sur la polymère[91].

La continuité de cette étude a été publiée quelques années plus tard par le même auteur[92]. A nouveau, une série de poly(3-alkylthiophene) fonctionnalisés porteurs de fonctions azoture a été synthétisé. La réaction des fonctions nitrènes a été initiée à une température de 225°C. Un changement de couleur lors du traitement thermique a également été observé. Dans cet état, les films polymères sont moins organisés avec des longueurs de conjugaison plus faible qu'avant traitement. Lors du refroidissement des échantillons, les films polymères avec un faible pourcentage d'azoture ont tendance à revenir à leur couleur initiale (figure 4.2). A l'inverse, un haut taux de fonctions réticulables fige la configuration désordonnée des chaînes de polymère obtenue lors du traitement thermique à haute température (figure 4.2).

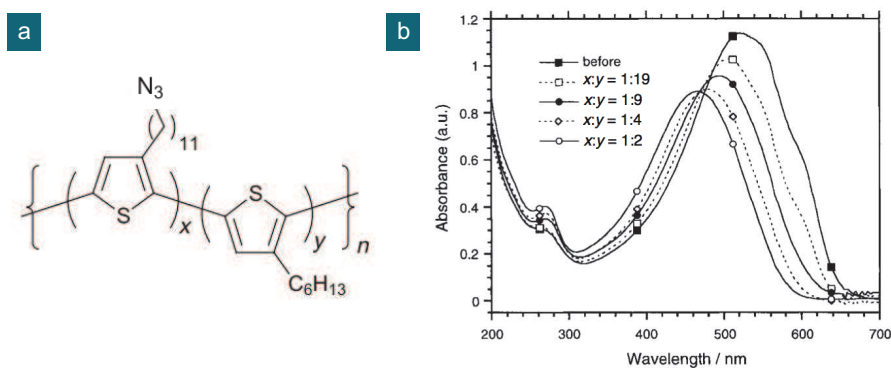


FIGURE 4.2 – (a) Structure chimique du polymère fonctionnalisé porteur d'une fonction azoture. (b) Spectres d'absorption UV-Visible des couches à base de polymère fonctionnalisé avant et après réticulation (30 minutes, 225°C, sous vide)[92].

Dans les deux exemples cités ci-dessus, la fonction azoture se décompose à haute température (>185°C) en une molécule de diazote et un nitrène réactif. Ce radical nitrène peut alors réagir sur les chaînes alkyles des polymères[96]. A plus basse température (150°C), il a été montré par Gholamkhash et al. que les fonctions azotures peuvent réagir, sans décomposition, sur le PC₆₁BM par une réaction de

cyclo-addition[95] (figure 4.3).

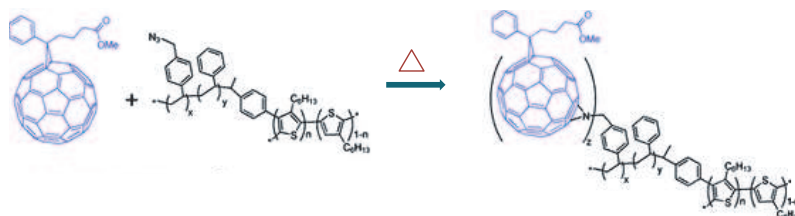


FIGURE 4.3 – Représentation graphique de la réaction de la fonction azoture du copolymère fonctionnalisé sur le PC₆₁BM[95].

Pour ce faire, un copolymère à bloc basé sur un P3HT et un polystyrène porteur d'une fonction azoture a été synthétisé. Une spectroscopie infrarouge de film à base du copolymère seul (figure 4.4a) et avec du PC₆₁BM (figure 4.4b) a été réalisée avant et après traitement thermique à 150°C. Nous pouvons voir que le pic d'intensité relatif à la fonction azoture décroît après recuit uniquement en présence de molécules de PC₆₁BM dans le film. Cette cyclo-addition entre la fonction azoture du copolymère et le PC₆₁BM permet de supprimer la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM lors d'un traitement thermique d'une heure à 150°C (figure 4.4b) en comparaison à un mélange classique P3HT :PC₆₁BM (figure 4.4d).

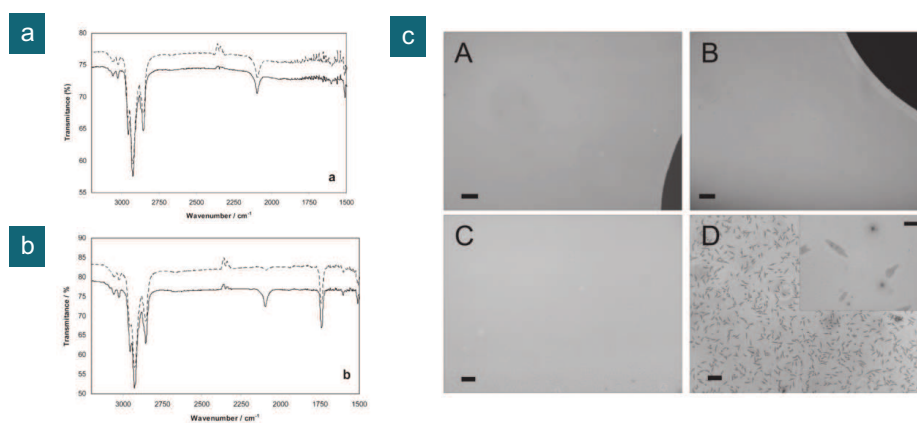


FIGURE 4.4 – Spectres infrarouges (a) du copolymère fonctionnalisé seul et (b) mélangé avec du PC₆₁BM (1 :1) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement à 150°C. (c) Microscopie optique. Images de couches photo-active à base du copolymère fonctionnalisé mélangé au PC₆₁BM (1 :1) avant (A) et après (B) traitement à 150°C et d'un mélange de P3HT/PC₆₁BM avant (C) et après (D) le même traitement. Echelle : 100 μm [95].

Une étude de la stabilité thermique de cellules solaire organique a également été réalisée (figure 4.5). Les dispositifs à base de copolymère fonctionnalisé et de PC₆₁BM ont un rendement initial de 1,73%. Après 3 heures de traitement thermique à 150°C, les performances chutent à 0,93%. Par comparaison, des cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM ont été réalisées dans les mêmes conditions. Le rendement photovoltaïque initial de 2,5% chute à 0,5% après le même traitement thermique. En prolongeant le temps de dégradation, les performances des dispositifs atteignent des rendements comparables. D'autres processus de dégradations (oxydation, réactions chimiques,...) ont été suggérés. Récemment, deux publications sur la synthèse d'un polythiophène fonctionnalisé comportant une fonction azoture ont été publiées ([49],[93]). Nous reviendrons sur ces études dans la section 4.2.

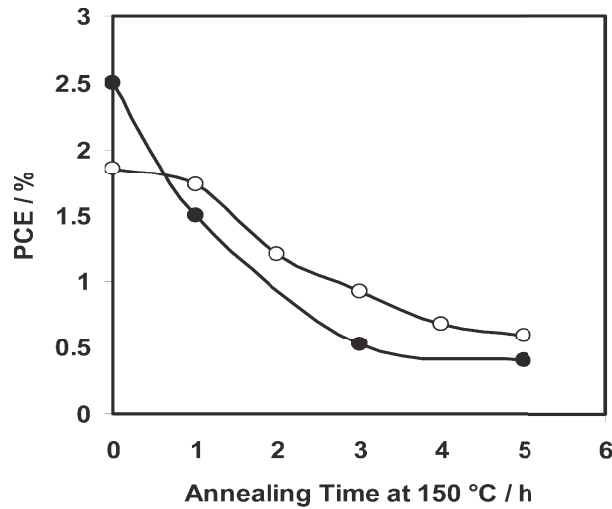


FIGURE 4.5 – Evolution des rendements photovoltaïques de cellules solaires (●) à base de P3HT/PC₆₁BM et (○) de copolymère/PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C[95].

4.2 Le P3HT-N₃

Basé sur les recherches de Murray et al[92][91], un polythiophène fonctionnalisé comportant un azoture sur une chaîne latérale éthyle (P3HT-N₃, figure 4.6) a été synthétisée par le Dr. P. Bourgun du laboratoire AM2N. Le but recherché est d'obtenir une réaction des fonctions azotures des polymères sur les dérivés du fullerène pour stabiliser thermiquement la morphologie initiale d'un film P3HT-N₃ :PC₆₁BM.

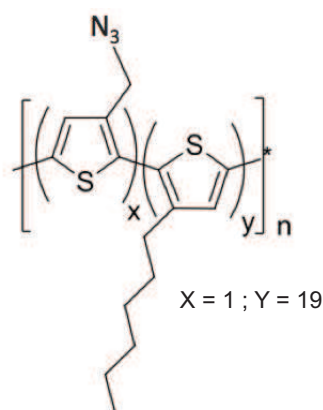


FIGURE 4.6 – Structure chimique du polythiophène fonctionnalisé d'un azoture sur une chaîne latérale éthyle (à 5%) utilisé dans cette étude.

4.2.1 Traitement thermique à température modérée

Nous avons vu dans la section 4.1 que la fonction azoture se décompose à haute température en des radicaux nitrènes réactifs. Dans notre cas, nous voulons privilégier la réaction des fonctions azotures uniquement sur les molécules de PC₆₁BM. Gholamkhash et al. ont montré qu'un traitement thermique à 150°C permet de faire réagir les fonctions azotures sur les molécules de PC₆₁BM[95]. Nous avons donc dans un premier temps appliqué un traitement thermique à 150°C sur un mélange P3HT-N₃ :PC₆₁BM et suivi l'évolution morphologique du film. Pour ce faire, nous avons préparé deux solutions mères de P3HT-N₃ et PC₆₁BM à 40mg/ml dans du 1,2-dichlorobenzène agitées à 80°C. Après le refroidissement de ces solutions à température ambiante, nous avons ajoutés le P3HT-N₃ au PC₆₁BM (1 :1) pour ne pas faire réagir les fonctions azotures sur le PC₆₁BM en solution. L'épaisseur du film après dépôt est de 180 nm et l'optimisation de sa morphologie a été obtenue par un séchage lent du solvant en atmosphère saturée (chapitre II). Le suivi des images des couches photo-actives au cours du vieillissement thermique (150°C) est présenté sur la figure 4.7. Lors du traitement thermique à 150°C, nous observons que les molécules de PC₆₁BM diffusent et cristallisent au sein de la couche photo-active (figure 4.7b-c). Après 26 heures à 150°C, les cristaux de PC₆₁BM recouvrent entièrement la couche photo-active. Les fonctions azotures présentes dans la couche photo-active ne permettent donc pas de freiner la micro-cristallisation du PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C.

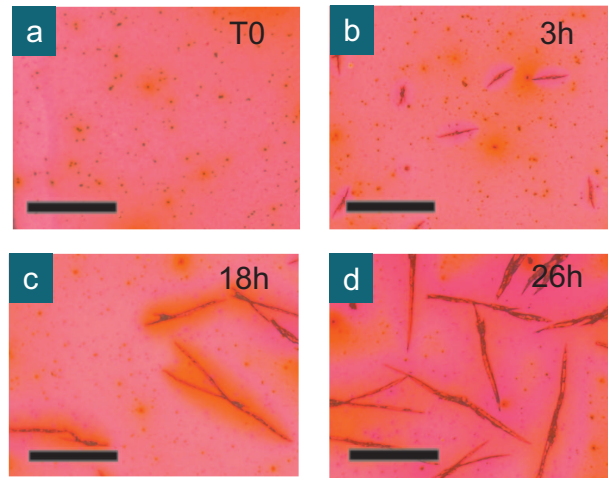


FIGURE 4.7 – Microscopie optique. Images de couches photo-actives à base de P3HT-N₃:PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C. Echelle : 100 μm .

Cette séparation de phase microscopique entre les deux matériaux constituant la couche photo-active provoque une chute des performances des dispositifs au cours du traitement thermique (figure 4.8). Ce traitement thermique a été réalisé sur des cellules solaires de structure suivante : ITO/TiO_x (45nm)/P3HT-N₃:PC₆₁BM (1:1) (245nm) /MoO₃ (10nm)/Ag (60nm) selon le protocole établi au chapitre II. La morphologie optimale de la couche photo-active des cellules solaires a également été obtenue par un séchage lent du solvant en atmosphère saturée et permet d'obtenir un rendement initial moyen de 2,6% avec un faible écart type (0,06%) sur une moyenne de 8 cellules. Dans cette configuration, le réseau bi-continu entre le P3HT-N₃ et le PC₆₁BM permet une bonne extraction et collection de charges aux électrodes du dispositif. Au cours du traitement thermique, nous avons observé que les molécules de PC₆₁BM diffusent et cristallisent en domaines de taille microscopique malgré la présence des fonctions azotures dans la couche photo-active. Cette évolution morphologique du film rompt la morphologie optimale et diminue le nombre d'interfaces entre le matériau donneur et accepteur. Cette configuration est nuisible à une bonne dissociation des charges et provoque une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme des dispositifs. La fonctionnalisation de groupements azotures sur 5% de chaînes latérales d'un polythiophène ne permet donc pas d'empêcher la micro-cristallisation du PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C.

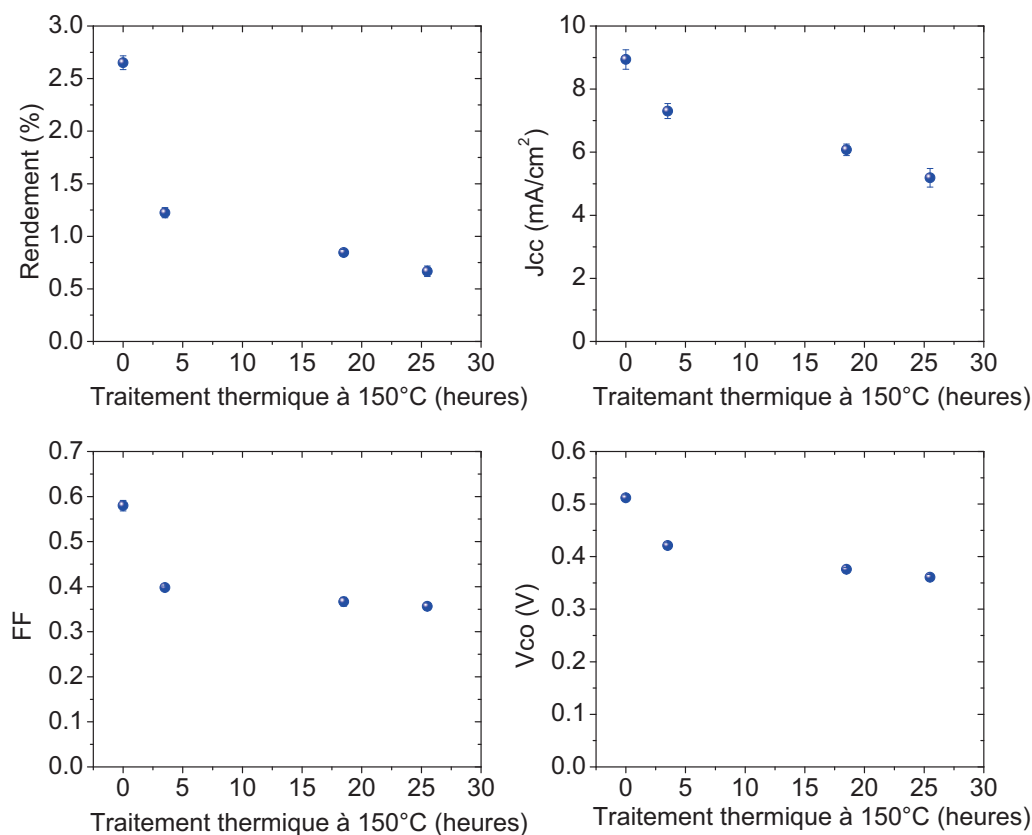


FIGURE 4.8 – Evolution des performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT-N₃:PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C selon le protocole établi au chapitre II.

4.2.2 Traitement thermique à haute température

Une seconde expérience a été réalisée avec le P3HT-N₃. Afin d'augmenter la mobilité des chaînes de polymères et des molécules de PC₆₁BM pour faciliter leur accroche, nous avons appliqué un stress thermique de 5 minutes à 200°C aux couches photo-actives avant un traitement thermique prolongé à 150°C. Le suivi microscopique des couches photo-actives est représenté sur la figure 4.9. Nous constatons que l'activation de la réticulation à 200°C permet de réduire le nombre de cristaux présent dans la couche photo-active lors d'un vieillissement thermique à 150°C (figure 4.9) en comparaison avec les résultats présentés sur la figure 4.7.

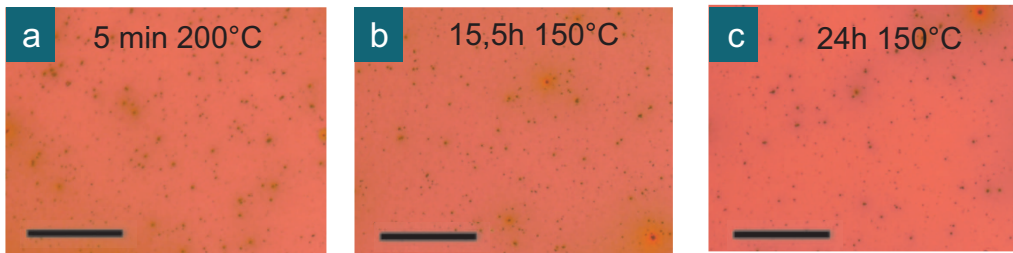


FIGURE 4.9 – Suivi microscopique d’une couche photo-active à base de P3HT-N3 et de PC₆₁BM lors d’un vieillissement à 150°C réticulée préalablement à 200°C pendant 5 minutes. Echelle : 100 μm .

A haute température, des radicaux nitrènes sont générés lors de la décomposition de l’azoture[91][92]. Ces fonctions très réactives réagissent aléatoirement sur les dérivés du fullerène ou sur les chaînes de polymères. Nous observons que l’activation de ces réactions permet bien de supprimer la micro-cristallisation du PC₆₁BM. Néanmoins, cette haute température dégrade les courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée lors du stress thermique appliqué (5min à 200°C) comme nous pouvons le constater sur la figure 4.10a. En effet, Muray et al. ont montré que les radicaux nitrènes peuvent réagir sur la structure du polymère et créer un défaut le long de la conjugaison[92]. Ce défaut nuisible à l’extraction des charges diminue le photo-courant généré par la cellule. Il est également une source potentielle de recombinaison des charges influençant la tension à circuit ouvert. Sur la caractéristique J(V) des cellules traitées 5 minutes à 200°C (figure 4.10a) nous observons l’apparition d’une forme en S. Cette dernière est attribuée à la présence d’une fine couche isolante à l’interface d’une électrode. Les charges traversent la couche isolante par effet tunnel lorsque le champ à ses bornes est suffisamment important. **L’activation thermique à haute température dégrade les performances photovoltaïques des cellules solaires mais permet de supprimer la micro-cristallisation du PC₆₁BM (figure 4.10b).**

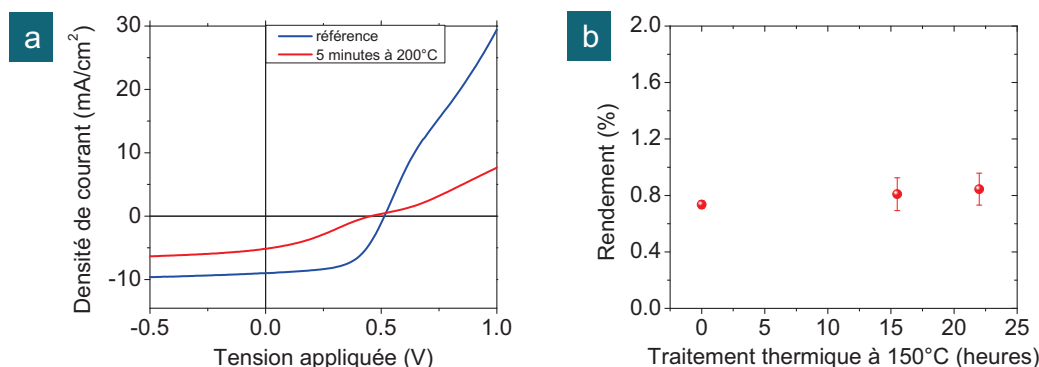


FIGURE 4.10 – (a) Effet de l’activation de la réticulation à haute température (5min, 200°C) sur les courbes de $J(V)$ de cellules solaires à base de P3HT-N₃:PC₆₁BM sous éclairage AM1.5G à 100mW.cm⁻². (b) Stabilité des performances lors d’un vieillissement thermique à 150°C après activation de la réticulation (5min, 200°C)

Simultanément à notre étude, un polythiophène fonctionnalisé comportant un groupement azoture sur une chaîne hexyle latérale a été publié par Kim et al. en 2012[49]. Dans leurs travaux, les deux voies de réactions chimiques de la fonction azoture ont été explorées (figure 4.11a). D’une part, la réaction photo-chimique de la fonction azoture a été utilisée pour réticuler les chaînes du polymères par les radicaux nitrènes générés (figure 4.11a). Par ce procédé, un transistor composé de films polymères réticulés insoluble dans le chlorobenzène a été fabriqué. Ce transistor à base de polymères réticulés garde ses propriétés de transport des charges inchangées avant et après rinçage au chlorobenzène (10^{-2} .cm².V⁻¹.s⁻¹) (figure 4.11b). D’autre part, il a été montré que la cyclo-addition de la fonction azoture sur les molécules de PC₆₁BM empêche la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM dans la couche photo-active lors d’un traitement thermique à 150°C. Pour ce faire, plusieurs proportions de P3HT-N₃ (10%) ont été insérées dans un mélange de P3HT:PC₆₁BM (1:1). Un pourcentage optimal de 15% de copolymère fonctionnalisé (P3HT-N₃/P3HT) permet d’empêcher la cristallisation du PC₆₁BM dans le film en comparaison au même traitement thermique (150°C) d’un film sans P3HT-N₃ (figure 4.11c). Une étude sur la stabilité thermique des cellules solaires a également été réalisée (figure 4.11). La présence d’une faible quantité de P3HT-N₃ ne modifie pas les rendements photovoltaïques initiaux des dispositifs. Au cours d’un vieillissement thermique à 150°C, la suppression de la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM lors de l’ajout d’une faible quantité de P3HT-N₃ permet de stabiliser les performances des cellules solaires.

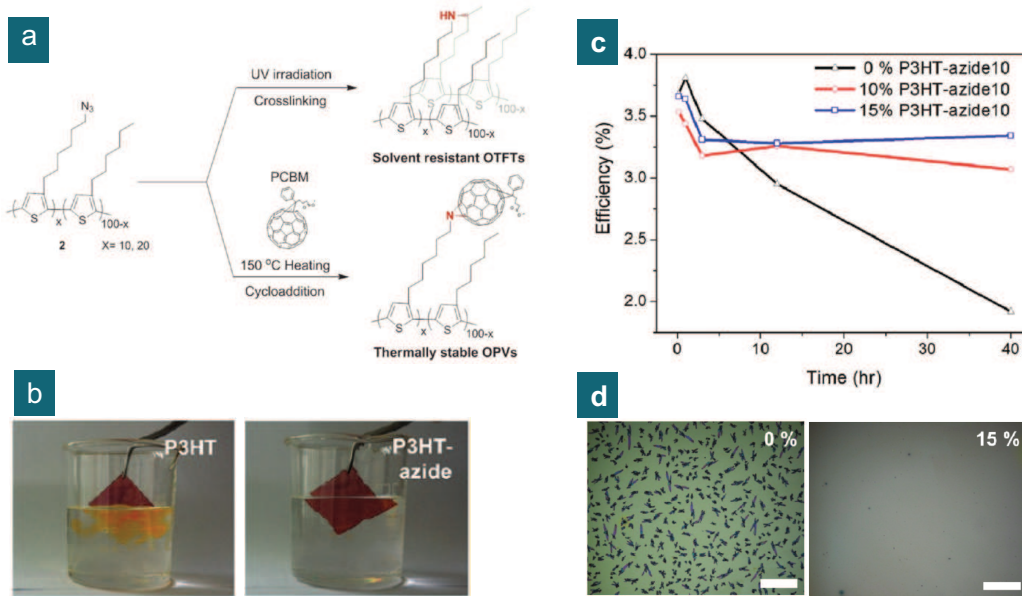


FIGURE 4.11 – (a) Voies chimiques de réaction de la fonction azoture selon le stimulus appliqué. (b) transistor à base de P3HT-N₃ réticulé insoluble. (c) Stabilité des cellules solaires comportant un faible pourcentage de P3HT-N₃. (d) Stabilité de la couche photo-active pour un pourcentage optimal ajouté de P3HT-N₃[49].

La même année, une autre étude sur le même copolymère a été publiée par Nam et al.[93]. Dans ce cas-ci, l'activation de la réticulation est initiée par une exposition aux ultraviolets (254 nm). Les cellules solaires organiques à base de films P3HT-N₃:PC₆₁BM non irradiés ont un rendement photovoltaïque plus faible que les dispositifs à base de P3HT:PC₆₁BM (figure 4.12). Dans leur étude, Nam et al. ont utilisé le P3HT-N₃ seul mélangé avec du PC₆₁BM. Cette chute initiale des performances n'est pas constatée dans l'étude de Kim et al dans laquelle le polymère fonctionnalisé a été ajouté en additif d'un mélange P3HT:PC₆₁BM[49]. Un vieillissement thermique des dispositifs à 110°C a également été réalisé. Malgré la chute initiale des performances photovoltaïques, les dispositifs à base de P3HT-N₃:PC₆₁BM sont stabilisés dans le temps contrairement aux cellules solaires à base de P3HT:PC₆₁BM.

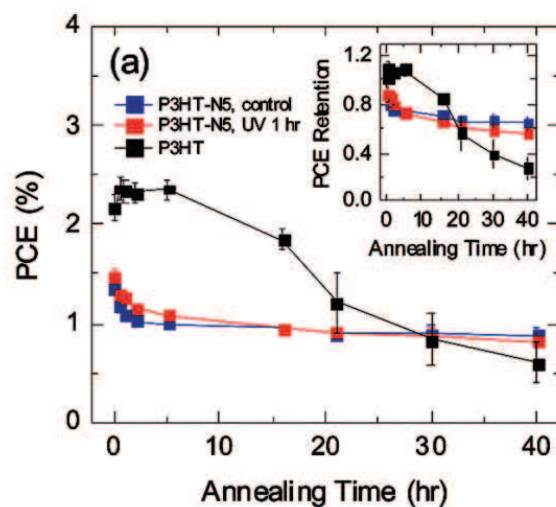


FIGURE 4.12 – Etude de la stabilité thermique de dispositifs à base de P3HT :PC₆₁BM et de P3HT-N₃ :PC₆₁BM réticulé ou non lors d’un traitement thermique à 110°C[93].

4.2.3 Conclusion

Dans le but de freiner la formation de micro-cristaux de PC₆₁BM au cours d’un traitement thermique, un polythiophène fonctionnalisé d’un azoture sur une chaîne éthyle latérale a été synthétisé. Nous avons vu que la fonction azoture peut réagir en deux voies de réactions chimiques différentes. D’une part, à haute température (>185°C), la fonction azoture se décompose en une molécule de diazote et un radical nitrène très réactif qui peut réagir sur toutes les simples et doubles liaisons présentes dans la couche. D’autre part, sous un traitement thermique à température modérée (150°C), la fonction azoture peut réagir sur les dérivés du fullerène par une réaction de cyclo-addition. Nous avons dans un premier temps privilégié cette dernière approche dans le cas d’un mélange P3HT-N₃ :PC₆₁BM. Au cours d’un vieillissement thermique à 150°C, nous avons observé que la présence de fonctions azotures ne permet pas de stopper la micro-cristallisation du PC₆₁BM. Cette évolution morphologique provoque une chute des performances photovoltaïques des dispositifs au cours du traitement. Nous avons donc par après exploré la première voie de réaction. Un stress thermique de 200°C pendant 5 minutes a été appliqué à la couche photo-active dans le but de générer des radicaux nitrènes. Ce stimulus permet de stopper la micro-séparation de phase entre les deux matériaux au cours d’un traitement thermique à 150°C et permet de stabiliser les performances photovoltaïques des dispositifs. Néanmoins, une chute initiale des performances a été observée dûe au stress thermique à haute température appliqué aux couches photo-actives. En 2012, deux études concurrentes de stabilité sur un polythiophène

fonctionnalisé d'un azoture sur une chaîne latérale hexyle ont été publiées. Suite à ces publications, notre étude a été stoppée car il devenait inutile de reproduire ces résultats. Comme nous le verrons par la suite, les groupements N_3 ont été utilisés pour la réticulation accepteur-accepteur.

4.3 Le P3HT-anthracène

4.3.1 Description - processus de réticulation

Le polymère utilisé dans cette étude est un P3HT ω -fonctionnalisé par une unité anthracène (P3HT-A). L'objectif ici est d'utiliser la photo-réactivité de l'anthracène pour la réticulation donneur-accepteur. Sa synthèse a été réalisée au laboratoire IPREM de l'université de Pau par S. Khiev[115]. La structure du P3HT-A est représentée sur la figure 4.13. Comme schématisé sur la figure 4.13, deux voies de réaction du groupement anthracène sont possibles lors d'une irradiation aux ultraviolets.

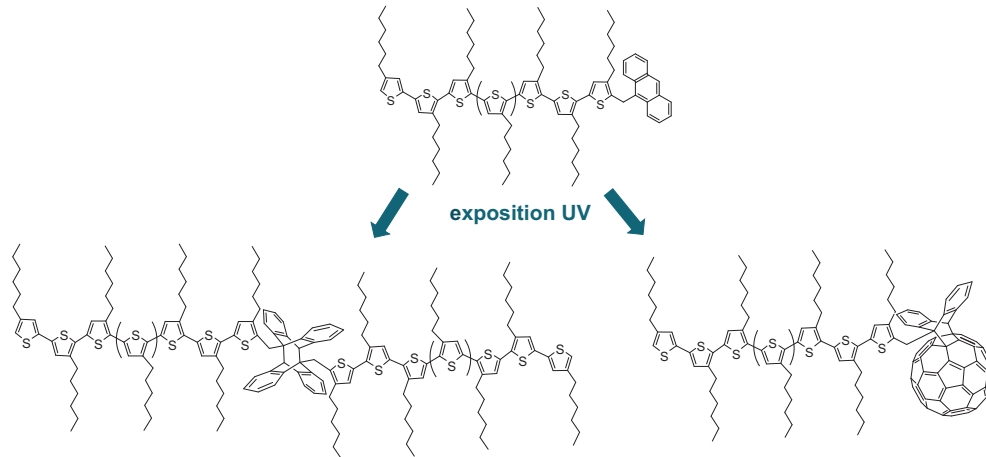


FIGURE 4.13 – Vue schématique du P3HT-anthracène et voies de réticulation possibles lors d'une irradiation photochimique[115].

Sous une irradiation aux ultraviolets, la fonction anthracène réagit par une [4+4] dimérisation[126] (figure 4.13a). Courase et al. ont étudié la réversibilité de la photodimérisation d'un ω -anthyryl-polystyrène[127]. La dimérisation entre anthracène est amorcée à 336 nm. A plus courtes longueurs d'onde (228 nm), ce phénomène est réversible et les chaînes du ω -anthyryl-polystyrène sont quantitativement retrouvées. Cette étude a été réalisée en solution (THF dégazé). A l'état solide et en présence de PC₆₁BM, nous avons montré qu'aucune dimérisation entre anthracènes n'avait lieu. En irradiant une couche photo-active de P3HT-A :PC₆₁BM à 365nm, la formation de micro-cristaux de PC₆₁BM après 2 heures à 150°C est limitée (figure 4.14b) en comparaison à un film non irradié (figure 4.14a). Une optimisation de la température de recuit des cellules solaires à base de P3HT-A :PC₆₁BM (1 :1) permet d'obtenir

un rendement photovoltaïque maximal de 1,2%. Ces faibles performances ont été attribuées à une trop faible masse molaire du polymère (5600 g.mol^{-1}).

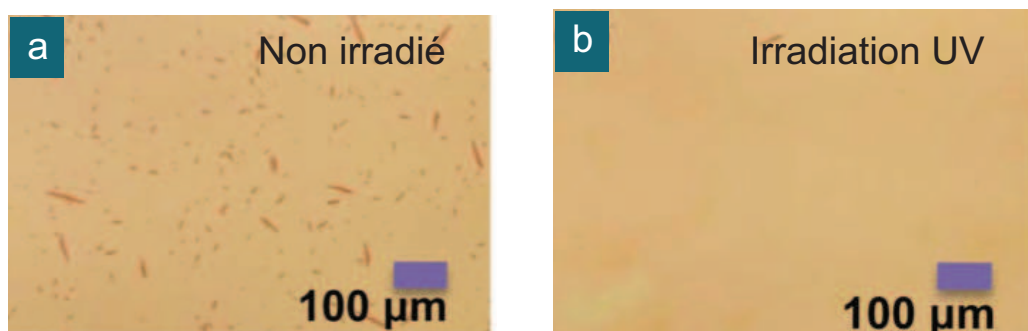


FIGURE 4.14 – Microscopie optique. Images de couches photo-actives à base de P3HT-A :PC₆₁BM après un traitement thermique de 2 heures à 150°C (a) sans traitement UV et (b) avec traitement UV (365nm) préalable [115].

4.3.2 Vieillessement thermique

Dans la continuité de ces études, une nouvelle de synthèse de P3HT-A a été réalisée ayant une masse molaire plus élevée (17865 g.mol^{-1}) dans le but d'obtenir de plus hautes performances. Après optimisation le rendement énergétique des dispositifs comportant du P3HT-A à haute masse molaire mélangé au PC₆₁BM est de 3%. La structure utilisée dans la fabrication des cellules est la suivante : ITO/TiO_x (45nm)/P3HT-A :PC₆₁BM (145nm)/MoO₃ (10nm)/Ag(60nm). Le contrôle de la morphologie de la couche photo-active est réalisée lors d'un séchage lent du solvant (1,2-orthodichlorobenzène) en atmosphère saturée. L'activation de la cyclo-addition de l'anthracène sur le PC₆₁BM est réalisée par une exposition aux ultraviolets à 365 nm à 100 J.cm^{-2} . Cette longueur d'onde se situe dans le spectre d'absorption des molécules de PC₆₁BM. Dans l'étude précédente sur le P3HT-A à faible masse molaire, une grande dose d'irradiation a été nécessaire pour observer un effet sur la croissance des cristaux de PC₆₁BM (figure 4.14). Dans les mêmes conditions, l'effet de l'irradiation UV sur la stabilité des cellules solaires en présence ou non d'anthracène a été étudiée. L'irradiation aux ultraviolets (365nm à 100 J.cm^{-2}) des couches photo-actives et leur vieillissement thermique à 150°C ont été réalisés avant le dépôt des couches supérieures (protocole chapitre II). Sur la figure 4.15, nous pouvons constater qu'avant dégradation les rendements des cellules solaires avec ou sans anthracène sont équivalents. Néanmoins, l'exposition aux ultraviolets fait chuter les performances initiales des cellules comportants des groupements anthracènes. Nous constatons également que les courbes de dégradation pour un matériau donné (P3HT ou P3HT-A) ne sont pas influencées par l'irradiation à 365nm. Après 6 heures de traitement thermique à 150°C, les rendements photovoltaïques des cel-

lules à base de P3HT-A chutent brutalement en comparaison aux dispositifs à base de P3HT.

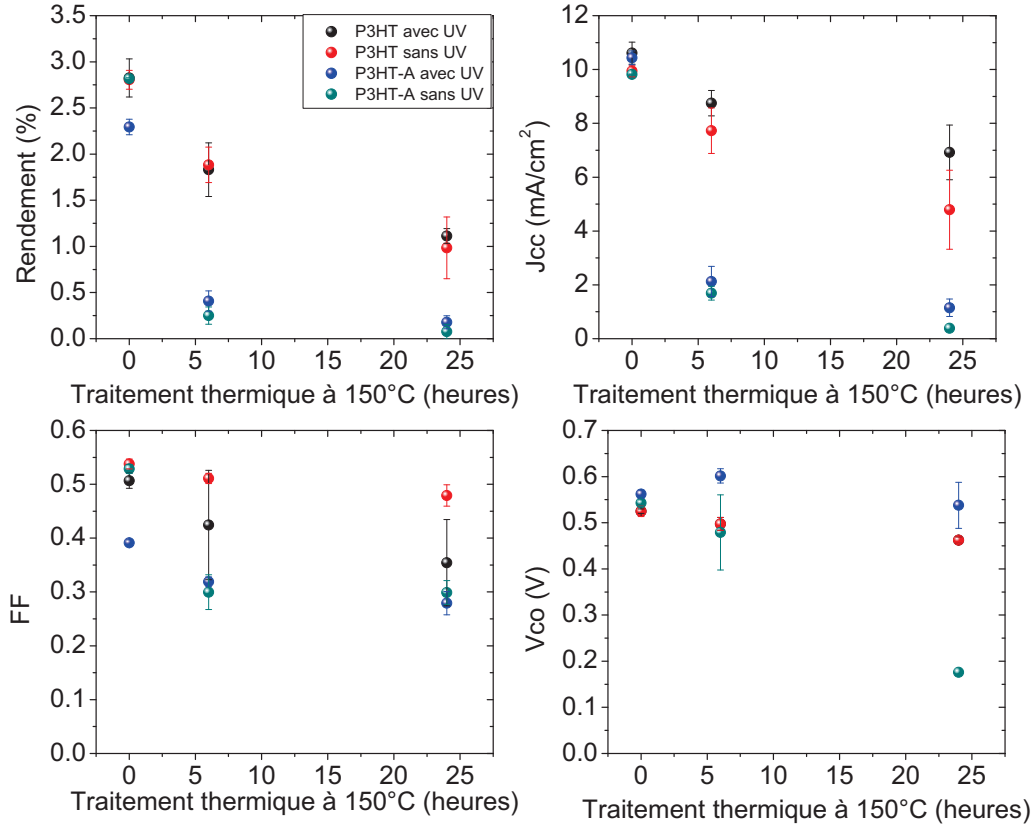


FIGURE 4.15 – Caractéristiques photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM ou de P3HT-A :PC₆₁BM, non irradiées ou irradiées aux ultraviolets à 365 nm.

Cette chute brutale des performances peut-être expliquée par la différence de croissance cristalline des molécules de PC₆₁BM en présence ou non d’anthracène. Sur la figure (figure 4.16), nous observons que la croissance des cristaux de PC₆₁BM dans le P3HT croit selon un axe donné pour atteindre après 24 heures de traitement des dimensions de l’ordre de la centaine de μm et de quelques μm de hauteur. Nous constatons autour de ces cristaux (6 heures de traitement), une zone de déplétion correspondant au volume de PC₆₁BM cristallisé. La surface active de la cellule est donc réduite au cours du traitement en fonction de l’étendu des cristaux et de leur zone de déplétion dans le film. Dans le cas du P3HT-A, l’interaction covalente entre les anthracènes et le PC₆₁BM freine la diffusion des molécules de PC₆₁BM tout en augmentant la densité de cristaux présents dans le film. Après 6 heures de traitement thermique, les cristaux de PC₆₁BM croissent sur toute la surface du film

indépendamment d'une exposition aux ultraviolets. La présence d'anthracène influence donc la cristallisation du PC₆₁BM mais le nombre peu élevé de liaisons entre anthracène et PC₆₁BM ne permet pas de conserver la nano-séparation de phase idéale.

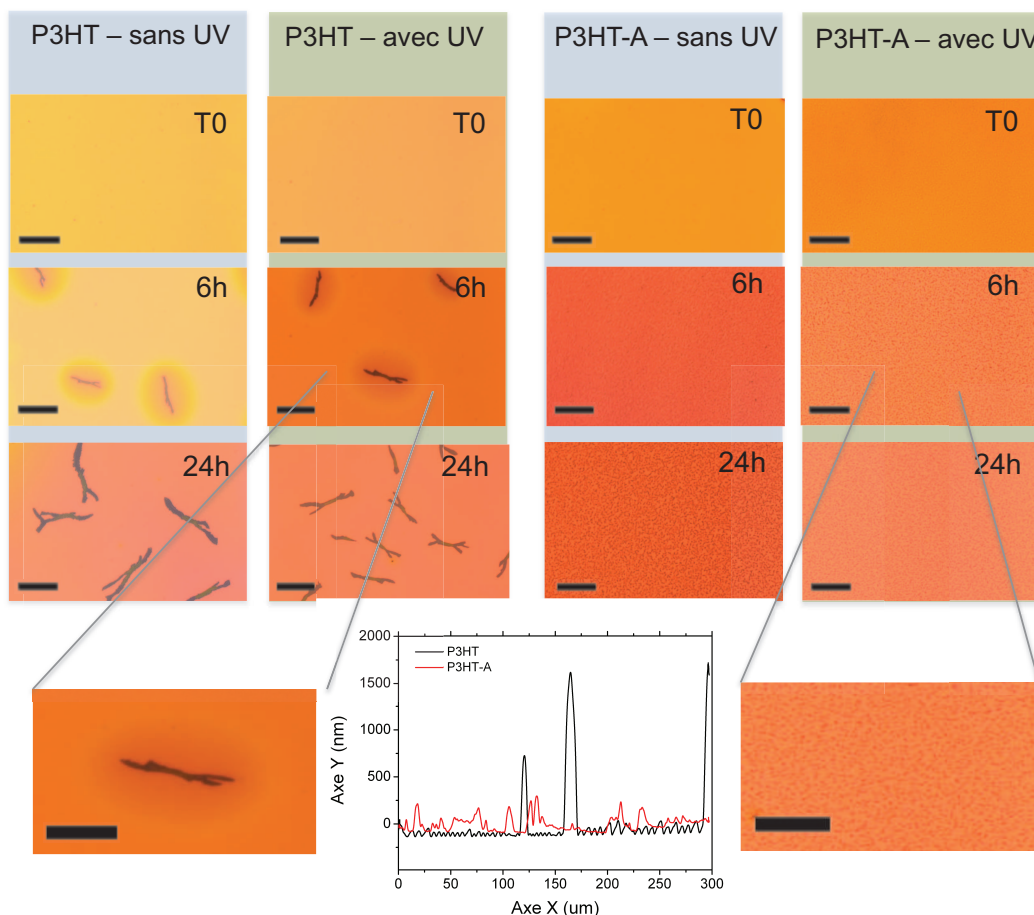


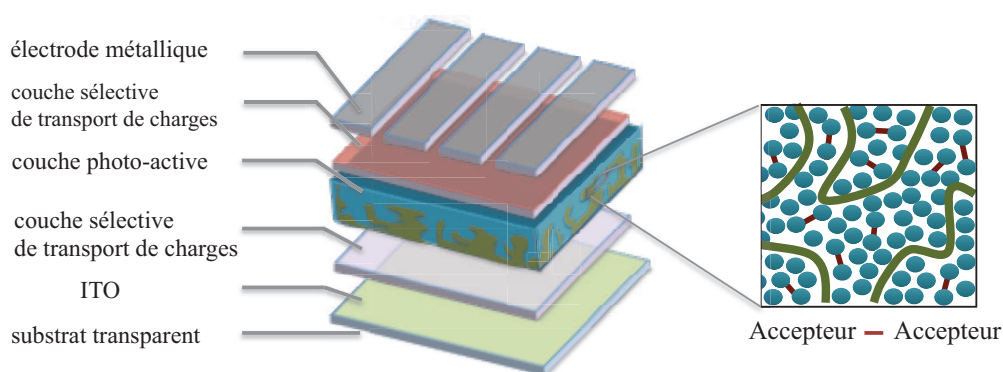
FIGURE 4.16 – Microscopie optique. Etude de la croissance des molécules de PC₆₁BM mélangé à du P3HT ou du P3HT-A avec et sans irradiation. Echelle : 50 μm .

4.4 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la fonction azoture permet d'empêcher la micro-séparation de phase de la couche photo-active lors d'un traitement thermique à température modéré (150°C). Kim et al. ont montré une augmentation significative de la stabilité thermique des dispositifs constitués de film réticulés[49]. Nous voyons ici l'importance de créer une liaison sur les molécules de PC₆₁BM pour freiner leur cristallisation et son effet bénéfique sur la stabilité thermique des

couches. Le groupement azoture est donc prometteur et fera l'objet du chapitre suivant. Dans l'approche donneur-accepteur, une deuxième étude portant sur un P3HT ω -fonctionnalisé par une unité anthracène a été réalisée. Nous avons observé qu'après 6 heures de traitement thermique à 150°C, l'interaction covalente entre les anthracènes et les molécules de PC₆₁BM influence la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM dans le film. Mais l'augmentation de la densité de cristaux s'avère nuisible aux performances photovoltaïques des dispositifs. Il serait intéressant d'augmenter le nombre de fonctions réticulables sur le polymère et d'y étudier cet effet sur la stabilité thermique de la couche photo-active. Au cours de cette étude, toute la quantité de P3HT-A disponible a été utilisée. Nous avons dès lors concentré nos recherches sur l'incorporation d'additifs porteurs de fonctions azotures pour lier les dérivés du fullerène entre eux (Chapitre V).

Stabilité des cellules solaires organiques : Approche accepteur-accepteur



Nous avons vu dans le chapitre précédent que les fonctions azotures peuvent réagir sélectivement sur les dérivés du fullerène au cours d'un traitement thermique. Suite à cette étude, nous avons développé une série d'additifs porteur de fonctions azotures dans le but de stabiliser thermiquement la couche photo-active d'une cellule solaire organique. Nos molécules sont ajoutées en troisième composant dans la couche photo-active. Les premières études portent sur le couple de matériaux de référence P3HT :PC₆₁BM et sont ensuite étendues à d'autres polymères / dérivés du fullerène.

5.1 Etat de l'art

5.1.1 Dérivés du fullerène fonctionnalisés

Nous retrouvons dans la littérature plusieurs exemples de dérivés du fullerène fonctionnalisés pour stabiliser thermiquement la couche photo-active de cellules solaires organiques. Les fonctions réticulables utilisées sont les suivantes : acétylénique, époxyde, oxétane, styrile ou silyle (figure 5.1[89]).

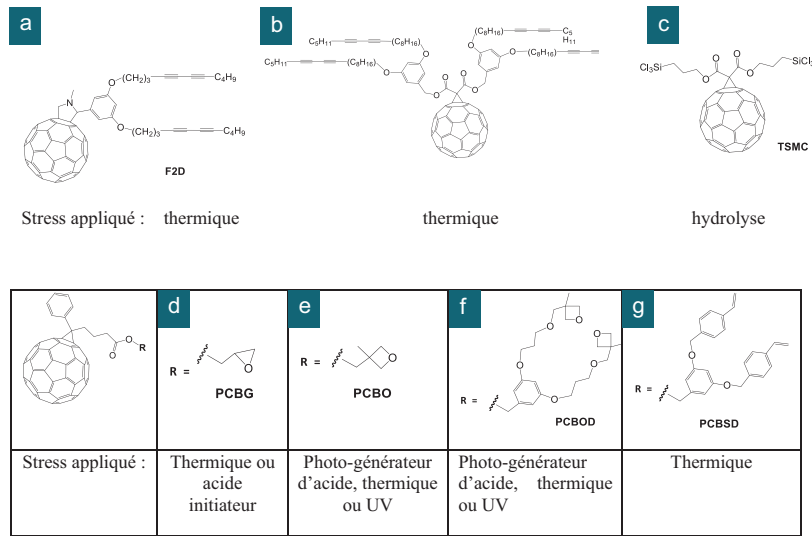


FIGURE 5.1 – Exemples de dérivés du fullerène fonctionnalisés porteurs de fonctions : (a,b) acétylénique[106][107], (c) silyle[118] (d) époxyde[109], (e,f) oxétane[112], (g) styryle[113][128].

La fonction diacétylène est retrouvée dans deux exemples de la littérature[106][107]. Lors de la fabrication d'une structure bi-couche dérivée du PPV/C₆₀, les molécules de C₆₀ évaporées diffusent dans la couche de polymère. Cette diffusion provoque une surestimation de la mesure de la longueur de diffusion de l'exciton[106]. Pour résoudre ce problème, D.A. Markov et al. ont développé un dérivé du fullerène porteur de deux groupements de diacétylène (F2D, figure 5.1) qui polymérisent sous traitement thermique pour former une couche figée d'accepteurs d'électrons. Un autre dérivé du fullerène composé de 4 sous-unités butadiyne a été synthétisé par Nierengarten et al.[107] (figure 5.1). L'étude de la morphologie d'un film composé de cet accepteur et de MDMO-PPV traité pendant 2 heures à 100°C montre que la polymérisation du dérivé du fullerène fonctionnalisé permet de stabiliser les phases initiales formées. En 2005, M. Drees et al. ont comparé l'évolution morphologique de films à base de P3HT : PC₆₁BM et de P3HT :PCBG (figure 5.1)[109]. La polymérisation du dérivé du fullerène porteur d'un ester glycidique (PCBG) est initiée par l'addition d'un acide. Après une heure de traitement à 140°C, les films à base de P3HT :PC₆₁BM comportent de larges agrégats de forme dendrite (figure 5.2a). Au cours du même traitement thermique, la polymérisation du PCBG permet de stabiliser la morphologie initiale. Néanmoins, la courbe densité de courant-tension des dispositifs à base de P3HT :PCBG évolue après seulement 10 minutes à 140°C (figure 5.2b). Les auteurs suggèrent qu'une réticulation incomplète du film est à l'origine de cette dégradation.

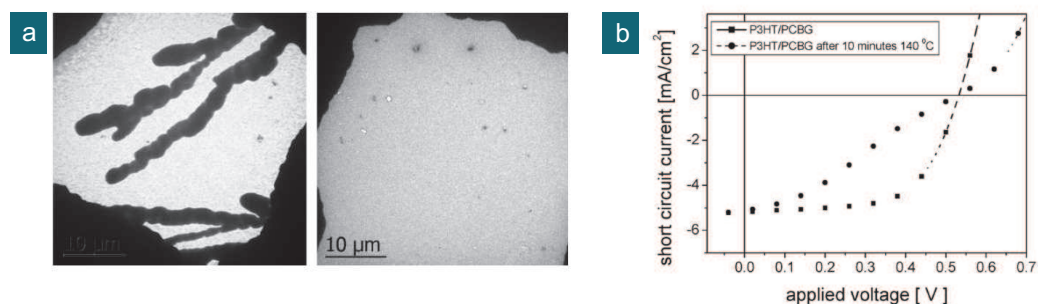


FIGURE 5.2 – (a) Images MET de films P3HT :PC₆₁BM (à gauche) et de P3HT :PCBG (à droite) après un traitement thermique d'une heure à 140°C. (b) Courbes J-V sous une illumination AM 1.5 à 80 mW.cm⁻² de dispositifs à base de P3HT :PCBG avant (■) et après un traitement thermique additionnel de 10 minutes à 140°C (●)[109].

Dans la structure d'une cellule solaire "inverse" (à polarité inversée), une couche d'oxyde métallique (TiO_X ou ZnO) est généralement insérée entre l'ITO et la couche photo-active afin de pouvoir collecter les électrons via l'électrode d'ITO (Chapitre I). Les groupements hydroxyles présents à la surface des couches de ces oxydes sont des pièges à électrons. Pour remédier à ce problème, Cheng et al. ont développé deux dérivés du fullerène porteurs d'une fonction oxétane (PCBO, PCBOD, figure 5.1)[112]. En présence d'un photo-générateur d'acide et sous une irradiation aux ultraviolets ou un traitement thermique, les molécules de PCBO s'auto-assemblent sur la surface de la couche de TiO_X à travers une ouverture du cycle protoné de l'oxétane (figure 5.3). La passivation des pièges à électrons par les groupements oxétanes permet d'augmenter les rendements de la cellule solaire de 3,6% à 4,1%. L'accepteur PCBOD possède deux groupements oxétanes et est également capable de s'auto-assembler à la surface du TiO_X en une couche dense. Son incorporation dans les cellules solaires permet d'atteindre des rendements de 4,5%. Dans la même approche, le même groupe a récemment développé un dérivé du fullerène porteur de deux groupements thrichlorosilane (TSMC, figure 5.1)[118]. L'avantage de ce matériau comparé aux accepteurs PCBO et PCBOD est qu'il peut s'auto-assembler et réticuler sur la surface du TiO_X sans stimulus appliqué. Le film de TSMC joue deux rôles : il rend passif les groupements hydroxyles résiduels à la surface de la couche TiO_X et crée une inter-couche nano-structurée bénéfique à la génération de charges et au transport des électrons. En conséquence, une augmentation des rendements de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM et de PDITTD¹BT¹ :PC₇₁BM de 22% et 35% respectifs est mesurée en comparaison aux dispositifs sans TSMC.

1. PDITTD¹BT¹ : poly- (diindeno[1,2-b]thiophene-alt-dithienylbenzothiadiazole)

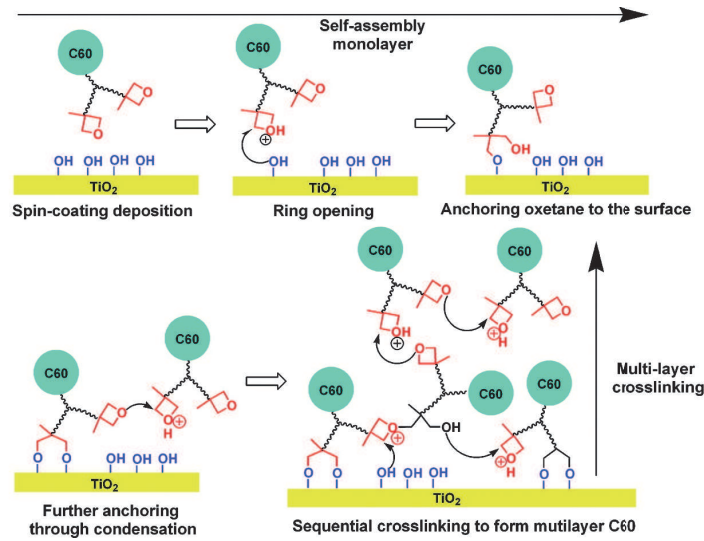


FIGURE 5.3 – Mécanisme d’auto-assemblage et de réticulation du PCBOD sur la surface du TiOx.[112].

En 2010, Cheng et al. ont synthétisé un dérivé du fullerène comportant un dendron avec deux groupements réticulables styriques (PCBSD, figure 5.1)[113]. La réticulation de cet accepteur est obtenue sous un traitement thermique de 30 minutes à 160°C (figure 5.4a). Son incorporation comme couche intermédiaire dans des cellules solaires "inverses" à base de P3HT :PC₆₁BM[113] ou de P3HT :ICBA[114] permet d’obtenir des rendements photovoltaïques élevés de 4,4% et 6,2% respectivement, qui correspond à une augmentation de 20% par rapport aux cellules de référence. Une amélioration de la stabilité à l’air du dispositif a également été observée (figure 5.4b).

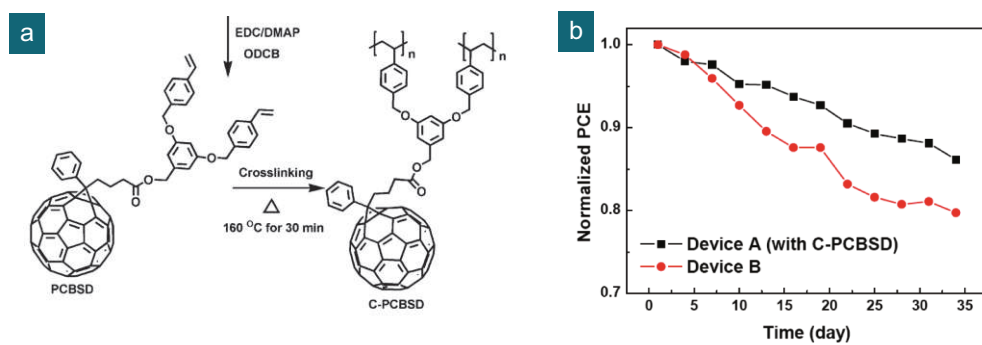


FIGURE 5.4 – (a) Mécanisme de réticulation du PCBSD. (b) Rendements photovoltaïques normalisés du dispositif A (ITO/ZnO/C-PCBSD/P3HT :PC₆₁BM (1 :1)/PEDOT-PSS/Ag) et du dispositif B (ITO/ZnO/P3HT :PC₆₁BM (1 :1)/PEDOT-PSS/Ag) en fonction du temps sous une atmosphère ambiante[113].

La capacité du PCBSD (figure 5.1) à réticuler a été exploitée pour obtenir une surface structurée en forme de nano-colonnes[128] (figure 5.5a). Cette couche intermédiaire placée entre une couche de ZnO et une couche photo-active à base de P3HT:ICBA permet d'obtenir un rendement photovoltaïque de 7,3%. Une amélioration de la stabilité à l'air et morphologique ont été observées (figure 5.5b).

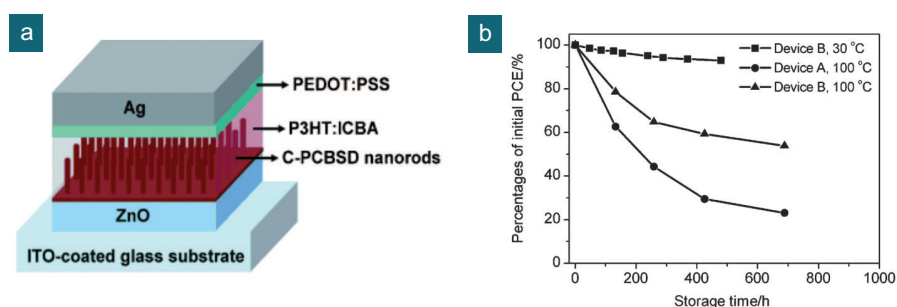


FIGURE 5.5 – (a) Représentation schématique d'un dispositif comportant une surface nano-structurée de PCBSD réticulés. (b) Profils de dégradation de dispositif non encapsulés stockés à 30°C sous atmosphère ambiante ou à 100°C dans une boîte à gants[128].

5.2 PCB-N₃

Sur la base des travaux réalisés dans le chapitre précédent, la synthèse d'un fullerene polymérisable porteur d'une fonction azoture (PCB-N₃) a été réalisée par le Dr. A. Diacon du laboratoire MOLTECH-Anjou[129]. La réaction du groupement azoture sur le C₆₀ est susceptible de se produire à une température supérieure de 50°C[130]. La synthèse du PCBM-N₃ a donc été réalisée à température ambiante (voir annexe). Sa structure est représentée sur la figure 5.6.

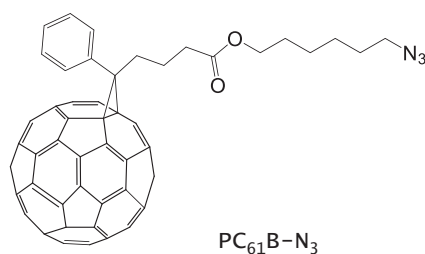


FIGURE 5.6 – Structure chimique du PC₆₁B-N₃[129].

5.3 Stabilisation de la couche photo-active

Le but recherché dans cette étude est d'obtenir une réaction des fonctions azotures sur les dérivés du fullerène pour empêcher sa micro-cristallisation dans la couche photo-active au cours d'un traitement thermique. Pour ce faire, le mélange P3HT : PC₆₁BM a été pris comme modèle. Le dépôt de la solution a été réalisée sur verre/TiO_X à température ambiante à partir du 1,2-dichlorobenzène. Après un traitement thermique de 7 jours à 150°C, nous constatons la présence de cristaux de PC₆₁BM en forme d'aiguilles (figure 5.7a). En comparaison, un mélange P3HT :PCB-N₃ montre un film homogène sans trace de cristaux de PC₆₁BM après le même traitement thermique (figure 5.7b). Ce résultat peut-être expliqué par le phénomène d'accroche des fullerènes par les fonctions azotures qui supprime la micro-séparation de phase des composés.

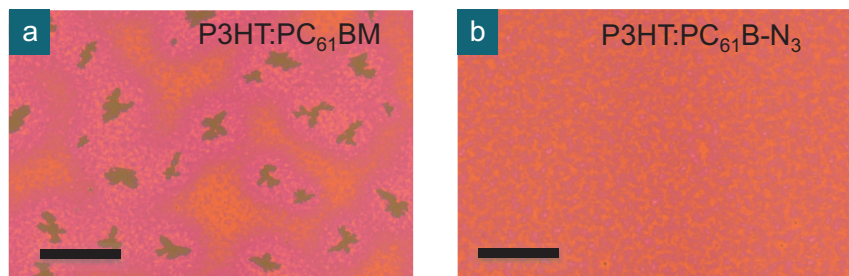


FIGURE 5.7 – Microscopie optique. Images de couches photo-actives à base de P3HT :PC₆₁BM et de P3HT :PC₆₁B-N₃ après 7 jours de traitement thermique à 150°C. Echelle : 100μm.

5.3.1 Incorporation dans les cellules solaires organiques

La fabrication de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM, P3HT :PC₆₁B-N₃ et P3HT :PC₆₁BM :PC₆₁B-N₃ a été réalisée sur base de la structure suivante : ITO/TiO_X (25 nm)/couche photo-active/MoO₃ (10nm)/Ag (60nm). L'optimisation de la morphologie a été obtenue par un séchage lent de la couche photo-active en atmosphère saturée de solvant (1,2-dichlorobenzène). Les performances photovoltaïques des dispositifs sont représentés sur la figure 5.8. En remplaçant le PC₆₁BM par le PC₆₁B-N₃, nous constatons une diminution importante des performances photovoltaïques des dispositifs après un traitement thermique de 24 heures à 150°C. En effet, dans le cas d'une utilisation de PC₆₁B-N₃ pur, la fonctionnalisation du fullerène en multi-adduits est importante (jusque plus de 6 fois par molécule de fullerène). Or il a été montré qu'une fonctionnalisation trop importante du fullerène réduit son caractère accepteur d'électrons par une diminution de leur affinité électronique. En conséquence, la mobilité des électrons dans les fullerènes multi-adduits est réduite en comparaison à celle du PC₆₁BM[131][132]. En conséquence, la collection de charges est diminuée et provoque une chute du courant de court-circuit.

Un compromis est alors obtenu en utilisant le $\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$ en tant qu'additif dans un mélange $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$. **Nous constatons qu'une concentration optimale de 20% volumique par rapport aux fullerènes permet d'augmenter sensiblement la stabilité thermique des cellules solaires sans en affecter les performances initiales.** Après 24 heures de traitement thermique à 150°C , le rendement énergétique de ces dispositifs est de 2,8% alors que les cellules de référence chutent brutalement de 3,6% à 1,4% au cours du même traitement.

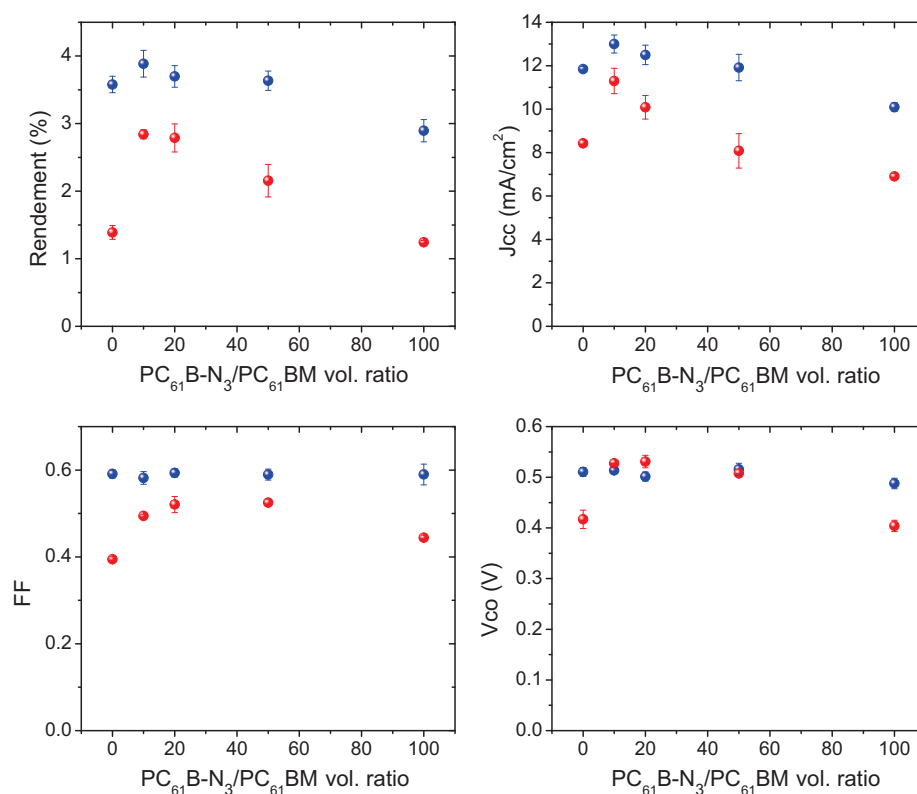


FIGURE 5.8 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT et $\text{PC}_{61}\text{BM}:\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$ à différents ratios avant traitement (points bleus) et après traitement thermique de 24 heures à 150°C (points rouges).

Sur la figure 5.8, nous pouvons voir qu'un pourcentage volumique de 10% et de 20% de $\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$ par rapport au PC_{61}BM permet d'obtenir une même stabilisation des performances photovoltaïques des dispositifs. Si nous observons les images obtenues par microscopie optique de ces mélanges après traitement thermique (figure 5.9), nous constatons quelques cristaux de PC_{61}BM localisés pour un ratio de 10% de $\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$. Un ratio de 20% vol. de $\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$ ajouté est donc nécessaire pour supprimer complètement la micro-cristallisation du PC_{61}BM .

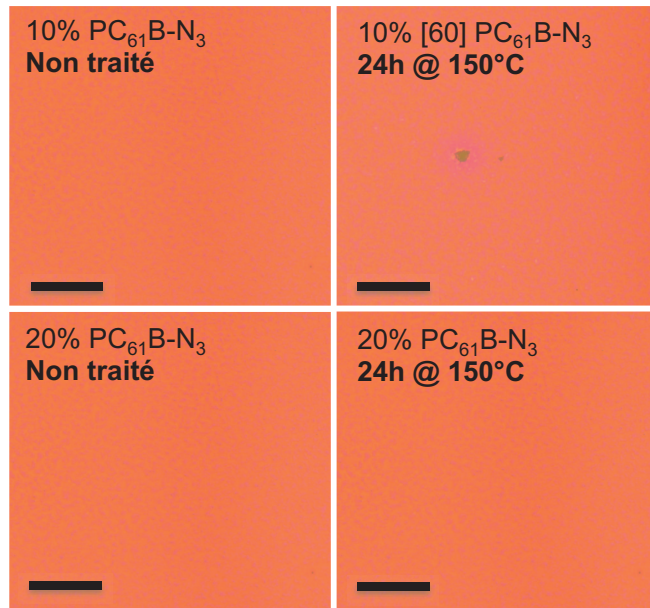


FIGURE 5.9 – Microscopie optique de couches photo-actives à base de P3HT :PC₆₁BM avec différents pourcentages de PC₆₁B-N₃ avant et après traitement thermique de 24 heures à 150°C. Echelle : 100μm.

Le séchage lent de la couche photo-active en atmosphère saturée de solvant (1,2-dichlorobenzène) permet d'obtenir une nano-séparation de phase optimale entre le polymère et le dérivé du fullerène. Nous observons sur les images 5.10a une organisation fibrillaire du P3HT nécessaire à une bonne dissociation et collection des charges. Cette organisation est également retrouvée en présence de PC₆₁B-N₃ (figures 5.10c). Après traitement thermique de 24 heures à 150°C, la morphologie initiale du film a évolué dans le cas d'un mélange P3HT :PC₆₁BM par la diffusion et micro-cristallisation du PC₆₁BM (figure 5.10b). En comparaison, **la polymérisation des molécules des fullerènes par les fonctions azotures du PC₆₁B-N₃ permet de stabiliser la nano-morphologie de la couche photo-active lors d'un même traitement thermique (figure 5.10d)**. Suite à ces résultats et dans le but d'étendre le processus de réticulation à plusieurs dérivés du fullerène (PC₆₁BM, PC₇₁BM), nous avons développé un additif réticulant porteur de fonctions azotures. Cet additif est ajouté en troisième composant dans la couche photo-active.

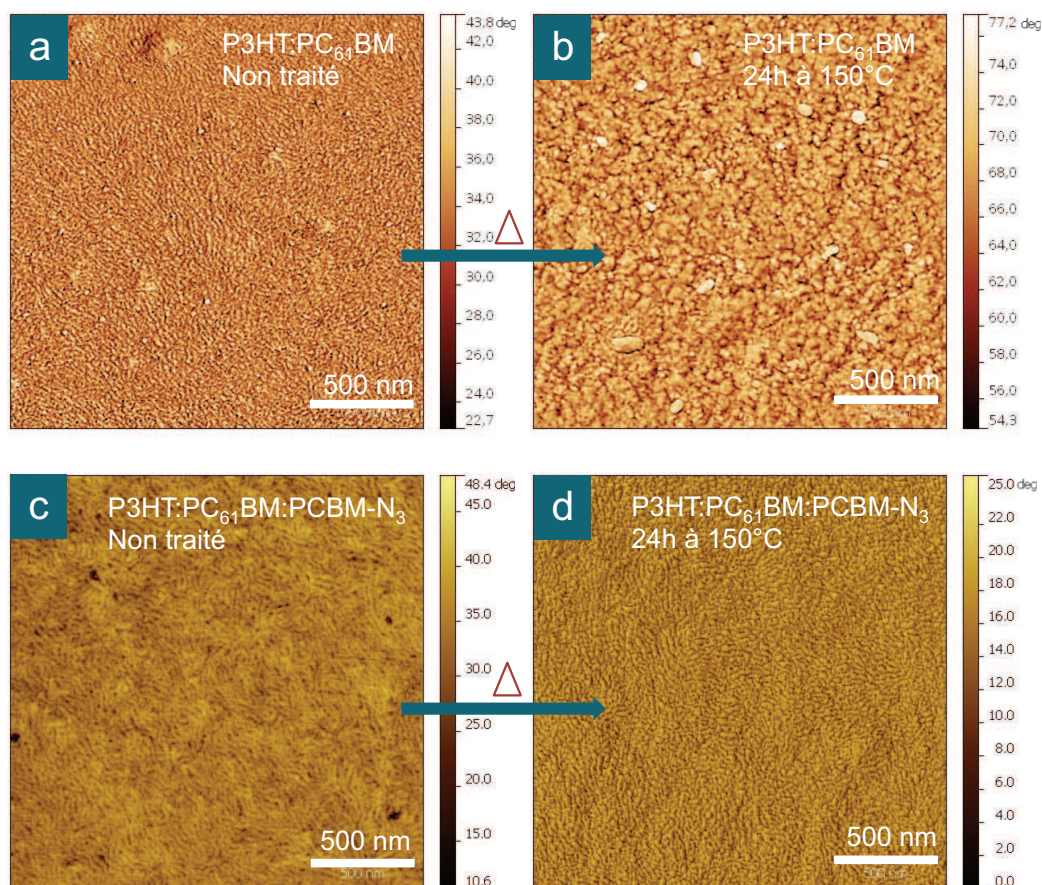


FIGURE 5.10 – Images AFM (phase) de films à base de P3HT :PC₆₁BM (a) non traité, (b) après 24 heures à 150°C et de films à base de P3HT :PC₆₁BM :PC₆₁B-N₃ (c) non traité, (d) après 24 heures à 150°C. Dimension des images : 2x2 μm^2 .

5.4 Additifs réticulants

5.4.1 Motivation

Les polymères de 3^{ème} génération ont une structure moléculaire constituée d'au moins un groupement donneur d'électrons et d'un ou plusieurs autres accepteurs d'électrons. Cet effet "push-pull" permet de baisser significativement la bande interdite du polymère. Depuis l'arrivée des polymères basés sur une unité carbazole (PCDTBT[79], PCPDTBT[70][71]), de nombreuses structures de polymères ont été publiées permettant d'atteindre des rendements photovoltaïques de l'ordre du 6-8%[69][19]. Plusieurs matériaux accepteur d'électrons ont également fait l'objet de nombreuses recherches[133] mais la famille des dérivés du fullerène reste à ce jour la

plus utilisée. Les avantages de l'utilisation des dérivés du fullerène dans les cellules solaires sont multiples. Leur géométrie permettant de former un réseau bi-continu avec un polymère conjugué de type p et leur haute mobilité d'électrons ($0.1 - 0.21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [134])² en font un candidat idéal dans la fabrication de cellules solaires organiques. Dans ce cadre, nous voyons l'importance de développer un troisième composant à ajouter à un mélange de type polymère : dérivés du fullerène dans le but de réticuler les dérivés du fullerènes.

5.4.2 Etat de l'art - additifs réticulants dans le photovoltaïque organique

Peu d'exemples sont présents dans la littérature à ce jour. En 2010, Ryu et al. ont incorporé une molécule à base d'acrylate et un photo-initiateur dans un mélange P3HT :PC₇₁BM [135]. Une légère augmentation du rendement photovoltaïque a été mesurée (de 3,09% à 3,43% avec 1% d'additif) mais aucune étude de stabilité n'a été mentionnée. Récemment, He et al. ont synthétisé la molécule OBOCO [119] (figure 5.11a). Cet additif a été utilisé dans un mélange P3HT :PC₆₁BM pour réticuler les fullerènes par une réaction de type Diels-Alder (figure 5.11a). Au cours d'un vieillissement thermique à 150°C, les cellules solaires comportant 5% d'OBOCO ont une décroissance moins prononcée des performances photovoltaïques des dispositifs en comparaison aux références (figure 5.11b).

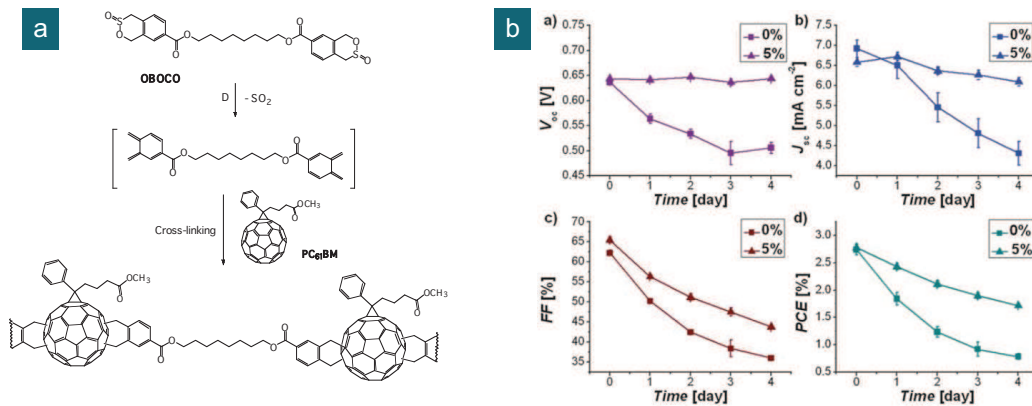


FIGURE 5.11 – (a) Structure chimique du OBOCO et schéma de réticulation. (b) Evolution des paramètres photovoltaïques des cellules solaires lors d'un traitement thermique continu à 150°C. Teneur en OBOCO : 0% (■) et 5% (▲) [119].

2. mobilité mesurée sur un film de PC₆₁BM pur dans un transistor organique

Depuis plusieurs années, le groupe de P.K.H. Ho développe des additifs réticulants fonctionnalisés de groupements azotures[136][97]. Dans la continuité de ces travaux, Png et al. ont publié la molécule s-FPA comportant deux fonctions azotures[96]. La photo-réticulation est activée sous une faible exposition aux ultraviolets et réagit essentiellement sur les chaînes latérales alkyles des polymères sans dégrader les propriétés des semi-conducteurs (figure 5.12). Les auteurs ont utilisé cette stratégie dans différents types de dispositifs organiques comme des diodes électroluminescentes, des transistors ou des cellules solaires organiques à base de OC₁C₁₀-PPV :PC₆₁BM. Dans ce dernier exemple, une structuration d'un film OC₁C₁₀-PPV réticulé a été réalisée pour permettre une infiltration ultérieure des molécules de PC₆₁BM dans la couche. L'utilisation de ce procédé a également été utilisé très récemment pour infiltrer des molécules de PC₆₁BM dans une couche de P3HT réticulé avec du s-FPA[98][99]. De hautes performances ont été mesurées dans ces deux dernières études. Néanmoins, aucun de ces exemples étudient la stabilité thermique d'une cellule solaire organique à base de polymère :dérivés du fullerène incorporant du s-FPA.

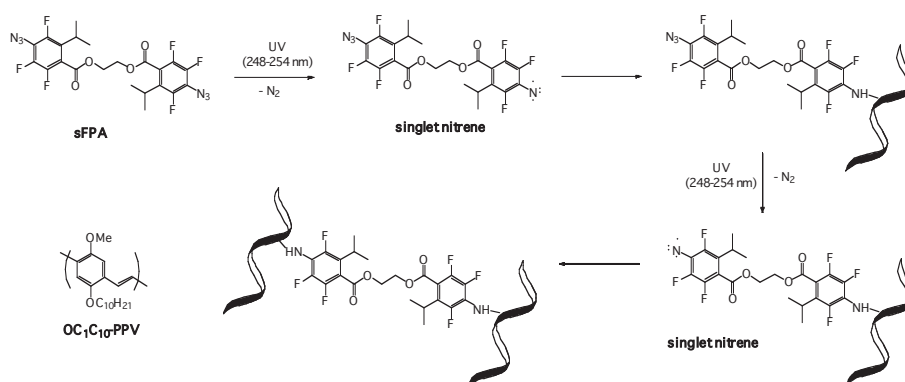


FIGURE 5.12 – Représentation graphique de la photo-réticulation des chaînes des polymères avec du s-FPA[96]

5.5 BABP

Sur la base des travaux réalisés sur le PC₆₁BM-N₃ et des publications de P.K.H. Ho et al.[96], nous avons développé une molécule réticulante comportant deux fonctions azotures : le 4,4'-bis(azidométhyl)-1,1'-biphényl (BABP) (figure 5.13). La synthèse de cette molécule est annexée à ce chapitre.

5.5.1 Réaction photo-chimique : Comparaison : BABP, s-FPA

La synthèse du s-FPA a été reproduite avec un haut taux de pureté (>98%) par le Dr. O. Dautel du laboratoire AM2N selon le protocole décrit par Png et al.[96]. Sa synthèse fastidieuse nécessite des matériaux de base coûteux et sa forte réactivité à

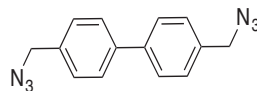


FIGURE 5.13 – Structure moléculaire du BABP[137][138].

l'exposition lumineuse ne me permet pas un usage aisé lors son utilisation. En effet, la molécule s-FPA a été optimisée pour obtenir une décomposition rapide de la fonction azoture en une molécule de diazote et un radical nitrène sous une faible irradiation UV (6W à $\lambda = 254\text{nm}$). Une étude comparative par spectroscopie infrarouge de la réactive des deux molécules aux ultraviolets est représentée sur la figure 5.14. Après seulement deux minutes d'exposition (6W, $\lambda = 254\text{nm}$), la bande vibrationnelle des N₃ du s-FPA à 2124 cm⁻¹ disparaît. Sous les même conditions d'irradiation, nous observons que la cinétique de décomposition de la fonction azoture est plus lente pour la molécule BABP. Contrairement au s-FPA, le BABP est à l'état solide à température ambiante (poudre), ce qui facilite sa manipulation. De plus, le BABP se dissout dans la plupart des solvants organiques (chlorobenzène, 1,2-chlorobenzène, toluène) et peut-être stocké plusieurs mois à condition ambiante sans dégradation.

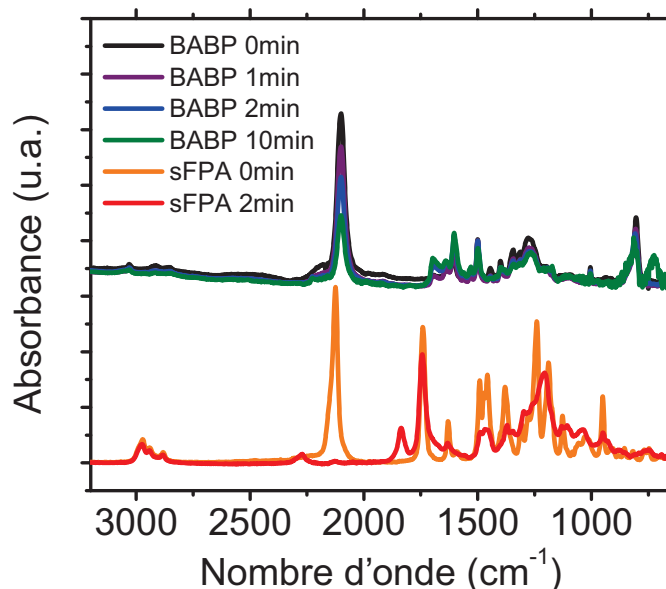


FIGURE 5.14 – Spectroscopie infrarouge. Evolution de la bande vibrationnelle de la fonction azoture du BABP et du s-FPA en fonction de la durée d'exposition aux ultraviolets (254nm) à une puissance de 6W.

5.6 Réticulation sélective contrôlée

La figure 5.15 schématise les différentes voies de réactions possibles de la molécule BABP en fonction du stimulus appliqué (figure 5.15). Sous une irradiation aux ultraviolets ($\lambda = 254 \text{ nm}$), la fonction azoture se décompose en une molécule de diazote et une fonction nitrène très réactive (voie de réaction 1). Les radicaux nitrènes vont alors réagir de manière aléatoire sur toutes les simples et doubles liaisons des semi-conducteurs composant la couche photo-active. En privilégiant la voie thermique (voie de réaction 2), un contrôle de la température d'activation ($\Delta_1 < 180^\circ\text{C}$) permet de faire réagir les molécules de BABP sélectivement sur les dérivés du fullerènes par une cyclo-addition 1,3 di-polaire pour donner des triazolino(4',5' :1,2) fullerènes. Un traitement thermique à température élevée ($\Delta_2 > 180^\circ\text{C}$) libère éventuellement une molécule de diazote et crée une ouverture du [5,6] azafulleroid et/ou une fermeture des régio-isomères [6,6] aziridino fullerènes[139].

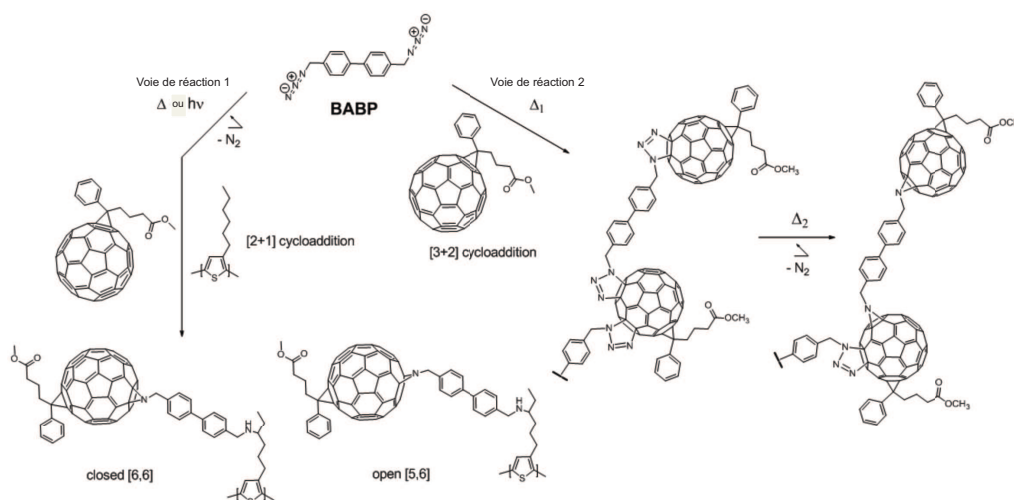


FIGURE 5.15 – Schéma représentatif des différentes voies de réaction du BABP sur les molécules de PC₆₁BM[137].

5.7 Stabilité du BABP

La température critique à partir de laquelle la décomposition des fonctions azotures BABP est initiée a été déterminée par une analyse thermogravimétrique et une calorimétrie différentielle à balayage du BABP (figure 5.16). L'analyse thermogravimétrique du BABP a été réalisée sous atmosphère inerte (azote) avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous observons qu'au delà de 160°C , la température de stabilité thermique du BABP est atteinte. Comme nous le verrons à la section 5.8.2, cette température est la limite au dessus de laquelle la décomposition des fonctions azotures est armocée. Egalement, la calorimétrie différentielle à balayage du BABP

(figure 5.16b) indique une absence de pics de recristallisation de la molécule lors d'un cycle de chauffe supérieur à 160°C. En dessous de cette température, les transformations thermodynamiques sont réversibles. C'est donc la température maximale que nous appliquerons aux couches photo-actives à base de BABP au cours d'un traitement thermique pour éviter une décomposition des fonctions azotures.

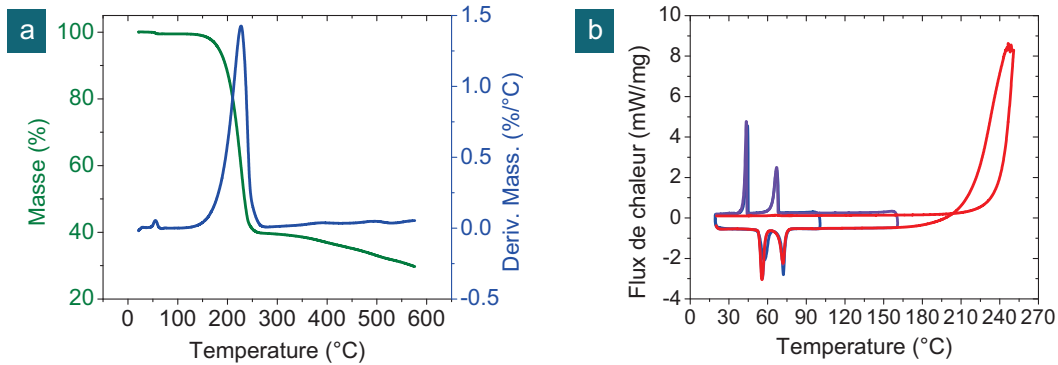


FIGURE 5.16 – (a) Analyse thermogravimétrique et (b) Calorimétrie différentielle à balayage du BABP

5.8 Réaction sélective du BABP sur les molécules de PC₆₁BM

Plusieurs techniques de caractérisation ont été réalisées pour prouver la réaction sélective des molécules BABP sur le PC₆₁BM : une calorimétrie différentielle à balayage, un suivi infrarouge de la bande vibrationnelle de la fonction azoture avant et après traitement thermique et une mesure de la dureté de films P3HT :PC₆₁BM réticulés ou non ont été réalisés par nano-indentation.

5.8.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La figure 5.17 représente les mesures de calorimétrie différentielle à balayage réalisées sur différents mélanges :

- BABP :P3HT (1 :1) (courbe verte)
- BABP :PC₆₁BM (1 :1) (courbe bleue)
- P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :1) (courbe rouge)

Nous constatons que dans le cas d'un mélange P3HT : BABP, les cycles de température consécutifs sont identiques. Il n'y a donc pas de réaction entre le BABP et le P3HT. En présence de PC₆₁BM, les transformations thermodynamiques ne sont plus réversibles et nous pouvons constater une réaction initiée à 72°C (agrandis-

sement, figure 5.17). Le même comportement est observé lors de l'ajout de P3HT dans le mélange BABP :PC₆₁BM. **Nous pouvons donc conclure que le BABP réagit exclusivement avec le PC₆₁BM à basse température.**

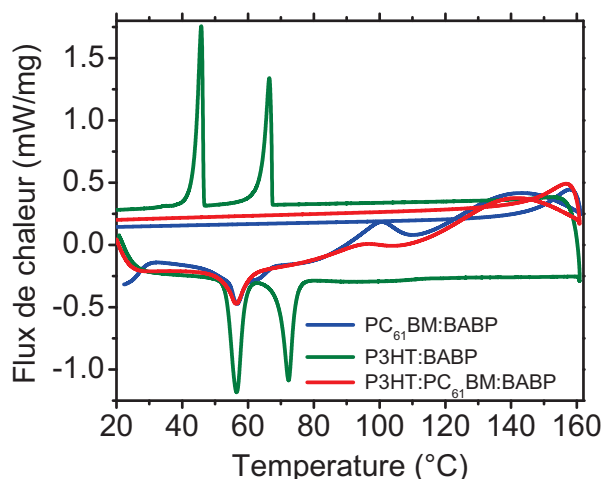


FIGURE 5.17 – Calorimétrie différentielle à balayage de différents mélanges : BABP :P3HT (1 :1), BABP :PC₆₁BM (1 :1) et P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :1).

5.8.2 Spectroscopie infrarouge

La figure 5.18 représente une étude comparative de spectres infrarouges réalisés sur des films à base de P3HT, PC₆₁BM et BABP avant et après traitement thermique de 10 minutes à 150°C. La composition des films étudiés est la suivante :

- P3HT :BABP (1 :1 en poids)
- PC₆₁BM :BABP (0.5 :1 en poids)
- P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :0.5 en poids)

Nous observons que dans le cas d'un mélange P3HT :BABP, les bandes vibrationnelles des fonctions azotures du BABP (2090 cm⁻¹) disparaissent après traitement thermique sans formation de nouvelles bandes dans le spectre infrarouge du film. En effet, l'absence de réaction entre le BABP et le P3HT provoque une migration des molécules hors de la zone d'analyse. Dans un mélange PC₆₁BM :BABP, le traitement thermique provoque une diminution des bandes vibrationnelles de la cage C₆₀ du PC₆₁BM (526 cm⁻¹) et de la fonction azoture. Cette diminution est attribuée à la formation de fullerènes multi-adduits lors de la réaction de la molécule BABP sur le PC₆₁BM. La même observation est constatée dans le cas d'un mélange P3HT :PC₆₁BM :BABP. La diminution de la bande vibrationnelle de la cage de C₆₀ est dans ce cas moins importante due à la faible quantité de BABP incorporé.

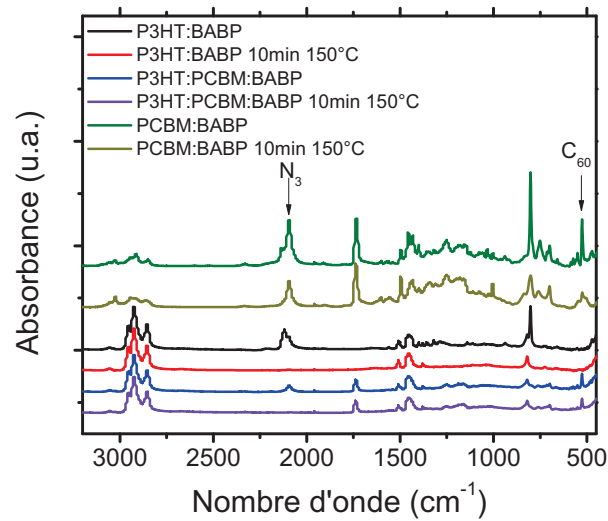


FIGURE 5.18 – Spectroscopie infrarouge. Spectres de films à base de BABP :P3HT (1 :1), BABP :PC₆₁BM (0.5 :1) et P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :0.1) réalisés avant et après traitement thermique de 10 minutes à 150°C.

5.8.3 Nano-indentation

En parallèle à l'étude en spectroscopie infrarouge, une mesure de la dureté des films par nano-indentation a été réalisée par A. Tournebize de Clermont-Ferrand sur les mêmes compositions de mélange (section 5.8.2). Le tableau 5.19 reprend les valeurs mesurées des différents films avant et après traitement thermique à 150°C pendant 10 minutes. Nous observons que l'ajout de BABP dans le P3HT plastifie le polymère et réduit sa dureté de 30MPa à 6MPa. Après traitement thermique, cette valeur augmente à 20MPa. La dureté d'un film de PC₆₁BM avec et sans BABP est équivalente. Cette valeur augmente d'un facteur 5 suite à la réaction du BABP sur le PC₆₁BM lors du traitement thermique. Une augmentation de la dureté du film est également observée lors de la réaction du BABP sur le PC₆₁BM en présence de P3HT.

| | P3HT (MPa) | PC ₆₁ BM (MPa) | P3HT:PC ₆₁ BM (MPa) |
|-------------------------|------------|---------------------------|--------------------------------|
| sans BABP | 30±3 | 110±10 | 60±10 |
| avec BABP | 6±1 | 110±20 | 50±20 |
| avec BABP, 150°C 10 min | 20±5 | 520±100 | 90±10 |

FIGURE 5.19 – Nano-indentation. Mesure de la dureté de films à base de BABP :P3HT (1 :1 en poids), BABP :PC₆₁BM (0.5 :1 en poids) et P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :0.1 en poids) avant et après traitement thermique de 10 minutes à 150°C.

5.8.4 Test de solubilité

Ces derniers résultats nous permettent de conclure que les molécules de BABP réagissent à partir de 72°C de manière sélective sur la cage fullerène des molécules de PC₆₁BM. Un test de solubilité de films à base de P3HT :PC₆₁BM :BABP a été réalisé avec un solvant spécifique aux fullerènes (acétate d'éthyle) pour évaluer le taux d'insolubilité des molécules de PC₆₁BM réticulées par le BABP. La figure 5.20a représente les spectres d'absorptions des films avant et après rinçage en fonction de la température appliquée sur les échantillons pendant 10 minutes. Le taux d'insolubilité des molécules de PC₆₁BM, calculé de la différence d'absorption à 332 nm avant et après rinçage, est reporté sur la figure 5.20b. Nous constatons qu'au delà de 80°C, le nombre de molécules de PC₆₁BM insolubles est constant pour une valeur moyenne d'environ 15%. En conclusion, la réaction d'accrochage des molécules de PC₆₁BM par le BABP est bien prouvée pour une température supérieure à 80°C. Une augmentation de la température de réaction ne permet pas d'augmenter la quantité de fullerènes réticulés.

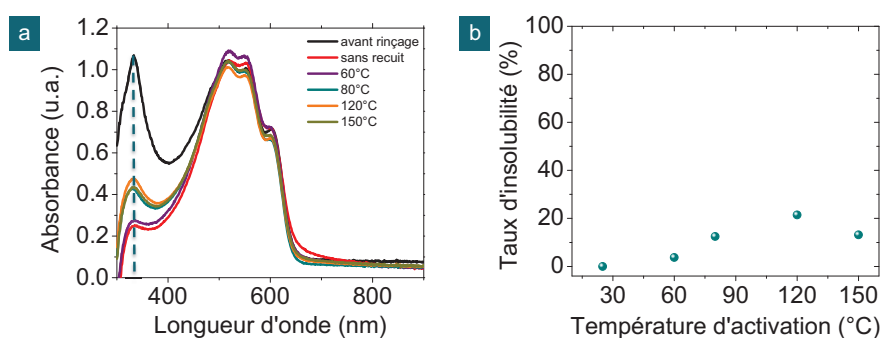


FIGURE 5.20 – (a) Spectres d'absorption UV-visible de films P3HT :PC₆₁BM :BABP (1 :1 :0.05 en poids) avant et après test de solubilité en fonction de la température appliquée pendant 10 minutes. (b) Taux d'insolubilité des molécules de PC₆₁BM réticulées en fonction de la température d'activation de la réticulation.

5.8.5 Incorporation du BABP dans des cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM

Différentes concentrations de BABP ont été ajoutées dans un mélange de P3HT : PC₆₁BM pour étudier leur effet sur les performances photovoltaïques initiales des cellules solaires. Nous avons montré dans les sections précédentes que le BABP réagit sélectivement sur les molécules de PC₆₁BM lors d'un traitement thermique modéré. Le BABP a donc été ajouté dans une solution de P3HT :PC₆₁BM à **température ambiante** après dissolution des matériaux pour éviter toute réaction du BABP sur le PC₆₁BM en solution. L'optimisation de la morphologie de la couche photo-active est obtenue lors d'un séchage lent du solvant en atmosphère saturée (chapitre I). Ce protocole expérimental permet d'étudier les effets de l'ajout du BABP sur les performances photovoltaïques sans réticulation activée (sans traitement thermique). Nous constatons sur la figure 5.21 que les performances initiales des cellules solaires restent inchangées pour un ratio BABP : PC₆₁BM en poids inférieur à 1 :2. Les molécules de BABP ne participent pas à la photo-génération et à la collection des charges. Une concentration trop élevée de BABP (ratio en poids > 1 :2) provoque donc une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme. Nous avons ensuite étudié la stabilité thermique des dispositifs en fonction de la concentration de BABP au cours d'un vieillissement thermique de 24 heures à 150°C selon le protocole établi au chapitre I. Les rendements des cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM chutent de 3,5% à 0,3% après vieillissement. L'ajout d'une quantité optimale de BABP (5% en poids par rapport au PC₆₁BM) permet de stabiliser les performances des dispositifs à 2,7% avec un rendement initial de 3,4% après le même traitement thermique. En augmentant la quantité de molécules de BABP incorporées, nous augmentons la probabilité de réaction de plusieurs molécules de BABP sur une même molécule de PC₆₁BM. Or, comme discuté dans la section 5.3.1, il a été montré que la mobilité des électrons dans les fullerènes multi-adduits est plus faible que d'un PC₆₁BM mono-adduit[131, 132].

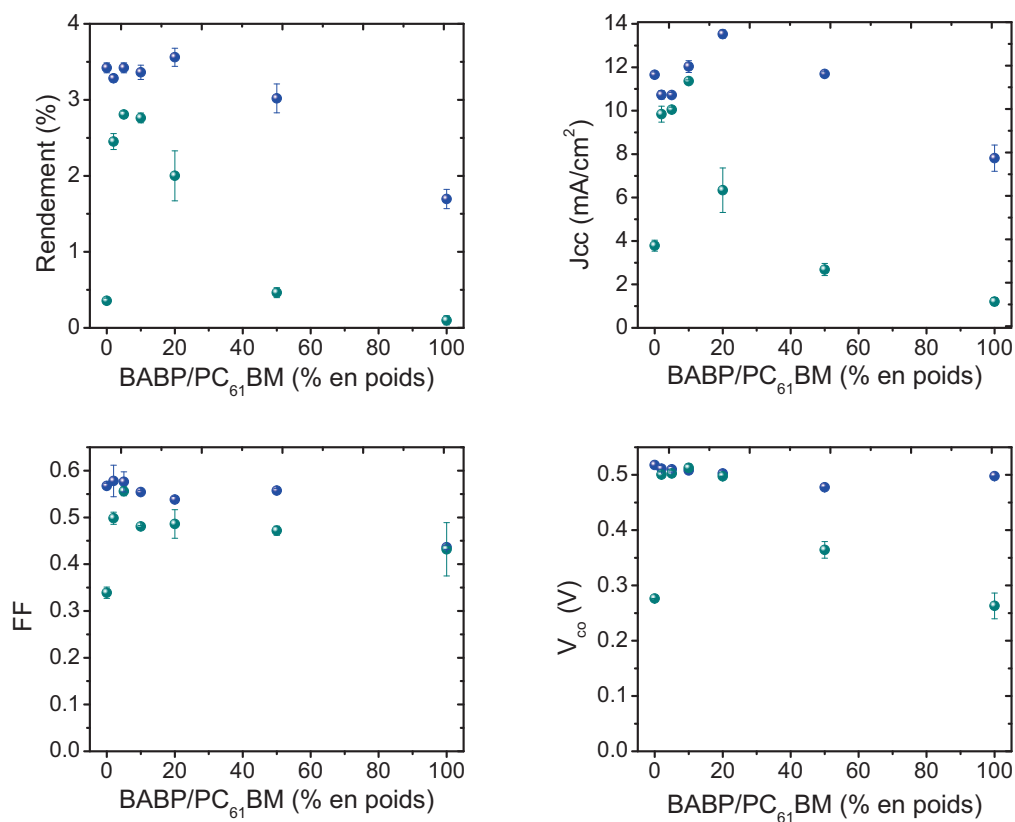


FIGURE 5.21 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM en fonction de la concentration molaire de BABP ajouté avant et après traitement thermique de 24 heures à 150°C.

5.8.6 Stabilisation de la morphologie de la couche photo-active

Au cours d'un traitement thermique à 150°C, les molécules de PC₆₁BM diffusent au sein de la couche et forment des cristaux de taille microscopique. Nous observons sur la figure 5.22b des cristaux de la taille d'une centaine de micromètres après seulement 5 heures de recuit. Nous pouvons constater sur cette image le contraste de couleurs autour des cristaux correspondant aux zones de déplétion (appauvries en PC₆₁BM). En prolongeant ce traitement thermique pendant 24 heures, une séparation de phase complète est observée (figure 5.22c). La nano-morphologie initiale du film évolue donc vers une configuration thermodynamique plus stable dans laquelle le nombre d'interface donneur/accepteur est réduit (figure 5.22f). Les spectres d'absorption UV-visible montre également l'instabilité thermique de la morphologie du film. La contribution des fullerènes à 340 nm diminue à cause de l'atténuation du rayonnement électromagnétique dans les cristaux de PC₆₁BM dont les hauteurs

atteignent plusieurs micromètres au cours du traitement thermique (figure 5.22i). Lorsque nous ajoutons une quantité optimale de BABP dans la couche photo-active (5% en poids par rapport au PC₆₁BM), la réticulation des molécules de PC₆₁BM par le BABP empêche la croissance de micro-cristaux de PC₆₁BM dans la couche photo-active après 122 heures de traitement thermique à 150°C. La nano-morphologie initiale du film est stabilisée et nous observons par AFM la présence de fibrilles de P3HT après vieillissement (figure 5.22h). Le spectre d'absorption sur la figure 5.22 montre une contribution similaire du PC₆₁BM avant et après traitement thermique (figure 5.22j).

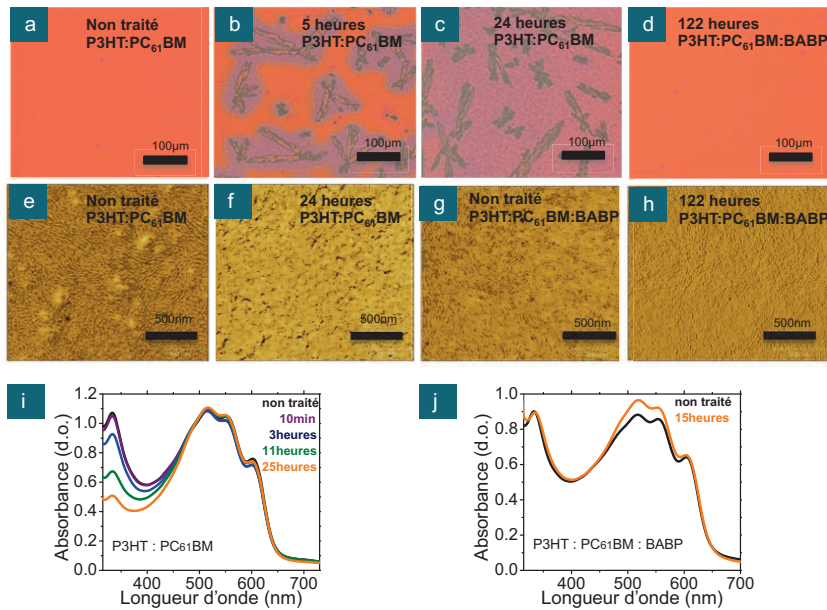


FIGURE 5.22 – (a-c) Croissance de cristaux de PC₆₁BM dans une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM à 150°C. (d) Morphologie stabilité en présence de BABP (19,2% mol.). Images AFM (phase) avant et après traitement thermique de films P3HT :PC₆₁BM seuls et avec BABP. (i-j) Evolution des spectres d'absorption UV-Visible en fonction du temps de recuit à 150°C de couches photo-actives à base de P3HT :PC₆₁BM avec et sans BABP.

5.8.7 Vieillissement thermique à basse température

Au cours d'un vieillissement accéléré à 150°C, la séparation de phase microscopique entre le P3HT et le PC₆₁BM apparaît dans les premières heures de traitement. Nous avons vu que la réticulation des molécules de PC₆₁BM par le BABP empêche la micro-cristallisation du PC₆₁BM. En conséquence, les rendements photovoltaïques des dispositifs à base de BABP sont stabilisés dans le temps au cours d'un traitement thermique à 150°C (selon le protocole établi au chapitre I)(figure 5.23a). Cette étude a également été réalisée lors d'un vieillissement prolongé à 85°C. Cette

température a été choisie en accord avec un consensus international sur l'étude de la stabilité des cellules solaires organiques et représente la température maximale des cellules solaires en condition d'utilisation[77]. L'objectif recherché ici est de montrer que la séparation de phase existe réellement à une température de fonctionnement des cellules solaires de façon à statuer que les traitements thermiques à 150°C accélèrent cette séparation de phase. En effet, nous observons sur la figure 5.23c qu'après seulement deux semaines de traitement thermique continu à 85°C, une grande densité de cristaux de PC₆₁BM sont présents sur toute la surface du film. Cette micro-séparation de phase provoque une chute des performances des cellules solaires. Après 4 mois de traitement thermique, les rendements photovoltaïques atteignent la moitié de leurs valeurs initiales (figure 5.23b). Lorsque nous ajoutons une quantité optimale de BABP (5% en poids), la réticulation des molécules de PC₆₁BM par le BABP empêche la micro-cristallisation du PC₆₁BM à la surface du film après 6 mois de traitement continu à 85°C (figure 5.23d) et permet de stabiliser les performances photovoltaïques des cellules solaires au cours du traitement thermique (figure 5.23b).

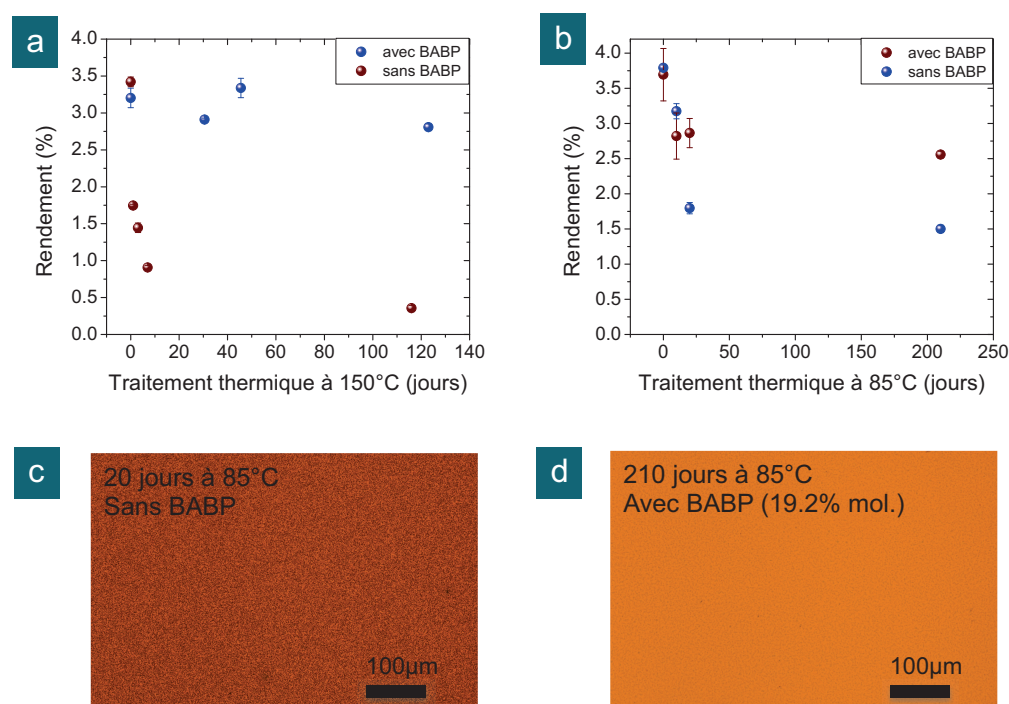


FIGURE 5.23 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM avec (19,2% mol.) et sans BABP au cours d'un traitement thermique continu à (a) 150°C et (b) 85°C. Microscopie optique : Images de films à base de P3HT :PC₆₁BM (c) sans BABP (d) avec BABP (19,2% molaire) après 6 mois de traitement continu à 85°C.

5.9 Extension à d'autres systèmes donneur - accepteur

Suite à ces résultats, une collaboration avec le Prof. A. Facchetti a été démarrée pour permettre de valider cette approche sur des polymères à faible bande interdite. Ces recherches ont été effectuées au cours d'une collaboration effectuée chez Polyera en automne 2012 sur deux polymères proches de l'état de l'art (PEB-1, PEB-2) dont les structures moléculaires ne sont pas divulguables dans le cadre de cette thèse.

5.9.1 PEB-1

5.9.1.1 Stabilisation de la couche photo-active

La première étude consiste à étudier la stabilité thermique de la couche photo-active de films à base de PEB-1 :PC₆₁BM. Après un traitement thermique de 20 minutes à 120°C, une grande densité de cristaux de PC₆₁BM est observée sur toute la surface du film (figure 5.24a). La réticulation des molécules de PC₆₁BM permet de stopper cette micro-aggrégation pour une concentration minimale ajoutée de 2% en poids par rapport au PC₆₁BM (figure 5.24b).

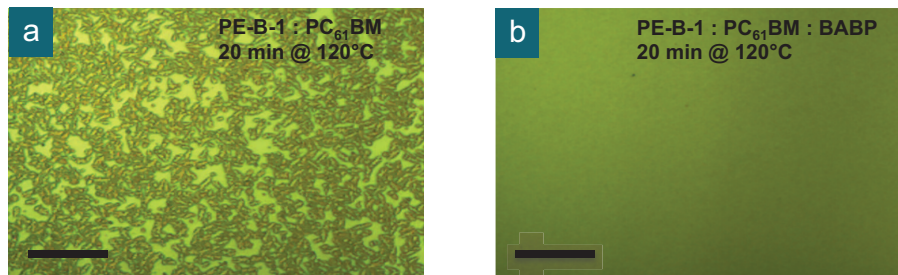


FIGURE 5.24 – Microscopie optique. Images de films PEB-1 :PC₆₁BM (1 :2 en poids) après un traitement thermique de 20 minutes à 120°C (a) sans et (b) avec BABP. Echelle : 100 μ m.

5.9.2 Incorporation dans des cellules solaires

L'utilisation du BABP implique un dépôt à température ambiante de la couche photo-active pour ne pas réticuler les dérivés du fullerène en solution. De plus, les procédés d'optimisation des cellules solaires à base de PEB-1, que nous avons développés chez Polyera, nécessitent un traitement thermique de la couche photo-active. Nous avons vu dans la section 5.8 qu'au-dessus de 80°C, le BABP réticule sélectivement sur les dérivés du fullerène. La première étape a donc été d'optimiser le procédé de dépôt de la couche photo-active à température ambiante pour permettre d'étudier l'effet du BABP sur les performances photovoltaïques avant et après réticulation. Différentes architectures de cellules solaires ont également été étudiées (annexes). L'utilisation d'un système co-solvants (CHCl₃ :DCB) pour la préparation d'une solution de PEB-1 :PC₆₁BM permet d'atteindre un rendement photo-

voltaïque de 6% avec la structure suivante : ITO/MoO₃ (8nm)/ PEB-1 :PC₆₁BM (240nm)/LiF (0.6nm)/Al (100nm). Une concentration de 5% en poids de BABP par rapport au PC₆₁BM est optimale pour stabiliser une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM. Nous avons repris dans un premier temps ce pourcentage dans le cas d'un mélange PEB-1 :PC₆₁BM (1 :2 en poids). L'évolution des performances photovoltaïques de cellules solaires à base de ce mélange avec ou sans BABP est représentée sur la figure 5.25. Nous observons que **l'ajout de BABP n'influence pas les performances initiales des cellules solaires et permet d'augmenter la stabilité thermique des dispositifs (2,6%) en comparaison à la référence (0,4%)**. Néanmoins, nous observons une diminution importante du courant de court-circuit dans les premières minutes du traitement thermique. Le système PEB-1 :PC₆₁BM est cristallin et très sensible à la température. Afin de déterminer l'effet de l'activation de la réticulation des molécules de PC₆₁BM sur le courant de court-circuit des dispositifs, nous avons par la suite déterminé la température minimale à laquelle la réaction du BABP sur le PC₆₁BM est activée.

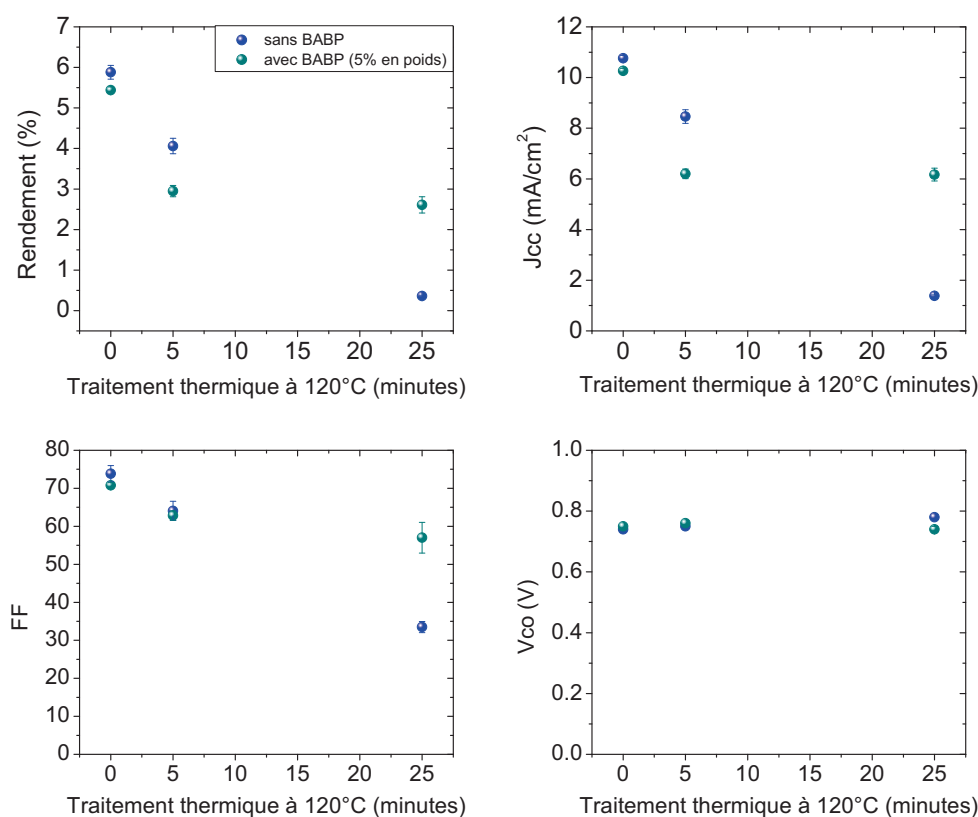


FIGURE 5.25 – Performances photovoltaïques de cellules solaires à base de PEB-1 :PC₆₁BM seuls et avec BABP au cours d'un traitement thermique à 120°C.

5.9.3 Température minimale de réticulation

La température minimale d'activation de la réticulation a été déterminée par un test de solubilité. Le solvant utilisé est spécifique aux molécules de PC₆₁BM et ne dissout pas le polymère (acétate d'éthyle). Les figures 5.26a-b représentent les spectres d'absorption d'un mélange PEB-1 :PC₆₁BM :BABP avant et après rinçage à l'acétate d'éthyle en fonction de la température appliquée. Nous constatons sur la figure 5.26b que la contribution des molécules de PC₆₁BM après test augmente en fonction de la température du traitement thermique de la couche. Le taux de molécules de PC₆₁BM insolubles, calculé par la différence d'absorption à 332 nm avant et après rinçage, est reporté sur la figure 5.26c. En comparaison, la même étude a été réalisée sur un mélange P3HT :PC₆₁BM :BABP. Nous observons que contrairement au cas du P3HT :PC₆₁BM, la fraction de fullerènes insolubles augmente en fonction de la température d'activation. Nous suggérons que cet effet est dû à une plus grande mobilité des chaînes du polymère PEB-1 à température élevée. Les molécules de BABP peuvent alors plus facilement diffuser dans la matrice du polymère pour réticuler sur un plus grand nombre de molécules de PC₆₁BM. Ces derniers tests ont été effectués après un traitement thermique de 10 minutes. A une température de 80°C, un recuit d'une minute permet d'obtenir le même taux d'insolubilité de PC₆₁BM que celui obtenu après 10 minutes de traitement thermique (figure 5.26c). Nous avons donc choisi par la suite un traitement thermique d'une minute à 80°C pour étudier l'effet de l'activation de la réticulation sur les performances photovoltaïques des cellules solaires.

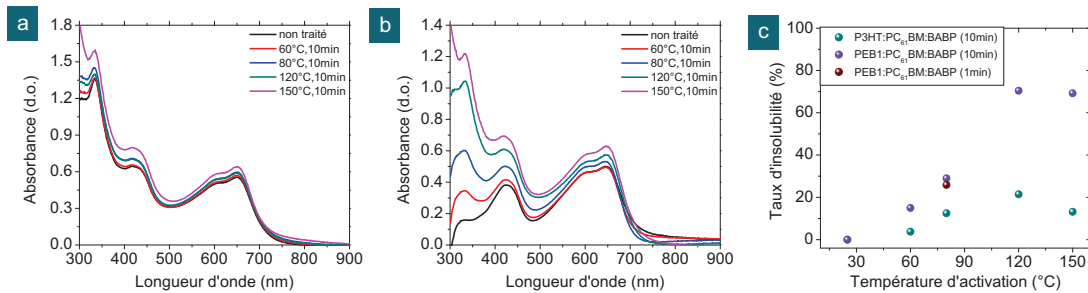


FIGURE 5.26 – Spectres d'absorption UV-Visibles d'un film de PEB-1 :PC₆₁BM :BABP recuit à différentes températures pendant 10 minutes (a) avant et (b) après rinçage à l'acétate d'éthyle (c) Taux d'insolubilité des molécules de PC₆₁BM après rinçage de films à base de PEB-1 :PC₆₁BM ou de P3HT :PC₆₁BM.

5.9.4 Influence de la réticulation sur les performances photovoltaïques

Nous observons sur la figure 5.27 qu'un traitement thermique d'une minute à 80°C n'influence pas les performances photovoltaïques de cellules solaires à base de PEB-1 :PC₆₁BM. Au cours du même traitement, la réaction du BABP sur les molécules de PC₆₁BM provoque une chute du courant de court-circuit. Si nous prolongeons le vieillissement thermique pendant une heure à 120°C (selon le protocole établi au chapitre I), les rendements des dispositifs à base de BABP sont stabilisés comparés aux références. Néanmoins une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme est observée. Au cours de cette collaboration, des études complémentaires n'ont pu être effectuées pour déterminer l'origine de cette dégradation. Nos recherches se sont alors orientées sur un autre polymère à faible bande interdite, le PEB-2.

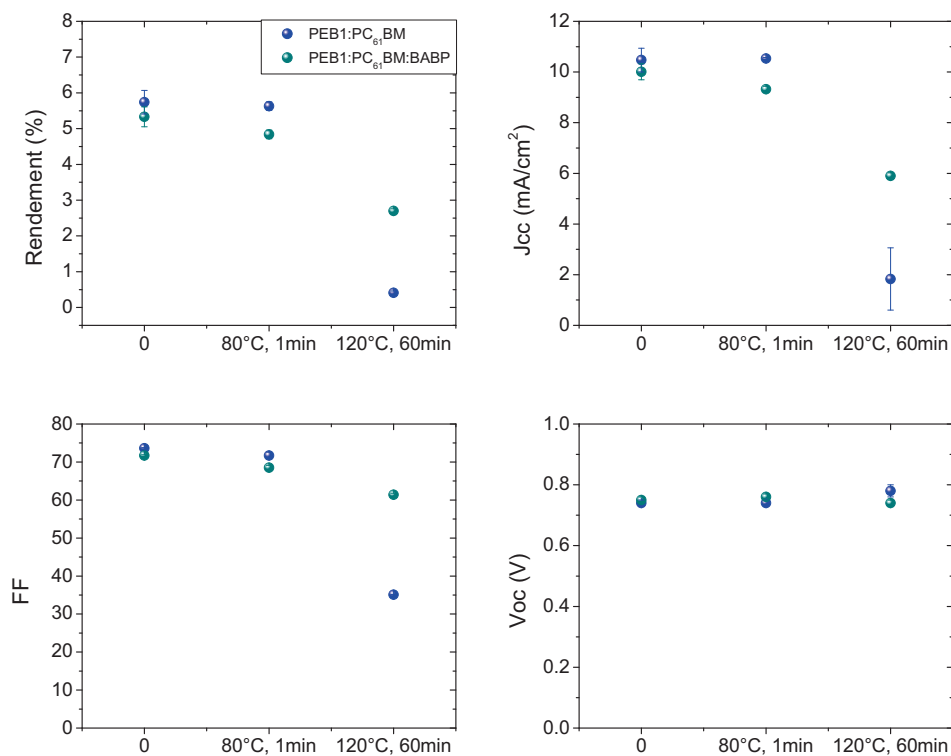


FIGURE 5.27 – Performances photovoltaïques de dispositifs à base de PEB-1 :PC₆₁BM :BABP initiales, après activation de la réticulation à 80°C pendant 1 minute et au cours d'un traitement thermique d'une heure à 120°C..

5.10 PEB-2

5.10.1 Stabilité morphologique

La micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM dans une matrice de PEB-2 apparaît après un traitement thermique de 20 minutes à 120°C (figure 5.28a). Une morphologie stabilisée est obtenue par l'ajout d'une concentration minimale de 2% en poids par rapport au PC₆₁BM dans la couche photo-active (figure 5.28b). Ces images ont été obtenues par microscopie à fluorescence afin d'obtenir un meilleur contraste des cristaux de PC₆₁BM.

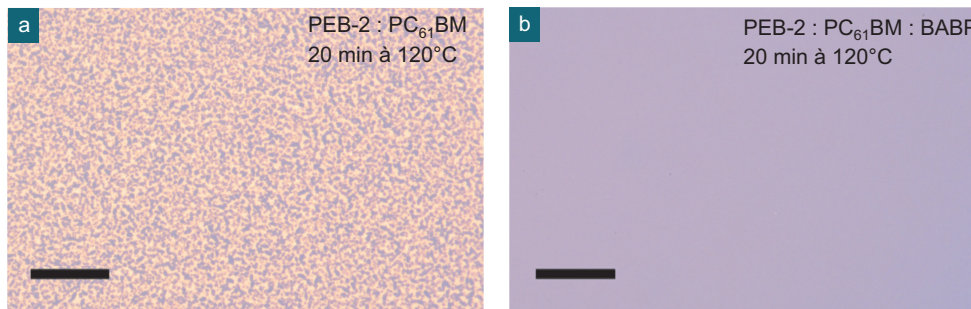


FIGURE 5.28 – Microscopie à fluorescence. Images de couches photo-actives à base de PEB-2 :PC₆₁BM (1 :2) (a) seuls et (b) avec BABP (7,7% mol. par rapport au PC₆₁BM) après un traitement thermique de 20 minutes à 120°C. Echelle : 25µm.

5.10.2 Variation de la concentration en BABP

Dans la suite de cette étude, nous avons incorporé différentes concentrations de BABP dans une couche photo-active à base de PEB2 :PC₆₁BM. La structure des cellules solaires obtenues en structure inverse est la suivante : ITO/ZnO (30nm)/PEB2-PC₆₁BM (250 nm) (1 :2 en poids)/V₂O₅ (8 nm)/Al (100nm). La figure 5.29 représente les performances photovoltaïques de cellules avec ou sans BABP. Nous constatons que l'ajout de différentes concentrations de BABP influence très peu les performances photovoltaïques initiales. Selon le protocole établi au chapitre I, un traitement thermique de 1 minute à 80°C a été appliqué pour activer la réticulation du BABP sur les molécules de PC₆₁BM. Nous constatons que les performances photovoltaïques restent inchangées indépendamment de la quantité de BABP incorporée après activation. Un traitement thermique de 20 minutes à 120°C provoque une chute des performances des cellules solaires sans BABP de 6% à 0,8%. Néanmoins, nous constatons que l'incorporation d'une faible quantité de BABP permet de stabiliser les rendements photovoltaïques des dispositifs. Cette stabilisation du rendement photovoltaïque résulte d'une balance entre l'augmentation du facteur de forme et la diminution du courant de court-circuit après vieillissement thermique.

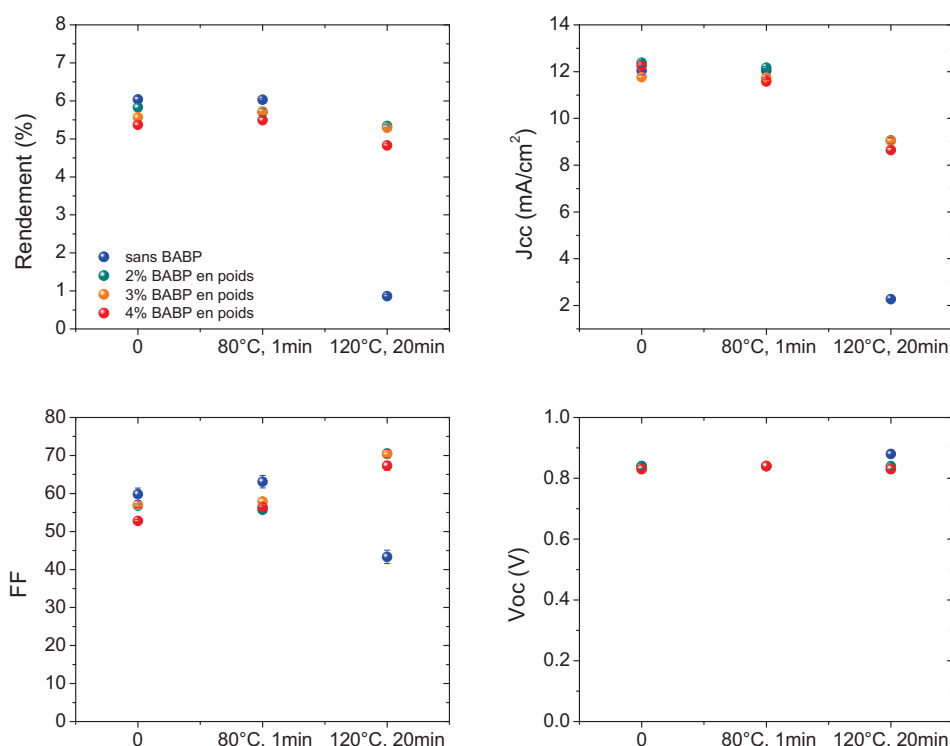


FIGURE 5.29 – Performances photovoltaïques de cellules solaires comportant différents ratios de BABP avant et après traitement thermique d’une minute à 80°C et après vieillissement thermique de 20 minutes à 120°C.

5.10.3 Performances photovoltaïques au cours d’un traitement thermique prolongé

Nous avons vu qu’après un traitement thermique de 120°C pendant 20 minutes, les performances de cellules solaires sans BABP diminuent de 6% à 0,8%. Dans les mêmes conditions, les dispositifs comportant une concentration optimale de 2% en poids de BABP par rapport au PC₆₁BM ont un rendement stabilisé à leur valeur initiale. Néanmoins, nous constatons sur la figure 5.30 que l’augmentation du facteur de forme intervient dans les premières minutes du traitement et revient à sa valeur initiale après 65 heures à 120°C. En conséquence, la chute du courant de court-circuit n’est plus contre-balançée. Les performances des cellules solaires à base de BABP sont donc stabilisées thermiquement dans le temps avec une chute du courant de court-circuit qui intervient dans les premières minutes de stress thermique.

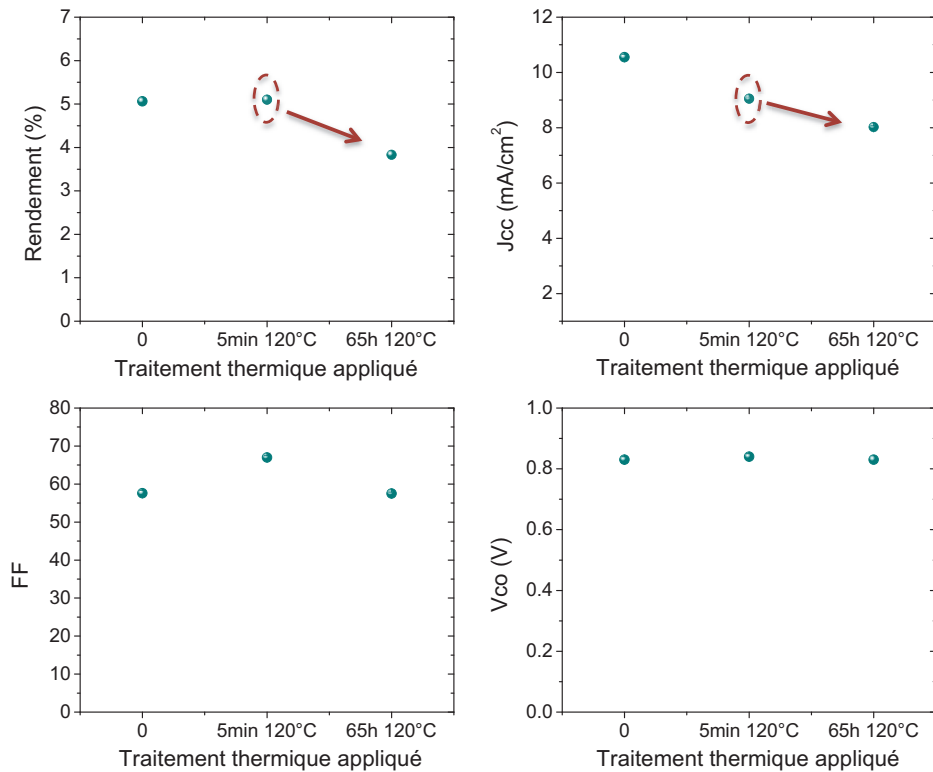


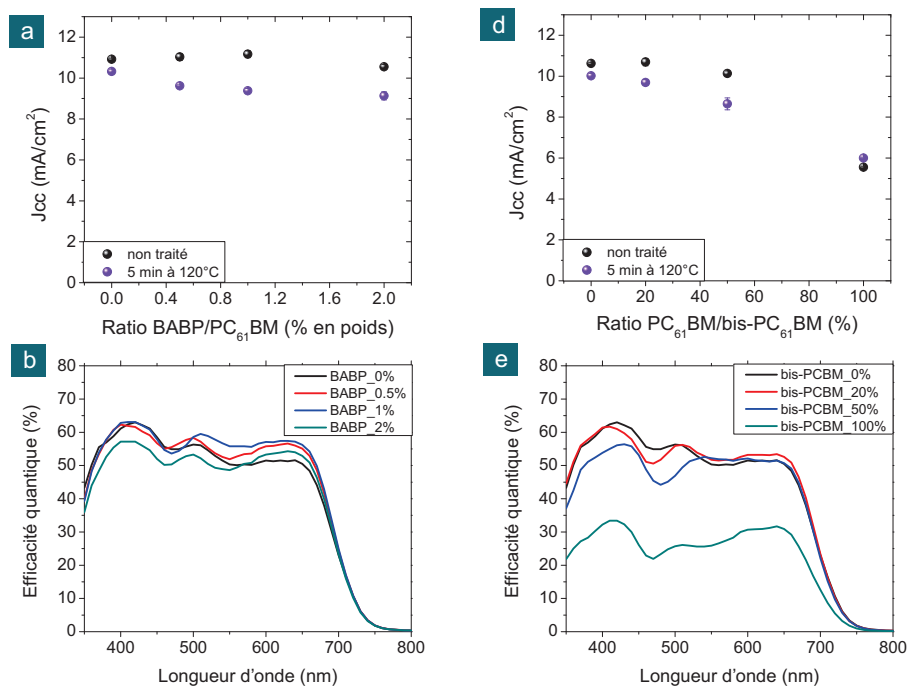
FIGURE 5.30 – Performances photovoltaïques de dispositifs à base de PEB-2 :PC₆₁BM sans traitement thermique et après 5 minutes et 65 heures à 120°C selon le protocole établi au chapitre I.

Nous avons étudié par la suite l'effet d'un traitement thermique de 5 minutes à 120°C sur le courant de court-circuit en fonction de la concentration de BABP ajouté (figure 5.31a). Nous constatons que le J_{cc} chute de manière significative après traitement thermique lors de l'ajout d'une faible quantité de BABP. Cette diminution peut être expliquée par la formation de fullerènes multi-adduits lors de la réticulation du BABP sur les molécules de PC₆₁BM. En effet, il a été montré que certains polymères à faible bande interdite sont sensibles à l'incorporation de bis-PC₆₁BM. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc incorporer différentes quantités de bis-PC₆₁BM dans le mélange PEB-2 :PC₆₁BM.

Nous constatons sur la figure 5.31b que l'ajout de bis-PC₆₁BM provoque une diminution du courant de court-circuit après un traitement thermique de 5 minutes à 120°C (identique à celui appliqué pour l'activation de la réticulation du BABP). Les mesures d'efficacités quantiques des dispositifs incorporant différentes quantités de BABP ou de bis-PC₆₁BM après traitement thermique sont représentées sur les figures 5.31b et c. Nous constatons dans les deux cas une chute de contribution similaire entre 350 nm et 550 nm en fonction de la quantité de BABP ou de

bis-PC₆₁BM ajoutée. La chute du courant de court-circuit de cellules à base de PEB-2 :PC₆₁BM :BABP est donc en partie expliquée par la formation de fullerènes bis-adduits lors de l'activation de la réticulation. Néanmoins, la perte de contribution de l'efficacité quantique des dispositifs comportant du bis-PC₆₁BM devient seulement importante pour un ratio PC₆₁BM/bis-PC₆₁BM supérieur à 1 :2. Or la quantité optimale de BABP incorporée est de 2% en poids par rapport au PC₆₁BM. Ce qui correspond en théorie à un maximum de 14% de molécules de fullerènes bis-adduit formées lors de la réaction du BABP sur le PC₆₁BM. Cependant, plusieurs molécules de BABP peuvent réagir sur la même molécule de PC₆₁BM au cours du traitement thermique. Nous pouvons alors obtenir la formation de fullerènes bis-,tris- et multi-adduits. Or l'affinité électronique du C₆₀ diminue au fur et à mesure que l'on augmente son taux de substitution. De fait, nous avons un élargissement de la LUMO due à l'hétérogénéité du matériau accepteur d'électrons. Cette "rugosité énergétique" introduit des puits de potentiels qui abaissent la mobilité des électrons et augmentent la probabilité de recombinaison.

L'ajout d'une concentration optimale de BABP permet donc de stabiliser les performances photovoltaïques des dispositifs à base de PEB-2 :PC₆₁BM au cours d'un vieillissement thermique avec une chute initiale du courant de court-circuit inévitable due à la formation de fullerènes multi-adduits lors de la réticulation du BABP sur les molécules de PC₆₁BM.



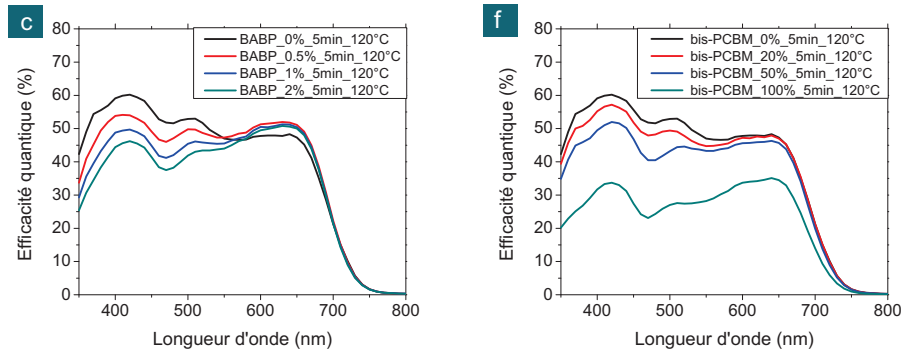


FIGURE 5.31 – Evolution du courant de court-circuit de dispositifs à base de PEB-2 :PC₆₁BM en fonction du ratio de (a) BABP ou de (d) bis-PC₆₁BM incorporés avant et après traitement (5 minutes à 120°C). Mesures d’efficacité quantiques des dispositifs correspondantes avant et après traitement thermique (5 minutes à 120°C) en fonction du ratio molaire de (b-c) BABP ou de (e-f) PC₆₁BM ajouté)

5.10.4 Stabilisation de cellules solaires à base de PEB-2 :PC₇₁BM

Nous avons prouvé dans la section 5.8 que les fonctions azotures du BABP réagissent sélectivement sur la cage C₆₀ d’une molécule de PC₆₁BM au cours d’un traitement thermique modéré (<160°C). Dans le but d’étendre le caractère universel du BABP, nous avons incorporé du BABP dans un mélange de PEB-2 :PC₇₁BM. La figure 5.32 représente les courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée de dispositifs avant et après vieillissement thermique d’une heure à 120°C (selon le protocole établi au chapitre I). Nous constatons qu’après traitement thermique, les performances des dispositifs sans BABP chutent de 7% à 0,8%. **L’ajout d’une concentration optimale de BABP de 2% en poids dans la couche photo-active n’influence pas les performances initiales des cellules solaires et stabilisent leur rendement à 5,8% après le même traitement thermique.** Cependant, nous observons là aussi une chute du courant de court-circuit des dispositifs dues à la formation de fullerènes multi-adduits lors de la réticulation du BABP sur les molécules de PC₇₁BM. Cette technique de stabilisation fonctionne donc aussi sur des cellules à base de PC₆₁BM qu’à base de PC₇₁BM.

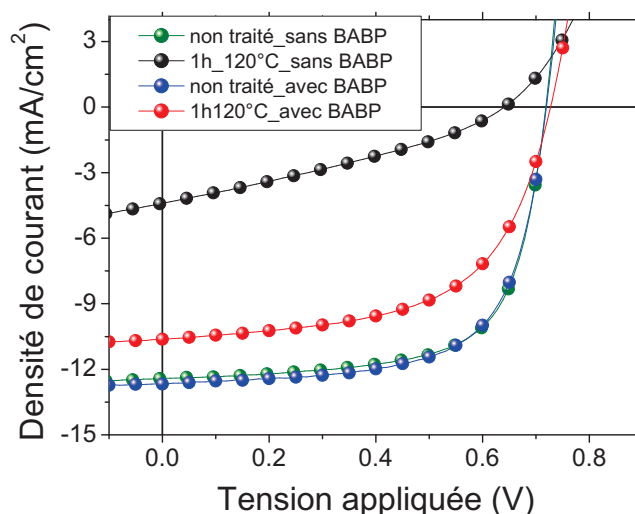


FIGURE 5.32 – Courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée pour un dispositif à base de PEB-2 :PC₇₁BM avec (2% en poids) et sans BABP non traité et après un vieillissement d’une heure à 120°C. (mesure sous A.M. 1.5 à 100 mW.cm⁻²).

5.11 PTB7

A la suite de cette collaboration, nous avons poursuivi nos recherches sur le couple de matériaux PTB7 :PC₇₁BM. La structure moléculaire du PTB7 est représentée sur la figure 5.33a. Les chaînes latérales branchées sur l’ester et le benzodithiophène rend ce polymère soluble dans les solvants organiques. Ses niveaux HOMO et LUMO sont de -5.15eV et de -3.31eV[140]. Le spectre d’absorption d’un film PTB7 :PC₆₁BM est représenté sur la figure 5.33a. Le polymère permet une absorption jusqu’à 750 nm. Ce polymère permet de fabriquer des cellules solaires à hauts rendements énergétiques (7,4%[81], 9,2%[20]). Les cellules solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM ont été optimisées au préalable de cette étude (annexe). Les meilleures performances ont été obtenues à partir d’un mélange PTB7 :PC₆₁BM de ratio 1 :1.5 en poids dissout dans du 1,2-chlorobenzène. Le contrôle de la morphologie de la couche photo-active se fait en présence de DIO (3%). Cette optimisation permet d’augmenter le rendement photovoltaïque des dispositifs de 3,5% à 6% avec un facteur de forme de 68% (figure 5.33b). L’architecture des cellules solaires utilisée est la suivante : ITO/PEDOT-PSS (35 nm)/PTB7 :PC₆₁BM (145 nm)/Ca (20nm)/Al (80nm).

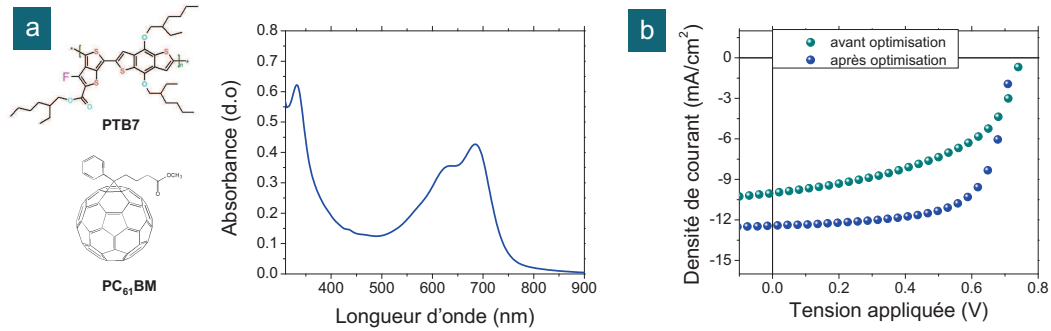


FIGURE 5.33 – (a) Structure moléculaire du PTB7 et du PC₆₁BM, spectre d'absorption UV-visible d'un film de PTB7 :PC₆₁BM (1 :1.5 en poids). (b) Courbes J-V de cellules solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM avant et après optimisation.

5.11.1 Stabilisation de la couche photo-active

Au cours d'un traitement thermique à 150°C, les molécules de PC₆₁BM diffusent dans la matrice de PTB7 et cristallisent au sein de la couche (figure 5.34a). Une concentration de 2% en poids de BABP par rapport au PC₆₁BM permet de stopper la micro-cristallisation du PC₆₁BM dans une matrice de polymères PTB7 (figure 5.34b). Ces images ont été obtenues par microscopie à fluorescence afin d'obtenir un meilleur contraste des cristaux de PC₆₁BM.

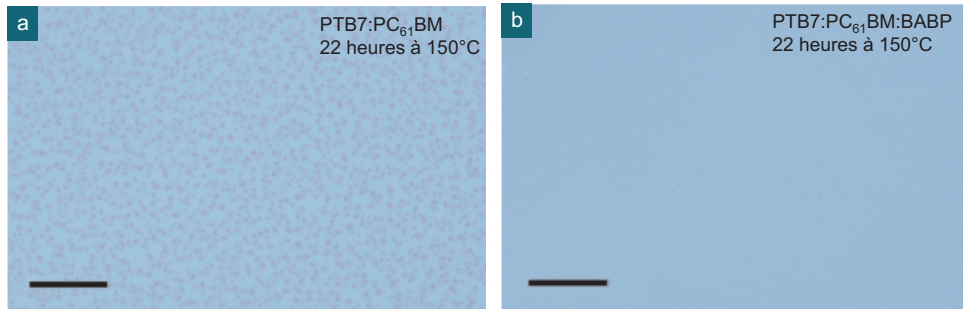


FIGURE 5.34 – Microscopie à fluorescence. Images de couches photo-actives à base de PTB7 :PC₆₁BM (a) seuls et (b) avec BABP (2% en poids par rapport au PC₆₁BM) après un traitement thermique de 22 heures à 150°C. Echelle : 25μm.

5.11.2 Optimisation du taux de BABP

Dans un premier temps, nous avons incorporé différentes concentrations de BABP dans un mélange PTB7 :PC₆₁BM. La figure 5.35 reprend les performances photovoltaïques de cellules solaires en fonction du ratio de BABP incorporé. Nous constatons que l'ajout de BABP influence très légèrement les performances initiales des dispositifs en dessous d'une concentration de 2% en poids ajouté de BABP. Un traitement thermique de 22 heures à 150°C a ensuite été appliqué en suivant le protocole décrit en chapitre I. Au cours de ce vieillissement, les rendements des dispositifs sans BABP chute de 5,5% à 0,9%. Nous constatons sur cette figure que l'ajout de BABP dans la couche photo-active permet d'augmenter la stabilité thermique des cellules solaires avec un optimum pour 2% en poids de BABP par rapport au PC₆₁BM. Au dessus de cette concentration, le courant de court-circuit diminue dû à un excès de fullerènes multi-adduits formés lors de la réticulation. Comme discuté dans le cas d'un mélange P3HT :PC₆₁BM, cette diminution peut-être expliquée par une chute de la mobilité des électrons dans les fullerènes multi-adduits en comparaison à celle du PC₆₁BM. Une autre hypothèse envisagée dans ce cas est l'influence de l'intercalation des fullerènes dans les chaînes latérales du polymère. Nous avons vu au cours du chapitre II que plusieurs phases co-existent dans une couche photo-active à base de P3HT :PC₆₁BM organisée. Nous retrouvons des zones pures de P3HT, de PC₆₁BM mais également une zone mixte entre les domaines amorphes du P3HT et du PC₆₁BM [141, 142, 143]. Cette zone mixte entre le polymère et le fullerène peut également avoir lieu dans les domaines semi-cristallins par une intercalation des fullerènes entre les chaînes latérales du polymère[144] qui peuvent contribuer à la dissociation des excitons[145]. Or Miller et al. ont montré que l'intercalation des fullerènes dans les chaînes de polymères peut être restreinte lorsque la taille des fullerènes augmentent par la fonctionnalisation de groupements volumineux[146]. Dans notre cas, les molécules de BABP lient une ou plusieurs molécules de dérivés du fullerène. Ces molécules réticulées peuvent alors avoir un volume trop important pour s'intercaler entre les chaînes latérales du PTB7 et donc de diminuer la contribution à la dissociation des excitons.

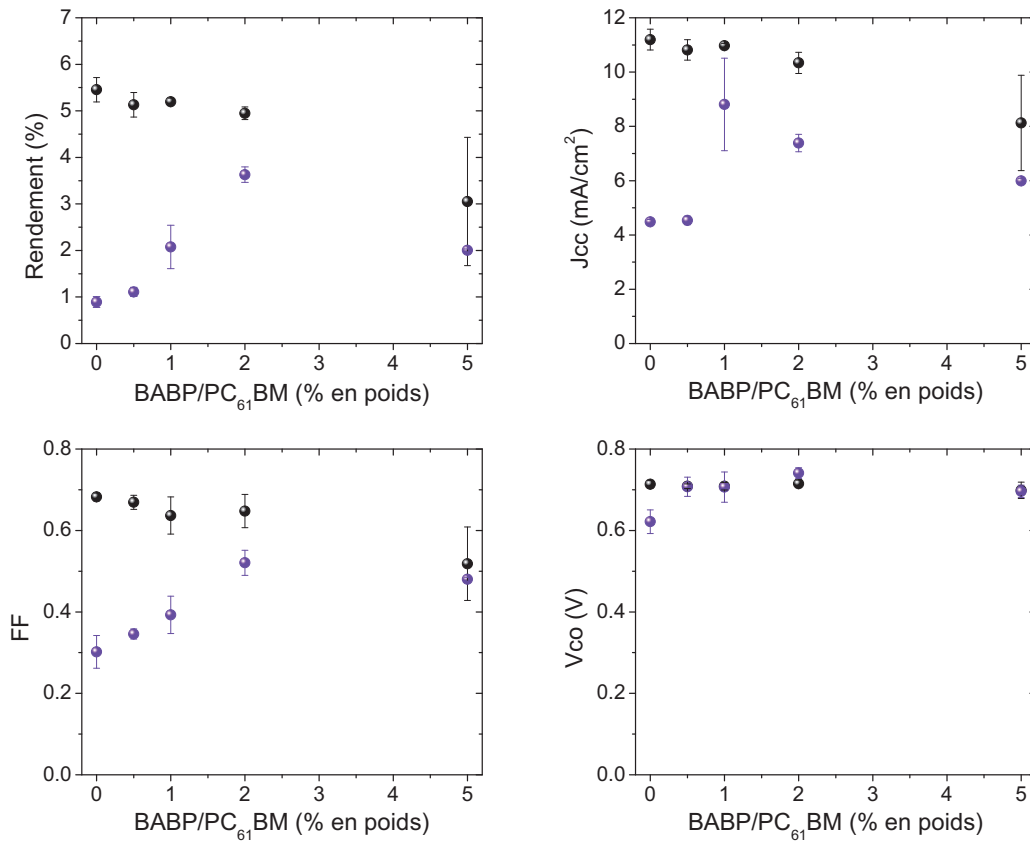


FIGURE 5.35 – Evolution des performances photovoltaïques de dispositifs à base de PTB7 :PC₆₁BM en fonction du ratio molaire de BABP incorporé avant et après traitement thermique de 22 heures à 150°C.

5.11.3 Effet de la réticulation du BABP sur les performances

L'ajout de 2% en poids de BABP par rapport au PC₆₁BM permet de stabiliser thermiquement les performances photovoltaïques des cellules solaires en comparaison aux dispositifs sans BABP. Néanmoins, nous observons encore ici (comme pour un mélange PEB-2 :dérivés du fullerène) une diminution du courant de court-circuit et du facteur de forme des dispositifs stabilisés après traitement thermique de 5 minutes à 85°C due à l'activation de la réticulation du BABP sur les molécules de PC₆₁BM (figure 5.35). Alors, qu'en comparaison, le même traitement thermique appliqué sur des dispositifs sans BABP n'influence pas leurs performances.

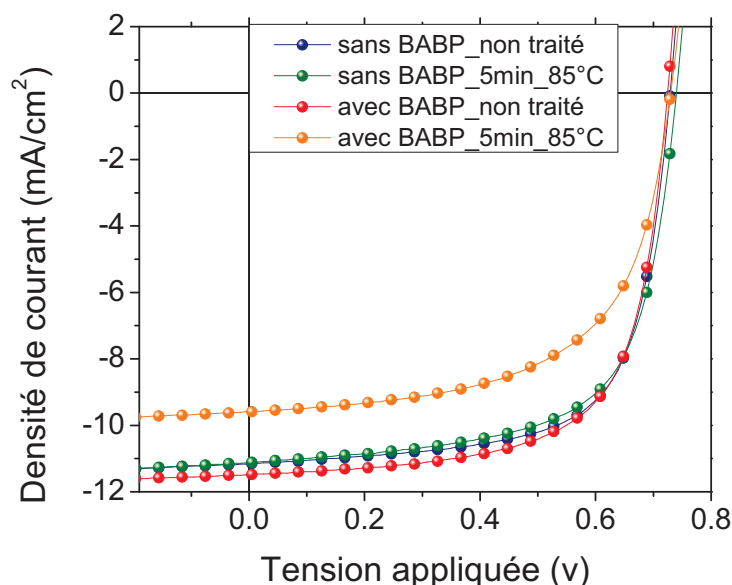


FIGURE 5.36 – Effet d'un traitement thermique de 5 minutes à 85°C sur les courbes J-V de cellules solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM avec (2% en poids) et sans BABP

5.12 Conclusion BABP

Dans ce chapitre, un additif réticulant comportant deux fonctions azotures (BABP) a été développé dans le but de lier les dérivés du fullerène pour stabiliser thermiquement la morphologie de la couche photo-active d'une cellule solaire. Les fonctions azotures possèdent deux voies de réactions chimiques différentes. Lors d'un traitement thermique à haute température ou sous irradiation aux ultraviolets (254nm), l'azoture se décompose en une molécule de diazote et un radical nitrène très réactif. Sous un traitement thermique modéré (<160°C), la fonction azoture réagit sur les dérivés du fullerène par une cyclo-addition. Cette dernière voie a été envisagée dans le cadre de cette étude pour stabiliser thermiquement la couche photo-active d'une cellule solaire organique. Au dessus de 72°C, les molécules de BABP diffusent dans la couche et réagissent sélectivement sur les dérivés du fullerène. Nous avons montré que l'ajout d'une quantité optimale de BABP dans un mélange P3HT :PC₆₁BM permet d'empêcher la cristallisation microscopique du PC₆₁BM dans la couche photo-active. En conséquence, les performances des cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM sont stabilisées au cours d'un vieillissement thermique à 150°C (selon le protocole établi au chapitre I). Nous avons également montré qu'à basse température (85°C), les molécules de PC₆₁BM cristallisent au bout de deux semaines de traitement continu. Les performances des cellules solaires perdent la moitié de leurs valeurs initiales après 4 mois de vieillissement thermique.

En ajoutant une quantité optimale de BABP, les performances photovoltaïques des cellules solaire sont stabilisées. Suite à ces résultats, nous avons démarré une collaboration avec le Pr. A. Facchetti où nous avons étudié, au cours d'un séjour effectué chez Polyera, l'effet du BABP sur des mélanges polymères : dérivés du fullerène à l'état de l'art. Les trois polymères étudiés sont le PEB-1, le PEB-2 et le PTB7. Nous avons montré que l'accroche des dérivés du fullerènes ($PC_{61}BM$, $PC_{71}BM$) par les molécules de BABP permet de supprimer dans chacun des cas la micro-séparation de phase des composés au cours d'un traitement thermique. De plus, l'ajout d'une quantité optimale de BABP n'influence pas les performances initiales des dispositifs. Dans le cas du mélange PEB-1 : $PC_{61}BM$, la suppression de la micro-cristallisation des molécules de $PC_{61}BM$ augmente la stabilité thermique des dispositifs en comparaison aux cellules solaires sans BABP. Néanmoins, une chute importante des performances a été constatée au cours du traitement thermique. Nous suggérons que d'autres mécanismes de dégradation rentrent en jeu mais des expériences complémentaires sur ce mélange n'ont pu être effectuées chez Polyera. Les études réalisées avec le PEB-2 et le PTB7 ont montré que l'ajout d'une quantité optimale de BABP permet de stabiliser notablement les performances photovoltaïques des dispositifs au cours d'un traitement thermique prolongé après une légère diminution du courant de court-circuit inévitable due à la formation de fullerènes multi-adduits lors de l'activation de la réticulation.

5.13 Additifs structurants

5.13.1 Motivation

Nous avons vu dans la section précédente que les fonctions azotures présentent sur la molécule de BABP permettent de lier les dérivés du fullerène et de stabiliser thermiquement la morphologie de la couche photo-active. Lors de la fabrication des dispositifs, le BABP est ajouté directement dans la solution active. Après dépôt, l'échantillon est placé dans une atmosphère saturée en solvant afin d'obtenir une ségragation de phase optimale entre le polymère et les dérivés du fullerène. Nous avons vu que l'ajout d'une quantité optimale BABP dans un mélange polymère : dérivés du fullerène n'altère pas les performances photovoltaïques initiales des dispositifs. Dans la continuité de cette étude, nous nous sommes intéressés au coeur de la structure chimique de cette molécule. Le but recherché est double (figure 5.37) :

1. améliorer la séparation de phase entre les matériaux hôtes de la couche photo-active lors du dépôt.
2. Ajouter à cet additif des fonctions azotures pour stabiliser thermiquement les dérivés du fullerène.

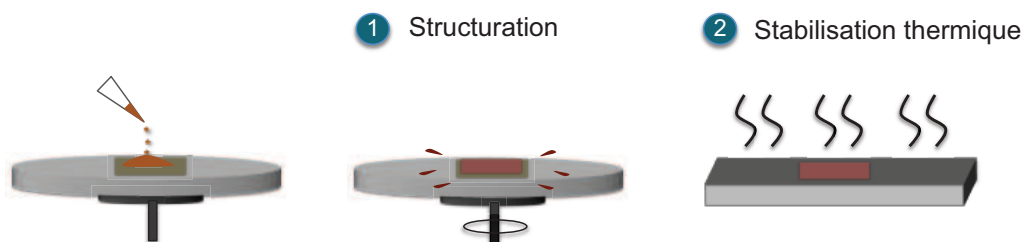


FIGURE 5.37 – Double effet de l'additif recherché : (1) structuration de la morphologie de la couche photo-active lors du dépôt de la couche photo-active (2) Stabilisation thermique de la morphologie obtenue par réticulation des fonctions azotures sur les dérivés du fullerène.

Nous retrouvons dans la littérature plusieurs exemples d'additifs structurants pour un mélange P3HT :PC₆₁BM. Ces additifs dissolvent sélectivement un des matériaux actifs pour favoriser une nano-séparation de phase entre les deux semi-conducteurs[147] (Chapitre II). En 2008, Yang et al. ont étudié l'effet du 1,8 octanedithiol (OT) dans une solution de P3HT :PC₆₁BM dissout dans le dichlorobenzène[148]. L'ajout de 1,8-octanedithiol permet d'améliorer les performances des dispositifs d'un facteur 10 avec une augmentation du J_{cc} et un FF doublé. D'autres additifs ont également été publiés comme le 1-naphtalen[149], 4-bromoanisole[98]. Lam et al. ont étudié une série d'alcanedithiols avec différentes longueurs de chaîne montrant que la séparation de phase est relative à la température d'ébullition et de la pression vapeur de l'additif[150]. Sur la base de ces études, nous avons développé deux additifs basés respectivement sur un diester (figure 5.38a) et un décane (figure 5.38b) auxquels des fonctions azotures ont été rajoutées aux extrémités. Ces deux molécules ont été synthétisées par le Dr. O. Dautel du laboratoire AM2N.

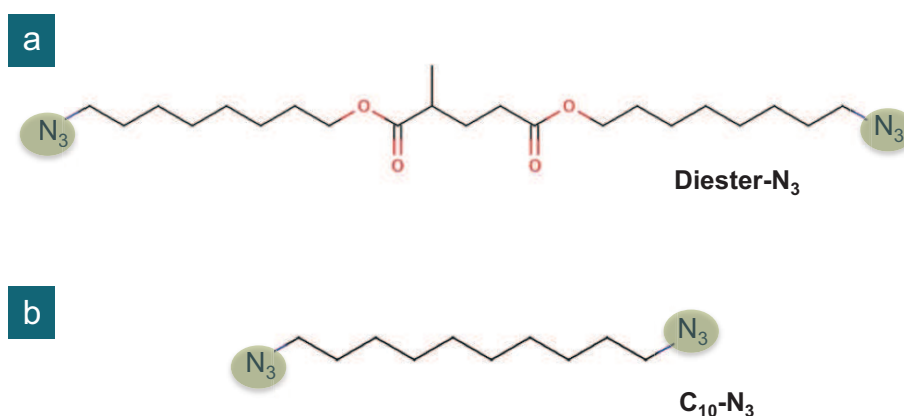


FIGURE 5.38 – Structures chimiques du (a) diester-N₃ et (b) C₁₀-N₃.

5.13.2 Diester-N₃

Dans un premier temps, nous avons ajouté différentes concentrations de diester-N₃ dans une solution de P3HT :PC₆₁BM dissous au chlorobenzène. Pour limiter la réaction des N₃ sur les molécules de PC₆₁BM, nous avons incorporé l'additif dans la solution de P3HT :PC₆₁BM à température ambiante. Le dépôt des couches a été réalisé à la tournette sans traitement ultérieur. La figure 5.39 représente les spectres d'absorption UV-visible de films P3HT :PC₆₁BM en fonction de la concentration de diester-N₃ ajoutée. Nous constatons une nette organisation du polymère en présence de l'additif. L'augmentation de l'absorption à 610 nm, correspondante à la transition intermoléculaire des agglomérats de P3HT[151], est significative d'une augmentation de l'ordre et de la longueur de conjugaison des chaînes de P3HT dans la couche[152].

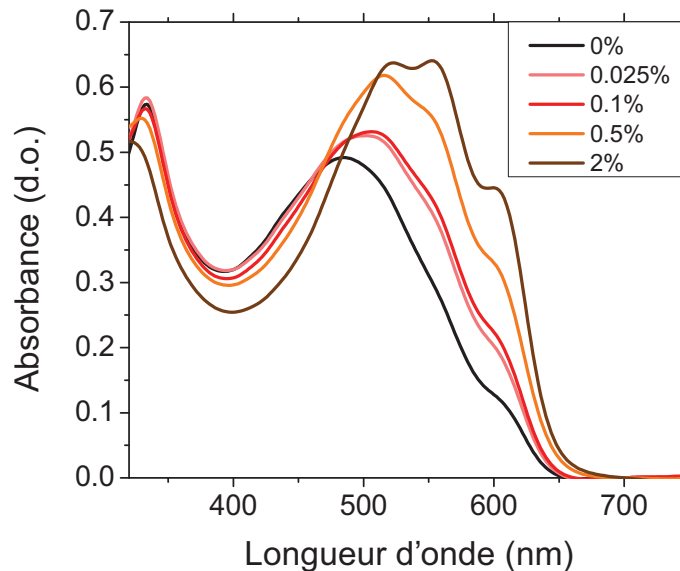


FIGURE 5.39 – Spectres d'absorption UV-Visible. Effet de la concentration volumique de diester-N₃ ajoutée sur l'organisation du P3HT lors du dépôt.

Cet effet a ensuite été étudié sur les performances photovoltaïques des cellules solaires. Les conditions de préparation de la couche photo-active sont similaires à l'étude précédente et la structure des dispositifs utilisée est la suivante : ITO/TiO_X (25nm)/couche photo-active/MoO₃ (10nm)/Ag (60nm). La figure 5.40 représente les performances photovoltaïques des dispositifs en fonction de la concentration de diester-N₃ ajoutée. Nous observons que l'ajout du diester-N₃ n'a pas l'effet escompté : une faible quantité d'additif provoque une chute brutale des rendements énergétiques. La diminution de la tension ouverte nous permet de suggérer que la morphologie tend vers un mélange homogène lors de l'ajout du diester-N₃. Dans cette configuration, la séparation de phase entre les deux matériaux ne présente

pas les chemins de percolations indispensables à la collection des charges. En conséquence, le courant de court-circuit diminue et les charges générées se recombinaient (chute du V_{co}). Suite à ces résultats, nous avons continué notre recherche sur le C10-N₃.

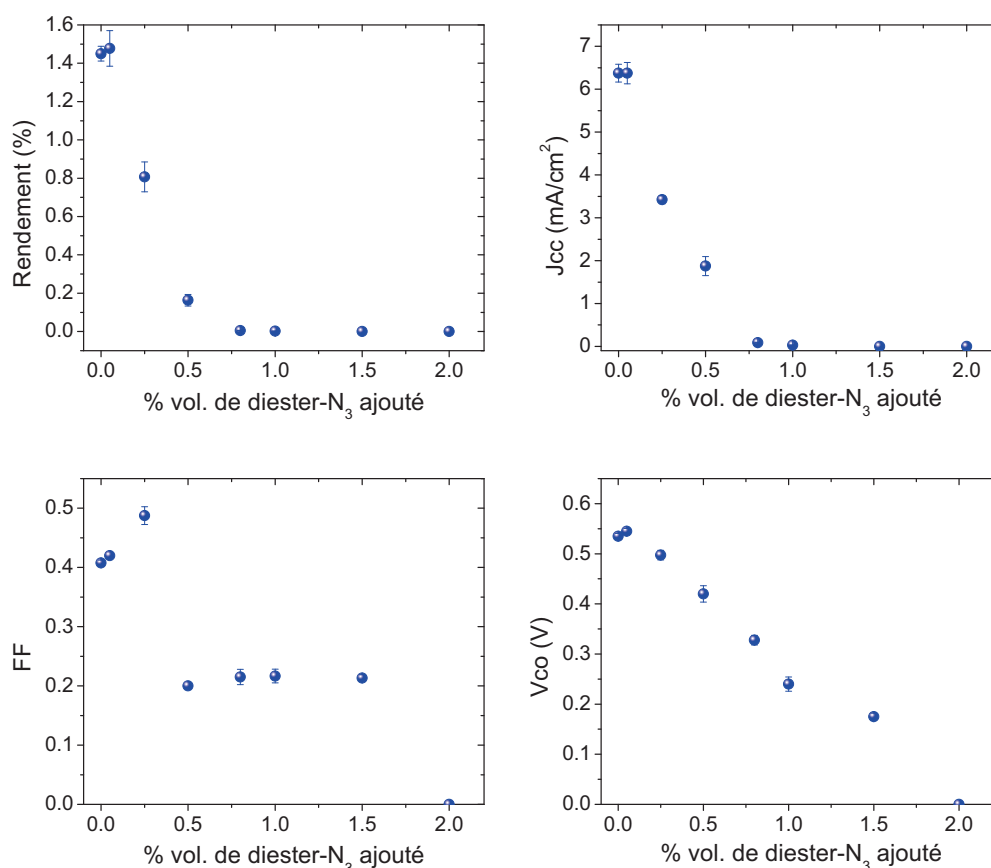


FIGURE 5.40 – Evolution des performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM en fonction de la concentration de diester-N₃ ajoutée.

5.13.3 C10-N₃

La famille des alcanes-dithiol est très utilisée dans la littérature (chapitre II). Ces additifs dissolvent préférentiellement les molécules de PC₆₁BM. Leur ajout en faible quantité dans une solution à base de P3HT : PC₆₁BM force le P3HT à s'agréger lorsque le solvant hôte, dont la température d'ébullition est plus basse que l'additif, s'évapore lors du dépôt. Dans notre cas, l'ajout de C10-N₃ dans un mélange P3HT :PC₆₁BM permet également d'augmenter l'organisation du polymère lors du dépôt de la couche photo-active. En effet, nous constatons sur la figure 5.41 un dé-

calage du spectre d'absorption vers le rouge en fonction de la concentration d'additif ajouté. Ce décalage couplé à l'apparition des 3 bandes vibroniques (515, 550, 610 nm) est significatif d'une forte interaction entre les chaînes de P3HT cristallisées.

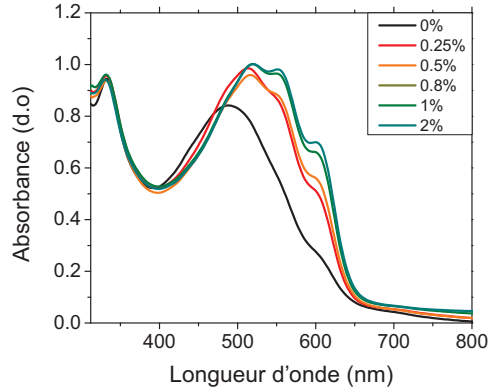
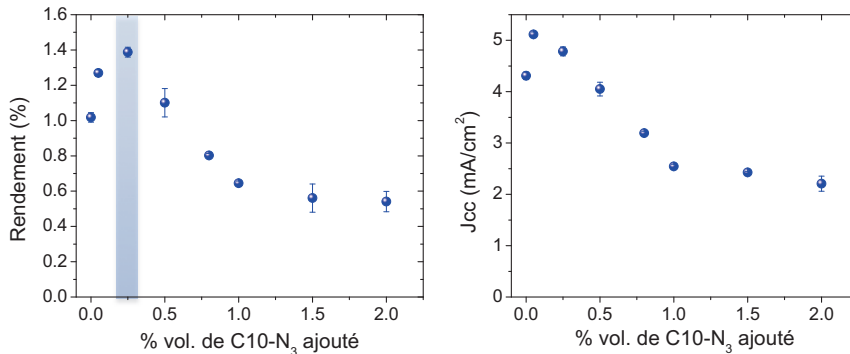


FIGURE 5.41 – Spectres d'absorption UV-visible. Effet de la concentration de C10-N₃ ajoutée sur l'organisation du P3HT dans une couche de P3HT :PC₆₁BM lors du dépôt.

Les performances photovoltaïques correspondantes à cette étude sont représentées sur la figure 5.42. La structure des dispositifs est la suivante : ITO/ TiO_X (25nm)/couche photo-active/MoO₃ (10nm)/Ag (60nm). Nous constatons que l'ajout de 0,25% volumique de C10-N₃ permet d'augmenter les performances de 40% par rapport aux dispositifs sans additifs. L'augmentation du facteur de forme et du courant de court-circuit est significative d'une séparation de phase plus optimale entre le P3HT :PC₆₁BM. Dans cette étude, le solvant hôte utilisé est le chlorobenzène pour figer rapidement la morphologie des couches sans additifs et obtenir un meilleur contraste avec l'ajout d'additif.



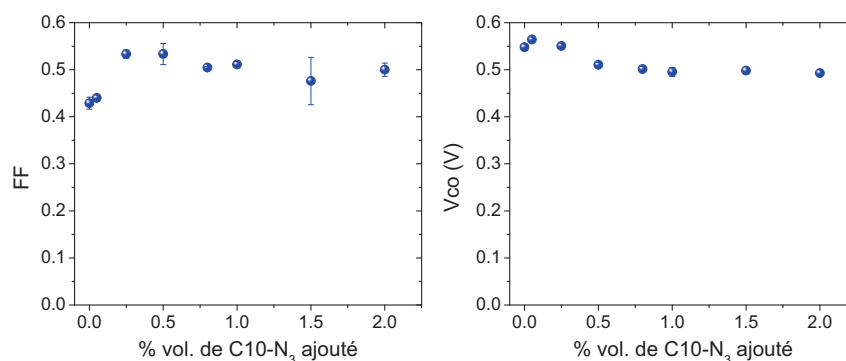


FIGURE 5.42 – Effet du C10-N₃ sur les performances photovoltaïques de dispositifs à base de P3HT :PC₆₁BM. Solvant hôte : chlorobenzène.

Dans la continuité de cette étude, nous avons changé le solvant hôte par du 1,2-dichlorobenzène dont la température d'ébullition est supérieure au chlorobenzène afin de permettre aux chaînes de P3HT de mieux s'organiser lors du dépôt de la couche photo-active. Les dispositifs ne comportant pas d'additif ont des performances très limitées de 1,3%. L'ajout d'une concentration de 0,25% vol. de C10-N₃ dans le mélange P3HT :PC₆₁BM provoque une augmentation importante du courant de court-circuit des dispositifs de 4.2 à 11.2 mA.cm⁻¹ (figure 5.43). En observant les images AFM des couches photo-actives correspondantes, nous constatons que l'ajout de C10-N₃ réduit la taille des domaines formés lors du dépôt de la couche. Cette morphologie est plus favorable à une meilleure dissociation des charges que celle sans additif.

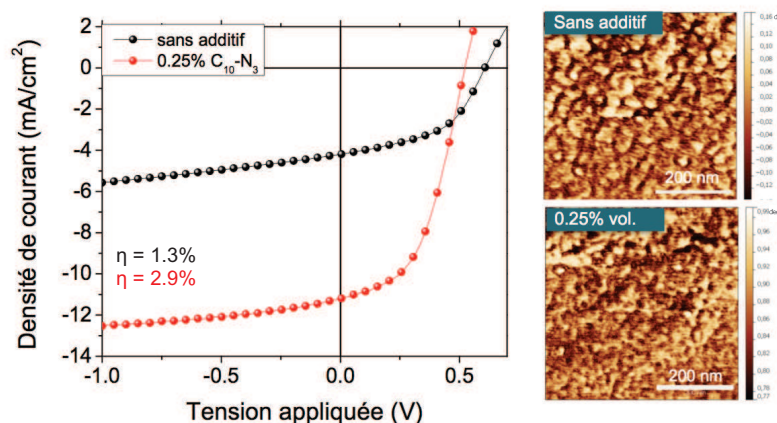


FIGURE 5.43 – Courbes J-V de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM seuls et comportant 0,25% vol. de C10-N₃. Images AFM (de phase) correspondantes.

Nous avons ensuite étudié l'effet stabilisant du C10-N₃ sur l'évolution morphologique d'une couche P3HT :PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique de 24 heures à 150°C (selon le protocole établi au chapitre I). Les courbes J-V avant et après traitement sont représentées sur la figure 5.44. La concentration de C10-N₃ ajoutée dans le mélange P3HT :PC₆₁BM est de 0,25% volumique par rapport au 1,2-dichlorobenzène. Après traitement thermique, les performances des cellules solaires sans additif chutent brutalement de 1,3% à 0,4% avec l'apparition de micro-cristaux de PC₆₁BM présents sur toute la surface de la couche photo-active. L'ajout de C10-N₃ permet non seulement d'augmenter les performances initiales des dispositifs à 2,9% mais également de les stabiliser à 2,2% après un même traitement thermique appliqué. Dans ce dernier cas, la croissance des cristaux de PC₆₁BM dans la couche est limitée par la présence de l'additif. Notons également que cette concentration n'a pas été optimisée. Ces résultats encourageants permettent également d'envisager l'utilisation du C10-N₃ avec des polymères à faible bande interdite qui nécessite généralement l'utilisation d'additifs structurants pour obtenir une nano-séparation de phase optimale. Remarquons également que le traitement thermique a été réalisé à 150°C. Or cette température correspond à la température d'ébullition de l'additif seul (analyse thermogravimétrique en annexe), une partie des molécules peuvent donc s'évaporer au cours du traitement thermique. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet de la stabilité de la couche photo-active apportée par le C10-N₃ à plus basse température.

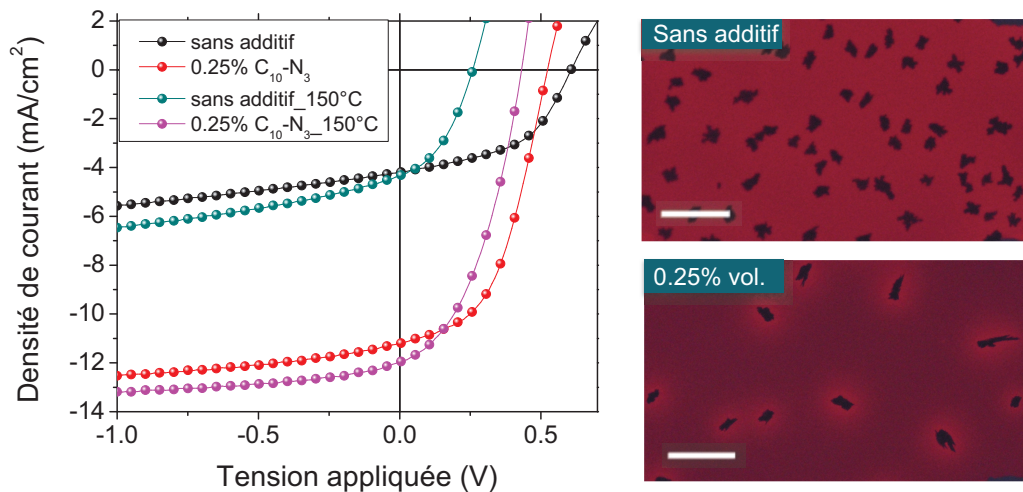


FIGURE 5.44 – Courbes J-V de cellules solaires à base de P3HT :PC₆₁BM seuls et avec C10-N₃ (0,25% vol.) avant et après traitement thermique de 24 heures à 150°C. Microscopie à fluorescence : Images des couches photo-actives des cellules solaires correspondantes après traitement thermique. Echelle : 100μm.

5.14 Conclusion

L'approche envisagée dans ce chapitre est la réticulation des dérivés du fullerène dans le but de stabiliser la morphologie de la couche photo-active d'une cellule solaire à base de polymère :dérivés du fullerène. La fonction réticulable utilisée à cet effet est l'azoture. Dans un premier temps, nous avons synthétisé un dérivé du PC_{61}BM porteur de cette fonction. Nous avons montré que l'ajout d'une quantité optimale de $\text{PC}_{61}\text{B-N}_3$ dans un mélange $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ n'affecte pas les performances initiales du dispositif et permet d'augmenter la stabilité thermique des cellules solaires en supprimant la micro-cristallisation du PC_{61}BM . Dans le but d'étendre ce processus de réticulation à d'autres couples de matériaux polymères/dérivé du fullerène, nous avons développé un additif réticulant comportant deux fonctions azotures aux extrémités de sa structure : le BABP. Au cours de cette étude, nous avons montré qu'un traitement thermique continu à basse température (85°C) provoque la micro-séparation de phase entre le P3HT et les molécules de PC_{61}BM . L'ajout d'une faible quantité de BABP dans un mélange $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ permet de stabiliser les performances photovoltaïques des dispositifs à leur valeur initiale au cours d'un traitement thermique à haute et basse température. Nous avons ensuite validé cette approche dans 3 exemples de polymères à faible bande interdite. Dans ces 3 cas, l'ajout de BABP permet de supprimer la formation de micro-cristaux de PC_{61}BM mais également d'augmenter la stabilité thermique des cellules solaires au cours d'un traitement thermique. Enfin, dans la continuité de cette étude, nous avons développé deux additifs dont l'objectif est double :

1. améliorer la nano-séparation de phase entre les semi-conducteurs lors du dépôt de la couche photo-active.
2. augmenter la stabilité thermique de la couche photo-active en freinant la micro-cristallisation du PC_{61}BM par réticulation.

Nous avons constaté que les deux additifs développés (diester- N_3 et C10-N_3) influencent fortement l'organisation du P3HT dans un mélange $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$. Dans le cas du diester- N_3 , la morphologie de la couche photo-active évolue vers un mélange parfait dans lequel la majorité des charges photo-générées ne peuvent être extraites et se recombinent. L'utilisation du C10-N_3 mélangé à une solution de $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ dans du chlorobenzène permet d'augmenter les performances photovoltaïques des dispositifs de 40% par rapport aux cellules solaires sans additifs. Cette augmentation est d'autant plus sensible que le solvant utilisé a une température d'ébullition élevée (1,2-dichlorobenzène) pour permettre aux chaînes de P3HT de mieux s'organiser pendant le dépôt. Les rendements énergétiques des dispositifs sont augmentés dans ce cas de plus d'un facteur 2. L'influence de la micro-cristallisation du PC_{61}BM dans la couche photo-active en présence de C10-N_3 a également été démontrée. Dans la continuité de cette étude, nous envisageons d'optimiser la concentration de C10-N_3 dans un mélange $\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}$ mais également d'incorporer cet additif dans un mélange dérivés du fullerène :polymère à faible bande interdite.

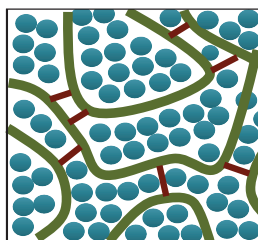
Conclusion générale

Actuellement, la majorité des cellules solaires organiques ont une couche photo-active composée de deux semi-conducteurs : un matériau donneur d'électrons et un matériau accepteur d'électrons. Outre les propriétés optoélectroniques de ces matériaux, la morphologie de la couche photo-active est un paramètre critique pour obtenir de hauts rendements photovoltaïques. Dans une configuration optimale, les deux semi-conducteurs forment une hétérojonction volumique permettant d'augmenter le nombre d'interfaces donneur/accepteur bénéfiques à la création de charges. Cette morphologie optimale est dans un état thermodynamique métastable. Au cours de fonctionnement, l'absorption de la lumière incidente provoque une élévation de la température des dispositifs. L'apport d'énergie thermique au système le fait évoluer vers un état thermodynamique stable correspondant à une micro-séparation de phase entre les deux matériaux nuisible aux performances photovoltaïques du dispositif. Dans les travaux de cette thèse, le couple de matériaux P3HT :PC₆₁BM, intensivement étudié dans le domaine du photovoltaïque organique, a servi de modèle. Nous avons montré que lors d'un traitement thermique à 85°C, les molécules de PC₆₁BM diffusent et forment des cristaux de taille microscopique dans la matrice de P3HT après seulement 10 jours de traitement continu. En conséquence, les performances photovoltaïques de cellules solaires à base de P3HT :PCBM perdent la moitié de leur valeur initiale après 4 mois à 85°C. Au cours de ces dernières années, le développement de polymères à faible bande interdite a permis d'augmenter notablement les rendements énergétiques. Tous ces polymères sont généralement couplés à des dérivés du fullerène. Ces derniers sont les semi-conducteurs de type n les plus utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique. Plusieurs couples de matériaux polymères : dérivés du fullerène ont été étudiés dans ces travaux. Dans tous les cas, les dérivés du fullerène diffusent et s'agglomèrent en des domaines de l'ordre du micromètre dans la couche photo-active. La stabilisation de la couche photo-active est donc d'une importance cruciale et elle a été la préoccupation centrale du travail de cette thèse.

La solution envisagée face à cette problématique, dans le cadre de cette thèse, est de figer la morphologie optimale de la couche photo-active par réticulation chimique. Plusieurs approches ont été développées en fonction du groupement réticulable utilisé :

1. la réticulation des chaînes de polymères entre elles.
2. l'accroche des dérivés du fullerène avec le polymère.
3. la réticulation des accepteurs entre eux.

6.1 Approche donneur-donneur



Objectif : Ralentir la diffusion et la micro-cristallisation des molécules de PC₆₁BM dans une maille de polymères réticulés.

Fonctions réticulables utilisées : allyle, cinnamate

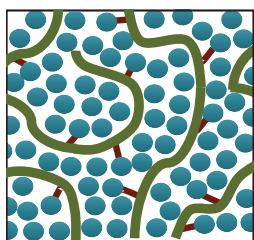
Matériaux hôtes : P3HT : PC₆₁BM

La fonction réticulante allyle a été ajoutée sur la chaîne latérale d'un polythiophène (**P3HT-Allyle**). La réticulation entre chaînes de polymères est activée par irradiation aux ultraviolets à 365nm. Cette irradiation du P3HT-Allyle provoque la formation de radicaux susceptibles de réagir sur les chaînes alkyles du polymère. Dans un premier temps, nous avons ajouté un photo-générateur de radicaux (PGR) pour accélérer les réactions radicalaires. Nous avons ensuite réalisé un test de solubilité sur un film P3HT-allyle :PGR après exposition aux ultraviolets pour quantifier la fraction du film rendue insoluble par réticulation. Après rinçage, la matrice de polymères réticulés est toujours présente sur le substrat. Néanmoins le spectre d'absorption du film insoluble comporte une bande à transfert de charges, significative d'un dopage du polymère dû aux protons libérés par le PGR au cours de l'irradiation. Nous avons donc décidé de continuer cette étude sans photo-générateur de radicaux en augmentant la dose d'irradiation appliquée à une couche de P3HT-Allyle seul. Au delà de 40 J.cm⁻² à 365nm, la création de radicaux permet de rendre une fraction du film insoluble avec un taux de rétention maximum de 38% pour 100 J.cm⁻². Mais ces doses sont notablement élevées et peuvent provoquer des mécanismes de photo-dégradation du polymère. Nous avons donc étudié leurs effets sur les performances photovoltaïques de cellules à base de P3HT-Allyle :PC₆₁BM et avons démontré que l'irradiation à 365nm n'affecte pas les caractéristiques photovoltaïques des dispositifs. Cependant, cette même irradiation ne permet pas d'augmenter la stabilité des cellules solaires au cours d'un traitement thermique à 150°C. En effet, nous avons montré que la présence de PC₆₁BM dans la couche photo-active provoque l'écrantage des ultraviolets à 365 nm et empêche la formation de radicaux allyliques. La réticulation entre chaînes de polymères n'est donc plus activée lors d'une irradiation UV et ne permet donc pas de rendre insoluble le film de P3HT-Allyle lorsqu'il est mélangé au PC₆₁BM.

La stratégie développée dans la suite de cette approche est l'utilisation d'une fonction réticulante qui ne souffrira pas de l'écrantage du PC₆₁BM et qui présente l'avantage de réticuler sans réactions radicalaires : le cinnamate. Cette fonction a été ajoutée sur une chaîne latérale éthyle d'un polythiophène pour un ratio chaînes fonctionnalisées/chaînes principales de 10% (**P3HT-C-1**). La formation d'un cyclo-

butane est activée à une longueur d'onde de 272 nm. En exposant un film de P3HT-C-1 à une dose de 80 J.cm^{-2} , la quasi totalité du film est rendue insoluble (99%) dans le 1,2-dichlorobenzène. Néanmoins, les films obtenus à partir du P3HT-C-1 ne sont pas homogènes, ce qui les rend inexploitable pour des études ultérieures. La longueur de la chaîne alkyle du polymère fonctionnalisé a donc été augmentée au cours d'une nouvelle synthèse (P3HT-C-2). L'augmentation de la solubilité de ce nouveau polymère permet bien d'obtenir des films plus homogènes. Nous avons également montré avec ce matériau qu'une irradiation aux ultraviolets (254nm et 312nm) permet d'obtenir un haut taux d'insolubilité du film dans le 1,2-dichlorobenzène. La réaction entre fonctions cinnamates, qui permet de rendre la matrice de polymères insolubles, a été vérifiée par spectroscopie infrarouge. De plus contrairement au P3HT-allyle, la présence de PC₆₁BM dans la couche photo-active n'empêche pas la formation de la maille de polymères. Nous avons toutefois constaté que lors du test de solubilité, la matrice de polymère gonfle due à un nombre de ponts réticulants moins important. Nous suggérons que cet effet est dû à une plus faible probabilité de rencontres entre deux fonctions cinnamates en présence de PC₆₁BM dans une hétérojonction volumique. Nous avons par la suite étudié l'évolution morphologique de la couche photo-active en fonction de l'irradiation ultraviolette sollicitée. Après traitement thermique à 120°C, la densité de cristaux de PC₆₁BM dans une matrice de polymères réticulés est plus grande avec une diminution de la taille des agglomérats formés en comparaison à une couche non irradiée. Nous avons également observé que cet effet n'est plus actif lors d'un traitement thermique à une température supérieure (150°C) dû à une réaction réversible entre fonctions cinnamates à haute température. Nous avons par la suite augmenté le nombre de ponts réticulants dans la couche photo-active en développant un nouveau copolymère comportant 20% de fonctions cinnamates (**P3HT-C-3**). Mais l'ajout d'un trop grand nombre de fonctions réticulantes empêche le polymère de bien s'organiser dans la couche photo-active en présence de PC₆₁BM. En conséquence, le nombre de charges collectées par le dispositif diminue et l'augmentation du nombre de fonctions réticulantes fait chuter les rendements énergétiques de 2,8% à 1,3%. Il a également été observé que les zones amorphes apportées par la présence d'un surplus de fonctions réticulantes dans le P3HT-C-3 ralentit la formation des micro-cristaux de PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C pour un film réticulé ou non.

6.2 Approche donneur - accepteur



Objectif : Lier les molécules de PC₆₁BM aux chaînes du polymères pour figer la morphologie optimale de la couche photo-active au cours d'un traitement thermique.

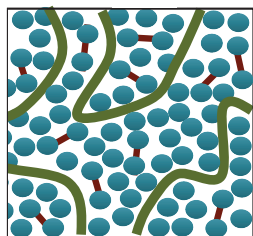
Fonctions réticulables utilisées : azoture, anthracène

Matériaux hôtes : P3HT : PC₆₁BM

Le premier polymère synthétisé dans cette approche est un polythiophène fonctionnalisé porteur d'une fonction azoture sur un chaîne latérale éthyle (P3HT-N₃). La fonction azoture possède deux voies de réactions chimiques différentes. D'une part, elle se décompose en une molécule de diazote et un nitrène très réactif à haute température ou sous irradiation aux ultraviolets à 254nm. D'autre part, un traitement thermique à 150°C permet de faire réagir les fonctions azotures sur les molécules de PC₆₁BM par une réaction de cyclo-addition. C'est cette dernière voie qui a été envisagée dans un premier temps. Nous avons donc effectué un vieillissement thermique à 150°C d'une couche de P3HT-N₃ :PC₆₁BM mais le résultat escompté n'a pas été obtenu. La présence de fonctions azotures dans la couche photo-active n'empêche pas la formation de micro-cristaux de PC₆₁BM au cours d'un traitement thermique à 150°C. Au préalable de ce vieillissement thermique, nous avons par la suite appliqué un stress thermique à 200°C à la couche photo-active pour activer la formation de nitrènes dans le film. Cette température élevée appliquée provoque une chute des performances initiales mais permet de supprimer la micro-séparation de phase au cours du vieillissement thermique. Cependant, la publication de deux études sur un polythiophène fonctionnalisé en chaîne latérale hékyle d'un groupement azoture nous a contraint à stopper les études réalisées sur ce polymère pour ne pas reproduire les mêmes résultats. L'utilisation des fonctions azotures est toutefois prometteuse et nous nous en sommes servi comme base de fonctions réticulantes dans la suite de cette thèse.

Toujours dans l'objectif de réticuler le polymère donneur d'électrons avec le dérivé du fullerène, une étude sur un polythiophène ω -fonctionnalisé par une unité anthracène a été réalisée. Nous y avons montré que les liaisons covalentes entre les anthracènes et les molécules de PC₆₁BM, activées lors d'une irradiation UV à 312nm, empêche la formation de micro-agglomérats de PC₆₁BM après traitement thermique. Dans la continuité de cette étude, nous avons augmenté la masse molaire du polymère pour obtenir des rendements énergétiques plus élevés. Les cellules solaires à base de P3HT-Anthracène à forte masse molaire ont des rendements énergétiques de 2,8% contre 1,3% pour les dispositifs comportant les polymères à faible masse molaire. Notons que cette augmentation de la longueur des chaînes du polymères diminue le nombre d'anthracènes présents dans la couche photo-active. En effet, nous avons constaté que le nombre réduit de liaisons entre anthracène et PC₆₁BM influence la cristallisation mais ne permet plus de supprimer la micro-cristallisation du PC₆₁BM. En comparaison à un mélange P3HT :PC₆₁BM où la cristallisation du PC₆₁BM est localisée, la présence d'anthracène augmente la densité de cristaux et provoque une chute brutale des performances photovoltaïques des dispositifs.

6.3 Approche accepteur- accepteur



Objectif : Ajout d'un additif réticulant qui lie les dérivés du fullerène pour stabiliser thermiquement l'hétérojonction volumique des matériaux donneur et accepteur d'électrons.

Fonctions réticulables utilisées : azoture

Matériaux donneurs hôtes : P3HT, PEB-1, PEB-2, PTB7

Matériaux accepteurs hôtes : PC₆₁BM, PC₇₁BM

Sur base de des travaux développés dans l'approche précédente, un dérivé du PC₆₁BM porteur d'une fonction azoture a été synthétisé (PC₆₁B-N₃). Nous avons montré que l'ajout de cet accepteur dans un mélange P3HT :PC₆₁BM non seulement n'influence pas les performances photovoltaïques initiales mais permet également d'augmenter la stabilité thermique des dispositifs au cours d'un traitement thermique à 150°C. Mais l'avantage majeur de lier les dérivés du fullerène entre eux est de pouvoir étendre ce processus de stabilisation à d'autres couples de matériaux polymères :dérivés du fullerène. L'évolution constante de nouveaux polymères à hauts rendements photovoltaïques nous a amené à développer un additif porteur de deux fonctions azides (BABP) à ajouter en troisième composant d'une couche photo-active à base de polymères : dérivés du fullerène. Dans cette étude, nous avons montré que les molécules de BABP diffusent et réagissent sélectivement sur la cage des dérivés du fullerène à partir de 72°C. Comme pour le PC₆₁B-N₃, nous avons montré que l'ajout d'une faible quantité de BABP ne change pas les performances initiales des dispositifs à base de P3HT :PC₆₁BM et permet de stabiliser les rendements énergétiques des dispositifs à leurs valeurs initiales au cours d'un traitement thermique à haute (150°C) et basse température (85°C). Suite à ces résultats, une collaboration avec le Prof. A. Facchetti a été initiée pour valider le caractère universel du BABP sur d'autres couples de matériaux polymères :dérivés du fullerène. Trois polymères à faibles bandes interdites ont été étudié : le PEB-1, le PEB-2 et le PTB7. Nous avons montré que l'accroche des dérivés du fullerène (PC₆₁BM, PC₇₁BM) par le BABP permet de supprimer dans chacun des cas la micro-cristallisation de phase des composés au cours d'un traitement thermique. De plus, l'ajout d'une quantité optimale de BABP n'influence pas les hautes performances des cellules solaires. Dans le cas du premier mélange étudié (PEB-1 :PC₆₁BM), la suppression des la micro-cristallisation du PC₆₁BM permet de stabiliser thermiquement les dispositifs en comparaison aux références mais une chute importante des performances est observée. Nous suggérons que d'autres processus de dégradation liés aux propriétés du polymère rentrent en jeu. Néanmoins, les travaux effectués chez POLYERA dans le cadre de cette étude n'ont pu être réalisés sur d'autres dispositifs pour comprendre l'origine de cette dégradation. Les études réalisés sur le PEB-2 et le PTB7 ont montré que l'ajout de BABP permet là aussi de stabiliser les performances photovoltaïques au cours d'un

traitement thermique prolongé avec une légère chute du courant de court-circuit après l'activation de la réticulation. En effet, la réticulation du BABP sur les dérivés du fullerène provoque la création de fullerènes multi-adduits auxquels ces polymères sont sensibles.

Lors de la fabrication des encres polymères : dérivés du fullerène, le BABP est ajouté dans la solution mère avant dépôt de la couche photo-active. Une optimisation de la morphologie après dépôt est alors réalisée soit par un séchage lent de la couche photo-active en atmosphère saturée de vapeurs de solvant, soit par l'utilisation d'un système co-solvant. Nous avons alors développé une série des dérivés du BABP qui permettent non seulement de stabiliser la couche photo-active lors d'un vieillissement thermique mais également d'apporter une nano-structuration entre le polymère et les dérivés du fullerène au cours du dépôt. A cet effet, deux molécules ont été synthétisées : un diester et un décane porteur de fonctions azotures. Les premières études consistent à étudier l'influence de la concentration de ces additifs dans un mélange P3HT :PC₆₁BM sur les performances photovoltaïques des dispositifs. Dans le cas du diester-N₃, une chute des performances a été constatée. Au vue des caractéristiques photovoltaïques obtenues, nous avons conclu que l'ajout de l'additif fait évoluer la couche photo-active vers un mélange homogène dans lequel l'absence de chemins de percolation empêche une collection des charges du dispositifs. En contraste, l'introduction du décane-Azoture permet d'améliorer les performances des cellules solaires lors du dépôt et plus spécifiquement lorsque le solvant hôte est du 1,2-dichlorobenzène. Nous avons montré par images AFM que son ajout diminue la taille des domaines de la couche photo-active, qui est bénéfique à la dissociation des excitons et la collection de charges dans le dispositif. En conséquence, une amélioration de 1,3% à 2,9% des rendements énergétiques des dispositifs est mesurée. Par après, nous avons également montré que les cellules solaires comportant le décane-Azoture ont un rendement photovoltaïque stabilisé à 2,3% contrairement aux dispositifs dans lesquels la croissance de micro-cristaux de PC₆₁BM fait chuter les performances photovoltaïques à 0,4% au cours du même traitement thermique. Enfin, il serait intéressant d'étudier l'effet du décane-Azide sur des dispositifs comportant des polymères à faible bande interdite, qui nécessitent généralement l'introduction d'additifs structurants pour obtenir une morphologie optimale de la couche photo-active.

6.4 Perspectives

Comme nous avons pu le voir aux début de ces travaux, les processus de dégradation dans une cellule solaire organique sont nombreux. De manière à découpler la dégradation apportée par le changement de morphologie de la couche photo-active au cours d'un traitement thermique des autres processus de dégradation, nous avons développé un protocole de vieillissement thermique des cellules solaires. Les résultats obtenus avec le BABP dans le cas d'un mélange P3HT :PC₆₁BM, nous ont permis

de valider que ce protocole permet bien d'étudier spécifiquement l'influence de la cristallisation des dérivés du fullerène sur les performances photovoltaïques des dispositifs. Suite à ces résultats, plusieurs collaborations ont été initiées. Et la première collaboration avec l'université de Waterloo consiste à étudier l'effet du BABP sur la stabilité des cellules solaires lors d'un vieillissement en conditions réelles (AM 1.5, atmosphère ambiante). Pour ce faire, le BABP a été introduit dans des cellules solaires encapsulées à base de P3HT :PC₆₁BM et PTB7 :PC₇₁BM. D'autres études sont également en cours comme le photo-vieillissement d'un mélange P3HT :PC₆₁BM avec et sans BABP réalisée par un de nos partenaires à Clermont-Ferrand. Egalement, plusieurs analyses d'imagerie par microscopie TEM sont en cours pour étudier de la ségrégation verticale des couches photo-actives au cours du traitement thermique. Enfin, basé sur la technologie de réticulation inventée dans le cadre de cette thèse, un nouveau projet (HELIOS¹) débutera le 1 janvier 2014 avec comme objectif l'incorporation d'additifs structurants et stabilisant la couche photo-active dans des modules à grande surface à hauts rendements photovoltaïques. Ce projet est en partenariat avec le Dr O. Dautel de Montpellier, le Prof. P. Hudhomme d'Angers, le Dr. G. Wantz de Bordeaux et les industriels Solvay et Armor. L'influence des additifs sur les performances photovoltaïques des modules y sera étudiée et une étude de vieillissement en condition réelle d'exposition solaire en extérieur sera effectuée sur plusieurs sites géographiques.

1. High-Efficiency Long-lived Organic Solar modules, PROGELEC 2013. ANR, coordinateur : G. Wantz

7.1 Optimisation des cellule solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM

La structure des cellules solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM utilisée est la suivante : ITO/ PEDOT-PSS (45nm)/couche photo-active (150nm)/Ca (20nm)/Al (80nm). Les différentes étapes d'optimisation des cellules solaires sont représentées sur la figure 7.1. L'ajout d'une concentration optimale de 3% volumique de 1,8 diiodooctane permet d'augmenter les rendements énergétiques des dispositifs de 4% à 5% (figure 7.1b). Lors de l'évaporation des électrodes supérieures (Ca, Al), les échantillons sont placés sous vide secondaire (6.10^{-6} mBar) pendant plus de 12 heures pour évaporer le 1,8 diiodooctane de la couche photo-active dans le but d'éviter un recuit ultérieur du film pour ne pas activer la réticulation des matériaux. Comme nous pouvons le constater sur la figure 7.1b, les performances photovoltaïques des dispositifs ne sont pas améliorer lors d'un recuit. Après optimisation, un rendement reproductible de 5,5% - 6% est obtenu. La concentration de PTB7 :PC₆₁BM est de 10 :15 mg pour 1mL de DCB. La couche photo-active est déposée à la tournette à une vitesse de 1000 tr.min⁻¹ pendant 60 secondes pour obtenir un film d'épaisseur de (150 ± 8) nm.

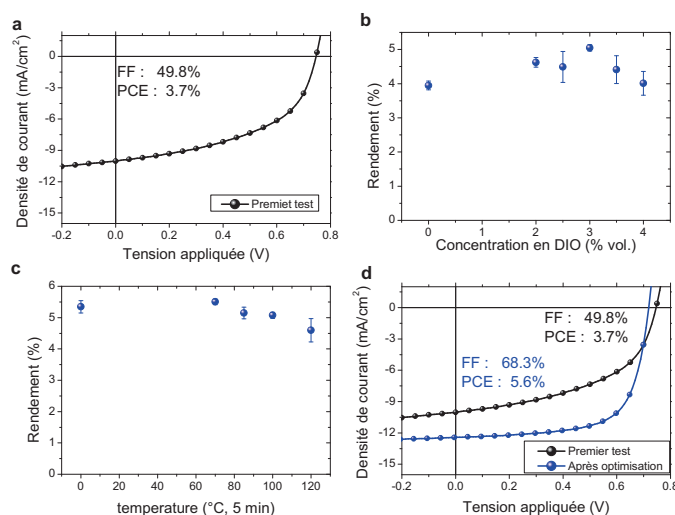


FIGURE 7.1 – Optimisation des cellules solaires à base de PTB7 :PC₆₁BM.

7.2 Optimisation des cellule solaires à base de PEB-2 :PC₆₁BM

Le mélange PEB-1 :PC₆₁BM a été introduit dans deux architectures de cellules différentes :

- structure conventionnelle : ITO/MoO₃ (10nm) /PEB-1 :PC₆₁BM/LiF (0.8nm)/Al (100nm)
- structure inverse : ITO/ZnO (35nm)/PEB-1 : PC₆₁BM/V₂O₅ (8nm)/Ag (60nm)

La concentration du mélange PEB-2 :PC₆₁BM est de 14 :28mg pour 1mL de CHCl₃ :DCB = 9 :1. La couche photo-active a été déposée à la tournette à une vitesse de 1500 Tr/min pendant 50s pour obtenir une épaisseur finale de (250 ± 5)nm. Les meilleures performances ont été obtenus avec la structure conventionnelle avec un rendement énergétique de 6%. Les caractéristiques photovoltaïques correspondantes sont représentées sur la figure 7.2

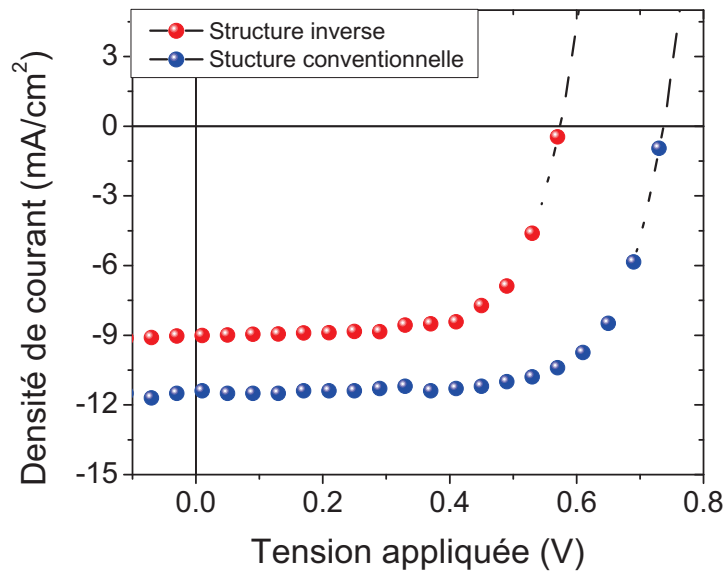


FIGURE 7.2 – Courbes J-V de dispositifs à base de PEB-1 :PC₆₁BM fabriquées en structure conventionnelle ou structure inverse.

7.3 Synthèse des matériaux

Le tableau 7.3.5 reprend les différentes structures et caractéristiques des matériaux réticulants étudiés au cours de cette thèse. La synthèse de chacun de ces matériaux est détaillé dans les sections suivantes :

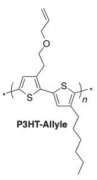
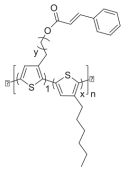
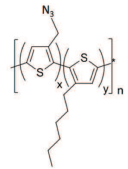
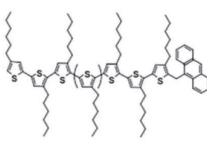
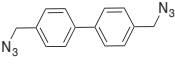
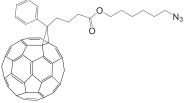

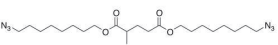
| Matériaux | Structure chimique | Synthèse |
|------------------------------------|---|--|
| Approche donneur-donneur | | |
| P3HT - Allyle |  | Dr O. Dautel AM2N |
| P3HT-Cinnamate |  | Dr. P. Bourgun AM2N |
| Approche donneur-accepteur | | |
| P3HT - N ₃ |  | Dr P. Bourgun AM2N |
| P3HT-Anthracène |  | S. Khiev IPREM |
| Approche accepteur-accepteur | | |
| BABP |  | M. Le Borgne C. Lecourtier L. Malassenet A. Salamero IMS |
| PC ₆₁ BM-N ₃ |  | Dr A. Diacon Pr. P. Hudhomme MOLTECH-Anjou |
| C10-N ₃ |  | Dr. O. Dautel AM2N |
| Diester-N ₃ |  | Dr. O. Dautel AM2N |

FIGURE 7.3 – Structures chimiques des matériaux réticulants synthétisés et étudiés au cours de cette thèse.

7.3.1 Préparation du P3HT-Allyle

La voie de synthèse du copolymère P3HT-Allyle est représentée sur la figure 7.4 :

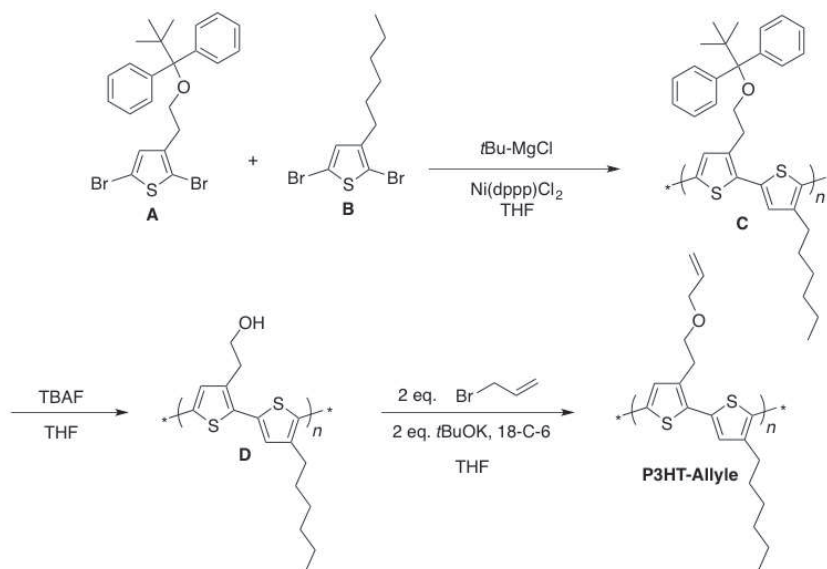


FIGURE 7.4 – Voie de synthèse du copolymère P3HT-Allyle.

7.3.1.1 Copolymère C

Une solution de *t*-BuMgCl (11.44 mL d'une solution 1.0 M dans le THF, 11.44 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de 3 g (5,72 mmol) de A et 1,87 g de 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene B (5,72 mmol) dans 60 mL de THF. Le mélange est ensuite agité à 60°C pendant 5 heures. Une quantité catalytique de Ni(dppp)Cl₂ (24,9 mg, 4,6.10⁻³ mmol, 0,4% molaire) est ajoutée au mélange réactionnel et la réaction est à nouveau agitée à 60°C pendant 20 heures. Le milieu est hydrolysé par l'ajout de 5 mL d'une solution aqueuse d'HCl (1 M) puis le produit brut est précipité par l'ajout de 150 mL de méthanol pour fournir le polymère C brut sous la forme d'un solide rouge foncé. Le solide est placé dans un extracteur Soxhlet et extrait successivement par du méthanol, de l'hexane et du chloroforme. La fraction extraite par du chloroforme est précipitée par l'ajout de méthanol pour fournir par centrifugation 1,66 g (Rdt = 55%) de C sous forme d'un solide rouge foncé.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7.61 (m, 4H), 7.32 (m, 6H), 6.98 (m, 2H), 3.91 (m, 2H), 3.07 (m, 2H), 2.78 (m, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.32-1.43 (m, 6H), 1.02 (m, 9H), 0.90 (m, 3H).

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) : 139.8, 136.2, 135.8, 135.5, 133.6, 129.6, 127.6, 125.5, 63.9, 32.5, 31.7, 30.5, 30.3, 29.5, 29.3, 26.9, 22.6, 19.1, 14.1.

La régiorégularité du polymère C déterminée par RMN ¹H est supérieure à 95 %.

7.3.1.2 Copolymère D

Une solution de Bu₄NF⁺ (2.82 mL d'une solution dans le THF (1 M, 2.82 mmol) est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1 g du polymère C (1.88 mmol) dans 120 mL de THF à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité à 60°C pendant 20 heures avant d'être refroidit puis précipité par du méthanol pour fournir 540 mg (Rdt = 98%) de D sous la forme d'un solide rouge foncé.

RMN ¹H (400 MHz, THF-d₈) : 7.34 - 7.41 (m, 2H), 4.07 (m, 1H), 3.98 (m, 2H), 3.19 (m, 2H), 3.03 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.53 - 1.57 (m, 6H), 1.10 (t, 3H).

RMN ¹³C (400 MHz, THF-d₈) : 138.8, 138.7, 135.2, 135.1, 131.1, 130.9, 130.5, 130.2, 63.3, 34.5, 33.2, 32.0, 29.5, 30.7, 24.1, 15.0.

7.3.1.3 Copolymère P3HT-Allyle

0.4 g de tBuOK (3.7 mmol) et 20 mg de 18-C-6 sont ajoutés à une solution de 540 mg (1.85 mmol) du polymère D dans 100 mL de THF. 0,32 mL (3,7 mmol) de bromure d'allyle sont alors ajoutés. La réaction est agitée à 60°C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante 600 mg (Rdt = quantitatif) de P3HT-Allyle sont précipités par ajout de méthanol et récupérés par centrifugation.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : 7.00 - 7.11 (m, 2H), 5.96 (m, 1H), 5.32 (dd, 1H), 5.22 (dd, 1H), 4.06 (d, 2H), 3.76 (t, 2H), 3.13 (t, 2H), 2.82 (t, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.93 (t, 3H).

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) : 140.0, 139.9, 136.1, 135.9, 134.8, 129.3, 128.6, 116.9, 71.9, 69.9, 31.7, 30.5, 29.9, 29.5, 29.3, 22.6, 14.1. M_n = 28554, M_w = 54503, and PD (M_w / M_n) = 1.9 déterminés par GPC sur gel de polystyrène en utilisant le THF en tant que phase mobile.

FTIR (cm⁻¹) : 3082, 2930, 2858, 1510, 1454, 1100, 924, 820.

Ci-contre le spectre RMN (figure 7.5) du copolymère P3HT-Allyle

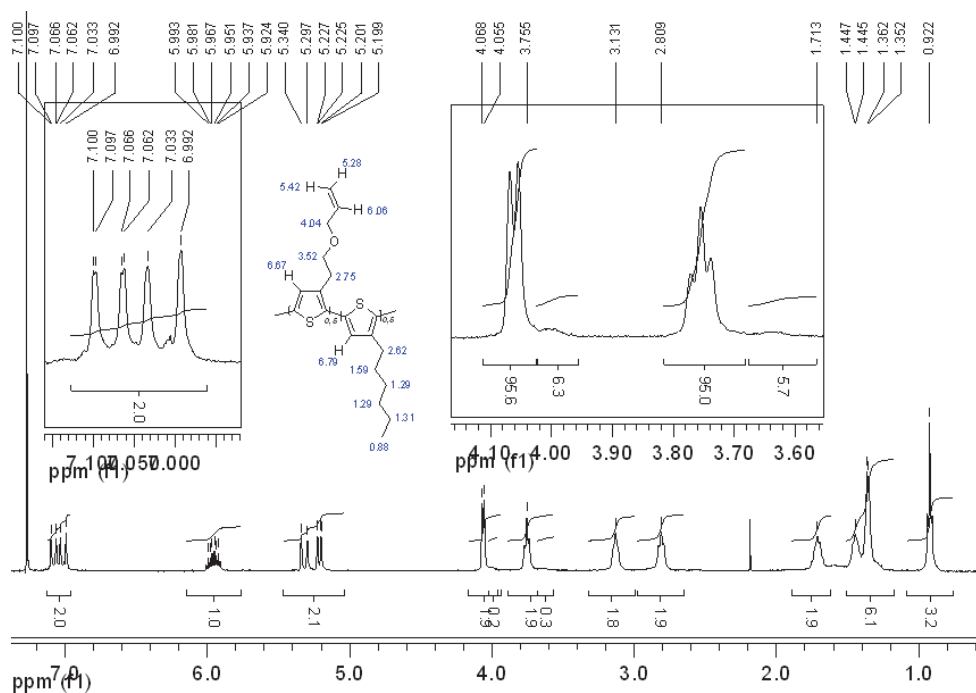


FIGURE 7.5 – Spectres RMN ^1H et du copolymère P3HT-allyle réalisé dans le CDCl_3 à 400 MHz.

7.3.2 Préparation du P3HT-Cinnamate

La voie de synthèse du copolymère P3HT-cinnamate est représentée sur la figure 7.3.2

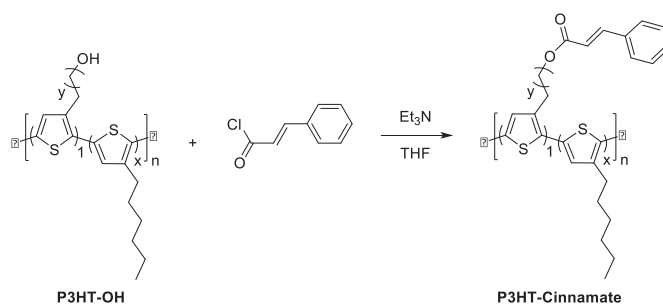
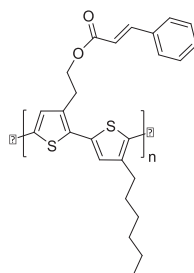


FIGURE 7.6 – Voie de synthèse du copolymère P3HT-Cinnamate.

Le copolymère P3HT-OH (avec $y=5$) a été synthétisé d'après la méthode décrite par Nam et al[93].



7.3.2.1 Copolymère P3HT-cinnamate (10%) (P3HT-C-2) :

Avec $x=9$ et $y=5$: Une solution de polymère alcool (201 mg ; 0,120 mmol) dans 40 mL de THF anhydre et 20 mL de toluène anhydre est chauffée à 60°C. De la Et₃N (3,5 mL ; 25 mmol) est ajoutée à la solution, puis le chlorure de trans-cinnamoyle (200 mg ; 1,2 mmol). Le milieu est agité à reflux (80°C) pendant 2 jours. La solution est précipitée dans du MeOH (400 mL), centrifugée, lavée avec du MeOH, puis trituré dans l'acétone. Une poudre violette foncée est obtenue avec un rendement de 98% (213 mg).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : $\delta(\text{ppm}) = 7,68$ (d, 1H) ; 7,51 (m, 2H) ; 7,36 (m, 3H) ; 6,98 (s, 10H) ; 6,43 (d, 1H) ; 4,22 (t, 2H) ; 2,81 (m, 19,5H) ; 2,58 (m, 0,5H) ; 1,71 (m, 20H) ; 1,44 (m, 20H) ; 1,35 (m, 40H) ; 0,90 (m, 27H)

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) : $\delta(\text{ppm}) = 144,58$; 139,89 ; 133,70 ; 130,49 ; 130,15 ; 128,84 ; 128,60 ; 128,04 ; 118,23 ; 31,70 ; 30,51 ; 29,47 ; 29,26 ; 28,75 ; 27,50 ; 22,65 ; 22,31 ; 14,12

GPC : Mn = 42011 ; Mw = 60841 ; PD (Mw / Mn) = 1,44822

UV-Vis. (λ_{max} en nm) : 272 ; 497 ; 552 ; 603

AE théorique : C, 72,37 ; H, 8,13 ; O, 1,77 ; S, 17,73, **expérimentale :** C, 72,18 ; H, 8,70 ; O, 2,70 ; S, 17,44

Point de fusion (« onset » au 2ème chauffage par DSC) : 185,6°C

La régiorégularité du polymère déterminée par RMN ¹H est supérieure à 95 %.

L'analyse thermogravimétrique du copolymère P3HT-Cinnamate (10%) est représenté ci-dessous

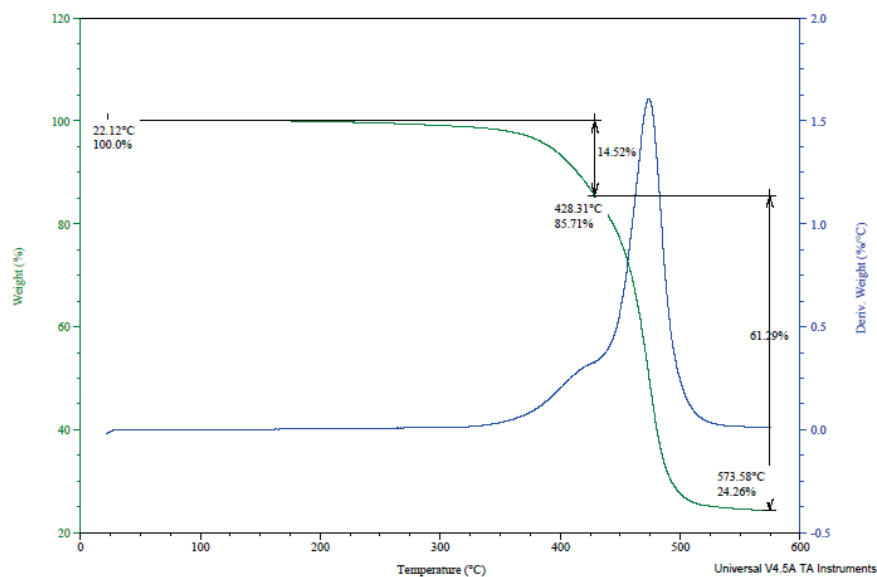


FIGURE 7.7 – Analyse thermogravimétrique du copolymère P3HT-Cinnamate (10%)

7.3.2.2 Copolymère P3HT-cinnamate (20%) (P3HT-C3)

Avec $x=4$ et $y=5$: Une solution de polymère alcool (200,3 mg ; 0,24 mmol) dans 50 mL de THF anhydre et 10 mL de toluène anhydre est chauffée à 60°C. De la Et₃N (7 mL ; 48 mmol) est ajoutée à la solution, puis le chlorure de trans-cinnamoyle (400 mg ; 2,4 mmol). Le milieu est agité à 80°C pendant 3 jours. La solution est précipitée dans du MeOH (300 mL), centrifugée, lavée à l'eau puis avec du MeOH. Une poudre rouge foncée est obtenue avec un rendement de 98% (227,5 mg).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 7,68 (d, 1H) ; 7,50 (m, 2H) ; 7,36 (m, 3H) ; 6,98 (s, 5H) ; 6,43 (d, 1H) ; 4,22 (t, 2H) ; 2,81 (t, 9,5H) ; 2,56 (m, 0,5H) ; 1,71 (m, 10H) ; 1,49 (m, 2H) ; 1,44 (m, 8H) ; 1,35 (m, 20H) ; 0,91 (m, 12H)

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 144,61 ; 139,89 ; 134,43 ; 133,69 ; 130,49 ; 130,18 ; 128,83 ; 128,60 ; 128,03 ; 118,20 ; 64,61 ; 31,69 ; 30,50 ; 29,46 ; 29,25 ; 28,73 ; 25,90 ; 22,65 ; 14,12

GPC : $M_n = 29726$; $M_w = 39144$; PD (M_w / M_n) = 1,31683

AE théorique : C, 72,49 ; H, 7,84 ; O, 3,27 ; S, 16,40, **expérimentale :** C, 68,19 ; H, 7,60 ; O, 5,13 ; S, 14,99

UV-Vis. (λ_{max} en nm) : 276 ; 497 ; 560 ; 607

Point de fusion (« onset » au 2ème chauffage par DSC) : 126,3°C

La régiorégularité du polymère déterminée par RMN ¹H est supérieure à 95 %.

L'analyse thermogravimétrique du copolymère P3HT-Cinnamate (50%) est représenté ci-dessous :

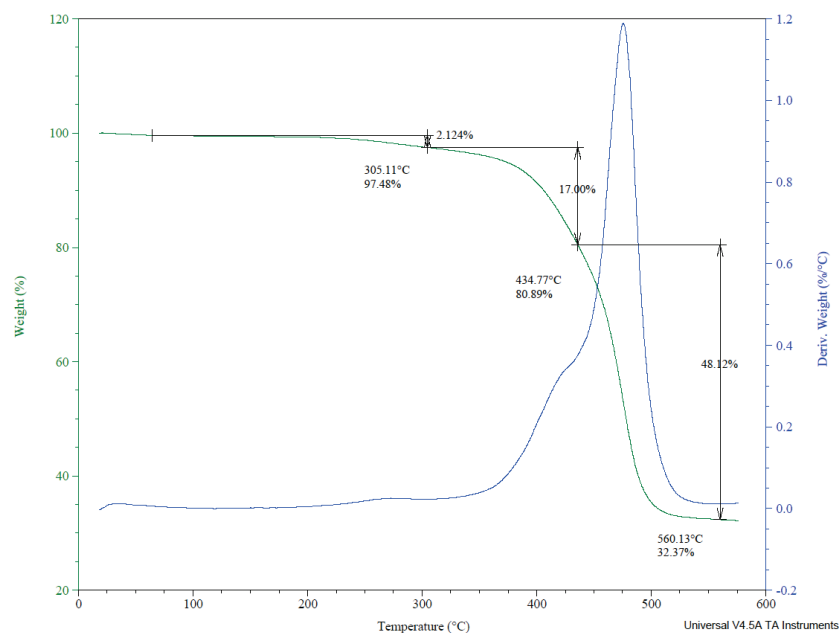


FIGURE 7.8 – Analyse thermogravimétrique du copolymère P3HT-Cinnamate (20%)

7.3.3 Préparation du P3HT-N₃

La voie de synthèse du copolymère P3HT-N₃ est représentée sur la figure 7.9

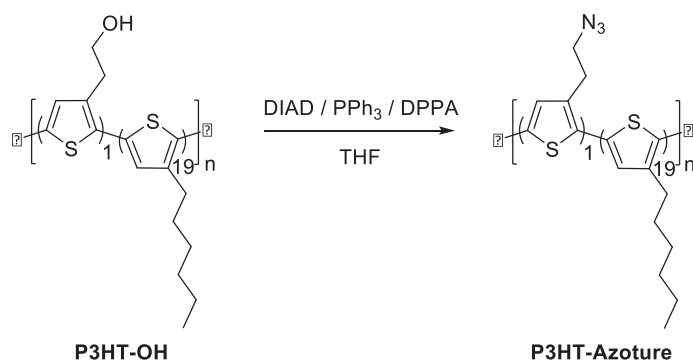


FIGURE 7.9 – Voie de synthèse du copolymère P3HT-N₃).

A une solution de polymère alcool (500,5 mg ; 0,15 mmol) dans du THF (70 mL) dissous à chaud (50°C) puis refroidit à température ambiante est ajouté du DIAD (202 mg ; 1 mmol) et du PPh₃ (269 mg ; 1 mmol), puis après 15 min d'agitation, du DPPA (275 mg ; 1 mmol). Le tout est agité à température ambiante, sous N₂ et à l'abri de la lumière pendant 1 semaine. Le produit est précipité dans un mélange MeOH/H₂O (4 :1), centrifugé et lavé

au méthanol. Une poudre violette foncée est obtenue avec un rendement de 99% (491,7 mg).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 6,98$ (m, 20H) ; 3,60 (t, 2H) ; 3,12 (t, 2H) ; 2,81 (t, 36H) ; 2,57 (t, 2H) ; 1,71 (m, 38H) ; 1,43 (m, 38H) ; 1,36 (m, 76H) ; 0,92 (t, 57H).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 139,89$; 133,69 ; 130,48 ; 128,60 ; 31,69 ; 30,51 ; 29,46 ; 29,26 ; 22,65 ; 14,12 **UV-Vis. (λ_{max} en nm) :** 350, 523, 554, 602

$M_n = 40489$, $M_w = 75854$, et PD (M_w / M_n) = 1,8735 déterminé par GPC

Le spectre d'analyse thermogravimétrique correspondant est représenté sur la figure 7.10 :

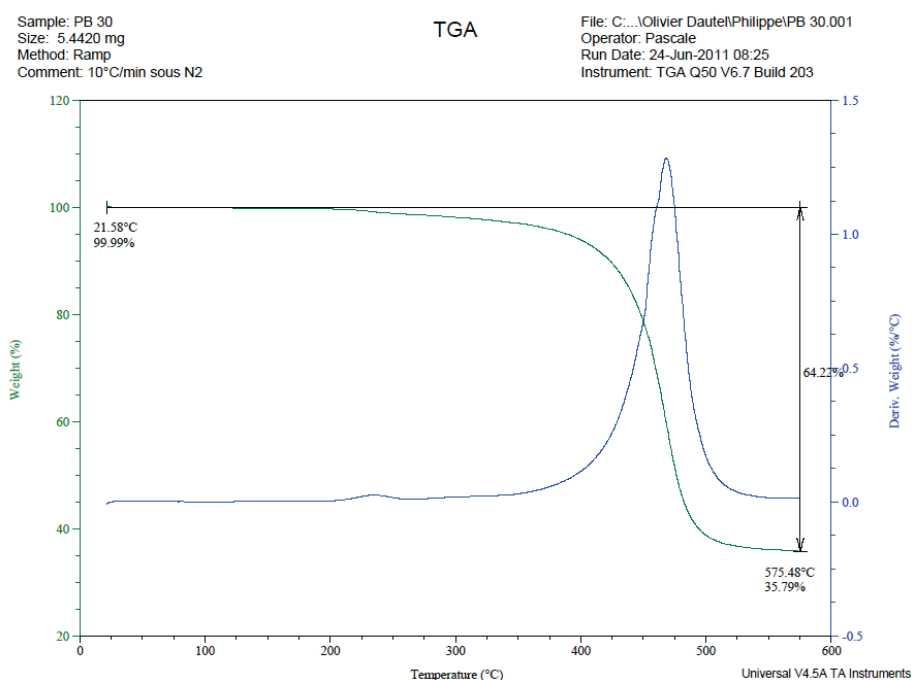


FIGURE 7.10 – Analyse thermogravimétrique du copolymère P3HT-Azide

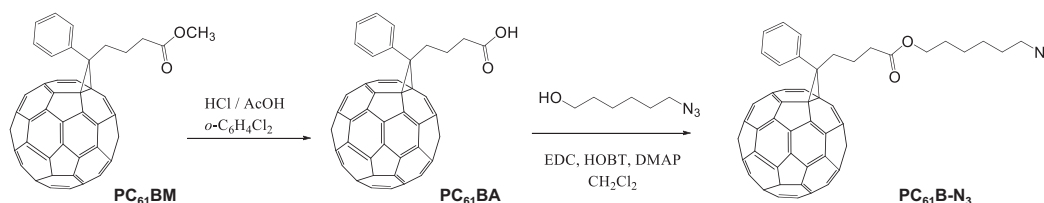
7.3.4 Préparation du P3HT-Anthracène

Le 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene a été préparé selon les procédures déjà décrites[153]. Tous les autres réactifs ont été achetés chez Aldrich ou ABCR. Le solvant THF a été utilisé fraîchement distillé et séché sur de la benzophénone et sous atmosphère d'azote. Toutes les réactions ont été réalisées dans des réacteurs préalablement séchés à la flamme sous flux d'azote. Dans un ballon tricol, le THF (31 mL), le 2,5-dibromo-3-hexylthiophène (0.931g, 2.85 mmol) et le chlorure d'isopropylmagnésium 2M dans le THF (1.6 mL) ont été mélangés sous agitation vigoureuse pendant 2 h à 29°C. Le catalyseur Ni(dppp)Cl_2 a ensuite été ajouté en une fois (26 mg, un équivalent pour 60 équivalents de monomère). Le milieu réactionnel a été ensuite agité 23 h de plus à température ambiante. Enfin, le chlorure de méthylantracène magnésium fraîchement préparé a été additionné (2.44 mmol) dans le THF (2 mL). La poly-

mérisation a été arrêtée avec une solution de HCl 1 M (5 mL). Le polymère a été précipité dans l'éthanol, lavé dans un appareil de Soxhlet avec de l'éthanol et le polymère a été extrait au chloroforme. Rendement 64 %, GPC : $M_n = 5600 \text{ g.mol}^{-1}$. $\delta = M_w/M_n = 1.14$. RMN 1H (ppm) : 7.0 (s, 20H), 2.8 (large, 40H), 2.6 (t bouts de chaînes, 2H), 1.7 (m, 42H), 1.4 (m, 84H), 0.9 (s, 63H) ; faibles raies de résonance dues aux bouts de chaînes : 7.8-7.9 (anthracène, large, ca 0.4H), 7.5 (anthracène, large, masquée par les bandes de rotation), 7.1 (s, 1H bouts de chaînes), 6.8 (1H bouts de chaînes, s), 5.5 (anthracène, large méthylène).

7.3.5 Préparation du PCBM-N₃

Le dérivé du fullerène nommé PCBM-N₃ est synthétisé en deux étapes à partir du composé PC₆₁BM, préparé au laboratoire selon la méthode décrite par F. Wudl et al[154]. L'hydrolyse de la fonction ester méthylique en acide carboxylique est suivie d'une estérification du PCBA utilisant l'alcool 6-azidohexan-1-ol selon le schéma suivant :



Le protocole d'estérification est le suivant : A une solution de [60]PCBA (200 mg, 0.245 mmol) dans du dichlorométhane (CH₂Cl₂) (30 mL) sont ajoutés successivement de l'hydroxybenzotriazole (HOBT) (33 mg, 0.223 mmol), du N-(3-diméthylaminopropyl) N'-carbodiimide (EDC) (120 μL , 0.669 mmol), de la 4-diméthylaminopyridine (27 mg, 0.223 mmol) puis une solution de 1.11 mmol (159 mg) de 6-azidohexan-1-ol[155] dans du dichlorométhane (10 mL). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous atmosphère d'argon pendant 2 à 3 jours. Le solvant est ensuite éliminé par concentration à l'évaporateur rotatif et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice avec CH₂Cl₂/Pentane 7/3 ou 8/2 comme mélange de solvants. Après concentration du solvant (sans chauffer le bain de l'évaporateur rotatif), le composé PCBM-N₃ est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 80%. Ce composé est rapidement mis en solution à la concentration de 40 mg/mL dans l'o-dichlorobenzène.

Le composé obtenu présente les caractéristiques suivantes :

RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz) : $\delta = 7.94$ (d, J=6.9 Hz, 2H ; o-H), 7.52 (m, 3H ; m,p-H), 4.07 (t, J= 6.6 Hz, 2H, COOCH₂), 3.26 (t, J=6.6 Hz, 2H, CH₂N₃), 2.91 (m, 2H ; PhCCH₂), 2.53 (t, J= 7.5 Hz, 2H ; CH₂COO), 2.23-2.15 (m, 2H ; CH₂CH₂COO), 1.63 (m, 4H ; CH₂CH₂N₃ et COOCH₂CH₂), 1.4-1.33 (m, 4H ; COOCH₂CH₂CH₂CH₂).

RMN 13C (CDCl₃, 75 MHz) : $\delta = 173.1, 148.8, 148.0, 145.9, 145.8, 145.3, 145.2, 145.2, 145.1, 145.0, 145.0, 144.8, 144.7, 144.7, 144.6, 144.5, 144.4, 144.0, 143.7, 143.1, 143.02, 142.97,$

142.92, 142.90, 142.2, 142.2, 142.1, 142.0, 141.0, 140.7, 138.0, 137.5, 136.7, 132.1, 128.4, 128.2, 79.9, 64.5, 51.8, 51.3, 34.1, 33.6, 28.7, 28.5, 28.4, 26.4, 25.5, 22.4.

SM (MALDI-TOF, mode positif, dithranol) : $m/z = 1021.18$, calculé pour $C_{77}H_{23}N_3O_2$; trouvé = 1022.19 $[M+H]^+$.

7.3.6 Préparation du BABP

La structure chimique du 4,4'-bis(azidométhyl)-1,1'-biphényle (BABP) est reprise sur la figure 7.11. Sa synthèse a été réalisée selon la méthode décrite par Rosa et al.[156]

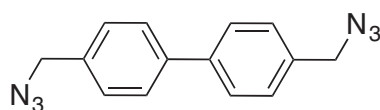


FIGURE 7.11 – Structure chimique du BABP

3.7g de NaN_3 sont ajoutés à une solution de 4,4'-bis(chlorométhyl)biphényle dans du DMF sec (60 mL). La solution est ensuite agitée à $90^\circ C$ pendant 24 heures et versée goutte à goutte dans 200 mL d'eau pour fournir un solide blanc collecté par filtration sur Büchner. Le solide est repris dans 100 mL de CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée par de l'eau (2 x 50 mL), séchée sur sulfate sodium anhydre et filtrée. Après concentration sous pression réduite, le BPN1 est obtenue sous forme d'un solide blanc. Ce dernier est purifié par recristallisation dans l'éther (Rdt = 95%).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ/ppm) : 7.63 (d, 4H), 7.41 (d, 4H), 4.41 (s, 4H).

Pf = $72^\circ C$

Ci-contre les spectres RMN et TGA (figure 7.12) :

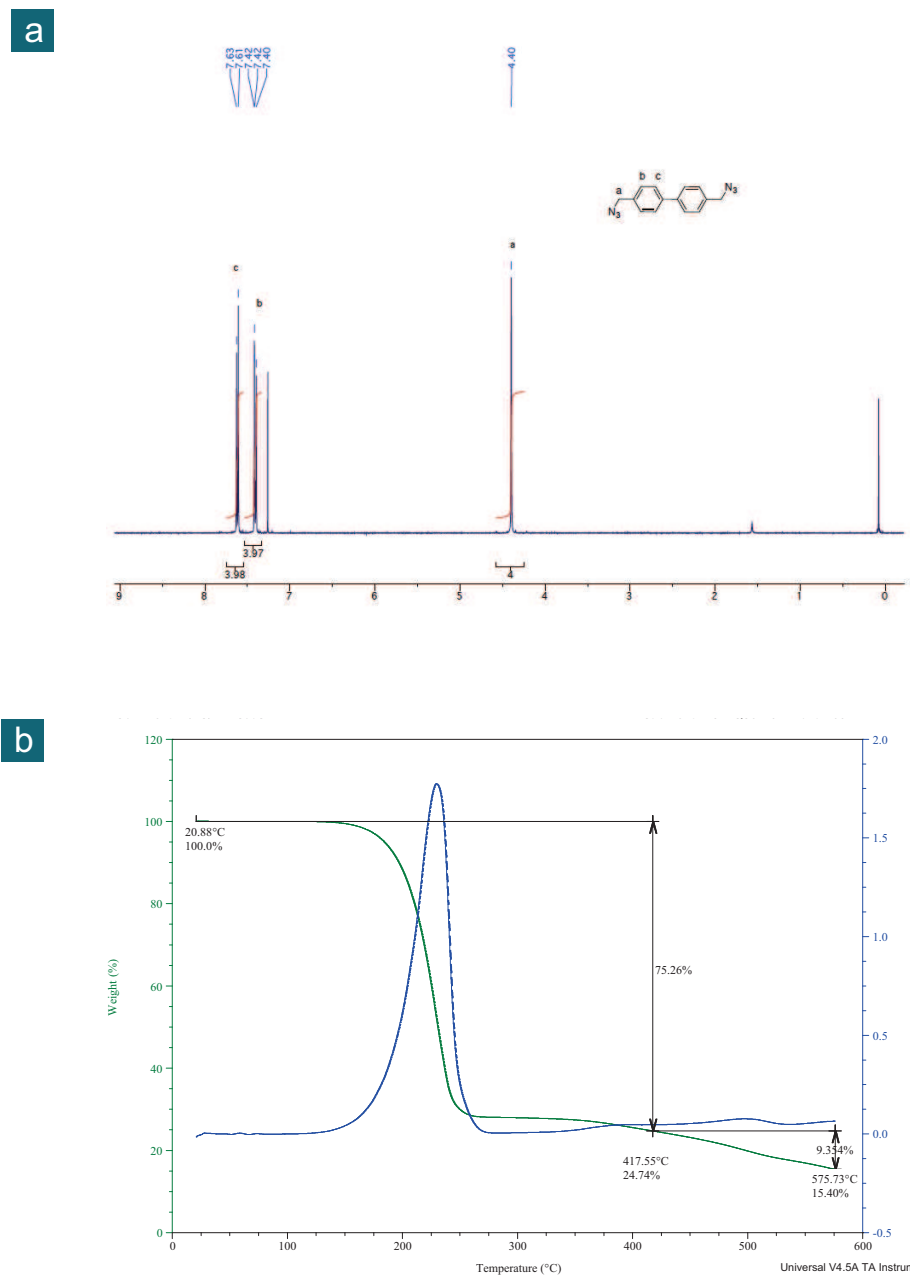


FIGURE 7.12 – Spectre RMN ^1H et analyse thermogravimétrique du BABP réalisé dans le CDCl_3 à 400 MHz

7.3.7 Préparation du diester-N₃

La synthèse du bis(8-azido-octyl) 2-méthylpentanedioate a été effectuée en une étape à partir du 8-azido-1-octanol (N₃(CH₂)₈OH) selon le Schéma 7.13 ci-dessous. Le 8-azido-1-octanol (N₃(CH₂)₈OH) a été synthétisé à partir du produit commercial 8-chloro-1-octanol (Cl(CH₂)₈OH) (Aldrich) selon le mode opératoire décrit par Pukin et coll[157].

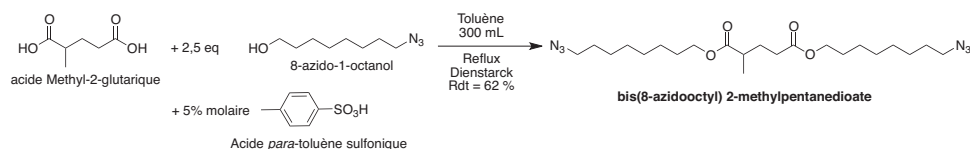


FIGURE 7.13 – Voie de synthèse du (bis(8-azido-octyl) 2-méthylpentanedioate) ou diester-N₃

A une solution d'acide méthyl-2-glutarique (2.3 g, 16 mmoles) et de 2,5 équivalents de 8-azido-1-octanol (6.9 g, 40 mmoles) dans 300 mL de toluène sec sont ajoutés 5% molaire d'acide para-toluène sulfonique (150 mg, 0.78 mmoles) dans un ballon de 500 mL. L'ensemble est surmonté d'un montage de Dean-Stark et porté à reflux pendant 48 heures. L'eau (0.57 mL) générée lors de la formation du diester est éliminée grâce au montage de Dean-Stark. Après retour à température ambiante, le mélange est lavé deux fois par une solution aqueuse de soude (4 g de NaOH dans 250 mL d'eau) puis deux fois par de l'eau (2x 250 mL). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée sous pression réduite. Le produit a finalement été purifié par colonne chromatographique (silice, pentane/dichlorométhane) pour fournir 4.5 g de bis(8-azido-octyl) 2-méthylpentanedioate sous forme d'une huile incolore (4.5 g, 62 %).

RMN ¹H (CDCl₃) δ/ppm : 4.061 (t, J = 6.8 Hz, 2H); 4.054 (t, J = 6.8 Hz, 2H); 3.25 (t, J = 6.8 Hz, 4H); 2.47 (tq, J = 7.2 et 1 Hz, 1H); 2.32 (m, 2H); 1.97 (m, 1H); 1.76 (m, 1H); 1.59 (m, 8H); 1.33 (m, 16H); 1.17 (d, J = 7.2 Hz, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ/ppm : 176.03; 173.16; 64.52; 64.46; 51.44; 38.86; 31.95; 29.08; 29.02; 28.81; 28.59; 26.63; 25.79; 17.08.

Ci-dessous les spectres RMN (figure 7.14a-b) et TGA (figure 7.15) du diester-N₃ :

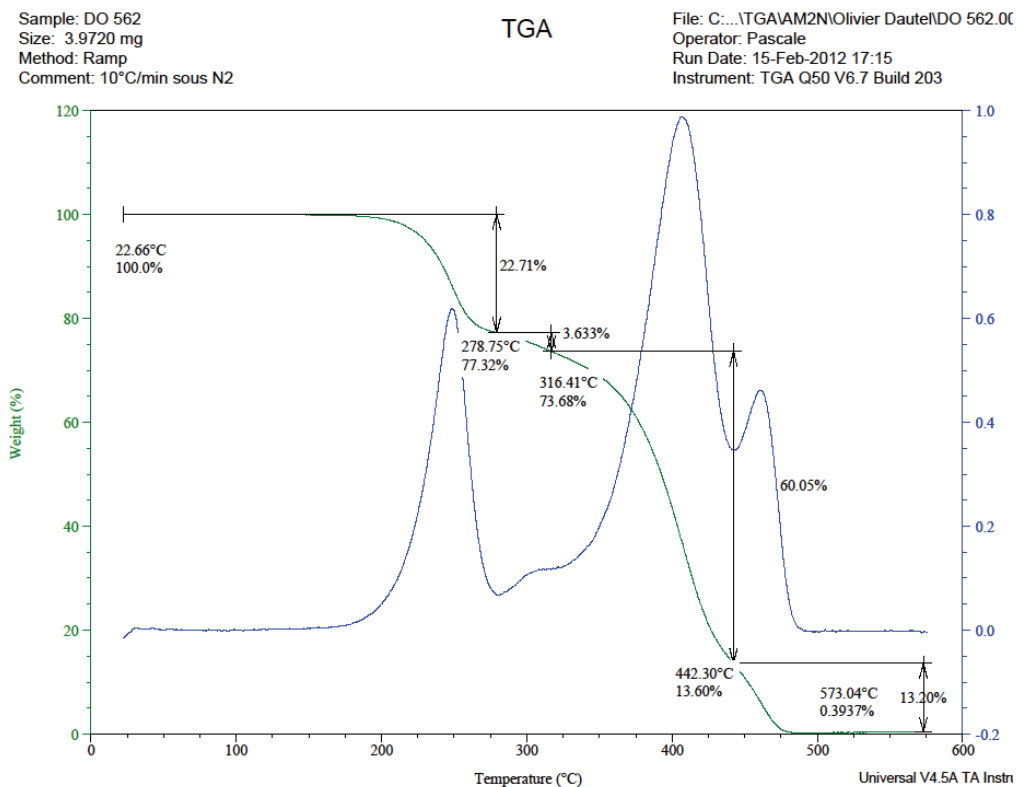


FIGURE 7.15 – Analyse thermogravimétrique du diester- N_3 .

7.3.8 Préparation du $C_{10}-N_3$

La structure chimique du $C_{10}-N_3$ est représentée sur la figure 7.16. Sa synthèse a été réalisée selon la méthode décrite par Thomas et al.[158].

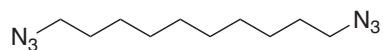
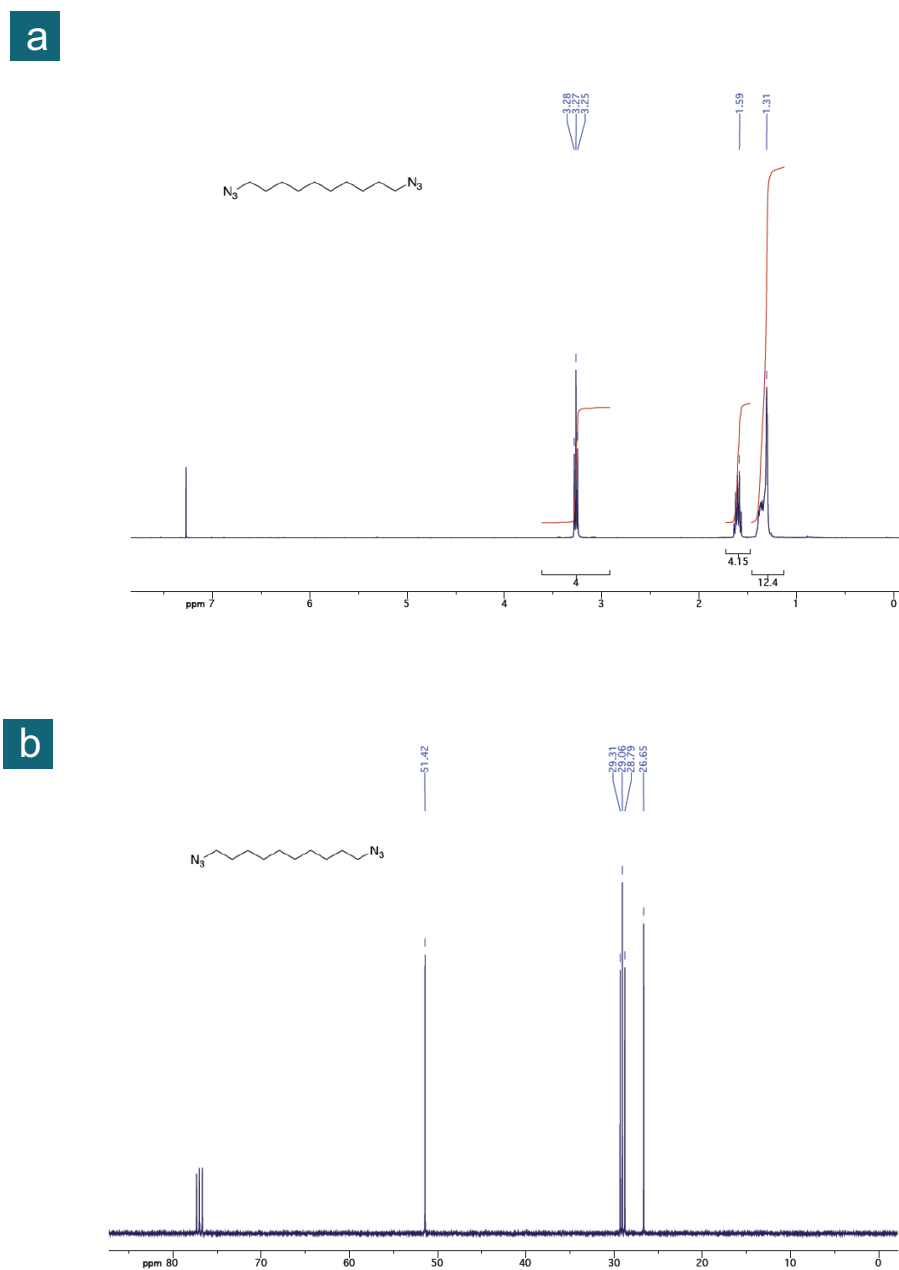
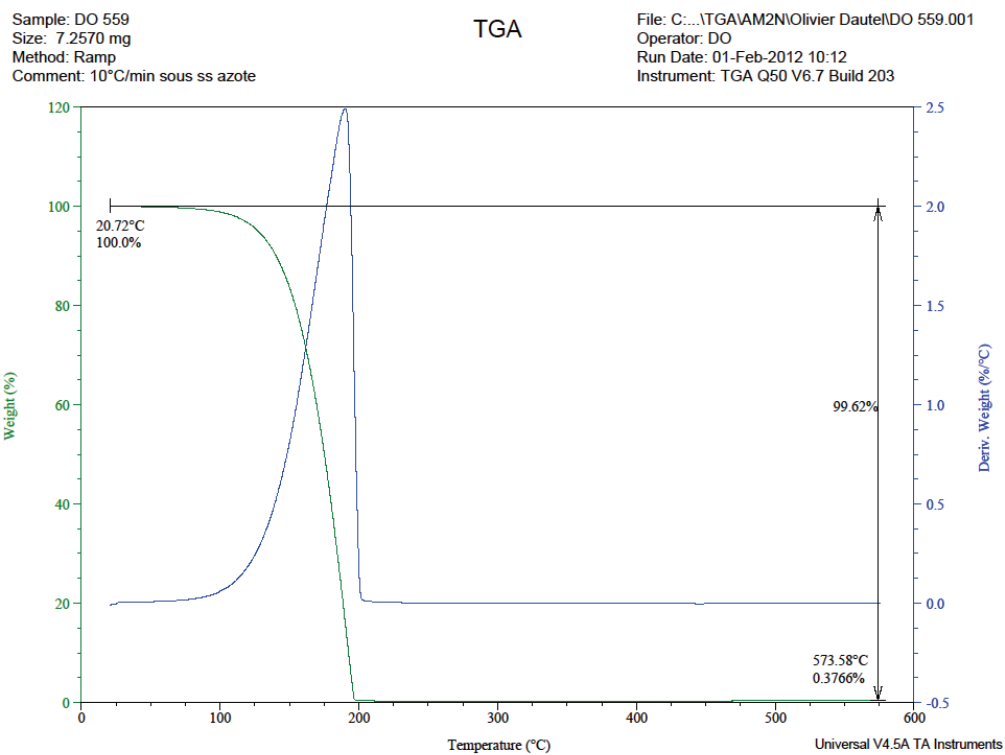


FIGURE 7.16 – Structure du $C_{10}-N_3$

Les spectres RMN au 1H et ^{13}C de la molécule sont représentés ci-dessous :

FIGURE 7.17 – Spectre RMN 1H du $C_{10}-N_3$ réalisé dans le $CDCl_3$ à 400 MHz.

FIGURE 7.18 – Analyse thermogravimétrique du $C_{10}-N_3$.

Liste des abréviations

- MEH-PPV** poly(2-methoxy-5-(20-ethylhexyloxy)-1,4- phénylene vinylene)
- PPV** polyphenylene vinylene
- P3HT** poly(3-hexylthiophène)
- P3AT** poly(3-alkylthiophene)
- TiO_x** oxyde de titane
- ZnO** oxyde de zinc
- MoO₃** molybdenum trioxide
- V₂O₅** pentoxyde de vanadium
- PEDOT-PSS** poly(3,4- éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate)
- ITO** oxyde d indium-étain
- HOMO** Highest Occupied Molecular Orbital
- LUMO** Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- PC₆₁BM** [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
- PC₇₁BM** [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
- CEPHORCAS** CELLules PHotovoltaïques ORganiques à Couche Active Stabilisée
- HABISOL** HABitat Intelligent et SOLaire photovoltaïque
- PPV** polyphenylene vinylene
- P3AT** poly(3-alkylthiophene)
- 3HT** 3-hexyl-thiophene
- MDMO-PPV** poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
- PCPDTBT** poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b ;3,4-b₀]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]
- PTB7** Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]
- s-FPA** ethylene bis(4-azido-2,3,5-trifluoro-6- isopropylbenzoate)
- P3CT** poly(3-carboxythiophene-co-thiophene)
- PCDTBT** poly[N - 9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole- alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
- PTB7** Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]
- s-FPA** ethylene bis(4-azido-2,3,5-trifluoro-6- isopropylbenzoate)
- BABP** 4,4'-bis(azidométhyl)-1,1'-biphényl
- ICBA** 1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[5,6]fullerene-C60

Bibliographie

- [1] R.P. Kusy and D.T. Turner. Electrical conductivity of a polyurethane elastomer containing segregated particles of nickel. *Journal of Applied Polymer Science*, 17 :1631–1633, 1973. (Cité en page 7.)
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (ch)x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16 :578–580, 1977. (Cité en page 7.)
- [3] B.R. Weinberger, M. Akhtar, and S.C. Gau. Polyacetylene photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 4 :187–197, 1977. (Cité en page 7.)
- [4] S. Glenis, G. Tourillon, and F. Garnier. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin solid film*, 139 :221–231, 1986. (Cité en page 7.)
- [5] S. Karg, W. Riess, V. Dyakonov, and M. Scwoerer. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 54 :427–433, 1993. (Cité en page 7.)
- [6] C.W. Tang. Device for the treatment of hiccups, 08 1979. (Cité en page 8.)
- [7] C.W. Tang. Twolayer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48 :184–185, 1986. (Cité en pages 8, 15 et 29.)
- [8] N.S. Saricftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanoc, A.J. Heeger, G. Stucky, and F. Wudl. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions : Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 62 :585–587, 1993. (Cité en page 8.)
- [9] S. Morita, A.A. Zakhidov, and K.Yoshinol. Wavelength dependence of junction characteristics of poly(3-alkylthiophene)/c60 layer. *Japanese Journal of Applied Physics.*, 32 :873–874, 1993. (Cité en page 8.)
- [10] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C.L. Wilkins. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 60 :532–538, 1995. (Cité en page 8.)
- [11] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger. Polymer photovoltaic cells : Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270 :1789–1791, 1995. (Cité en page 8.)
- [12] Y. He and Y. Li. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Physical chemistry chemical physics*, 13 :1970–1983, 1973. (Cité en page 8.)
- [13] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, Christoph Winder, N.S. Saricftci, and Pa. Denk. Effect of lif/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, 8 :1288–1290, 2002. (Cité en page 8.)
- [14] G. Dennler, M. Scharber, and C.J. Brabec. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 21 :1323–1338, 2009. (Cité en page 8.)

- [15] H. Hoppe and N.S. Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16 :45–61, 2006. (Cité en page 8.)
- [16] X. Yang and J. Loos. Toward high-performance polymer solar cells : The importance of morphology control. *Macromolecules*, 40 :1353–1362, 2007. (Cité en page 8.)
- [17] Y. Sun, C.J. Takacs, S.R. Cowan, X. Gong J.H. Seo, A. Roy, and A.J. Heeger. Efficient , air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using moo x as the anode interfacial layer. *Advanced materials*, 23 :2226–2230, 2011. (Cité en page 8.)
- [18] S.C. Price, A.C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, and W. You. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133 :4625–4631, 2011. (Cité en page 9.)
- [19] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, E. Poulitot, and S. Wakim. Bulk heterojunction solar cells using thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and dithieno[3,2-b :20,30-d]silole copolymer with a power conversion efficiency of 7.3%. *Journal of the American Chemical Society*, 133 :4250–4253, 2011. (Cité en pages 9, 45 et 99.)
- [20] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao. Enhanced power conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics*, 6 :591–595, 2012. (Cité en pages 9, 45 et 121.)
- [21] M. Jørgensen, J.E. Carlé, R.R. Søndergaard, M. Lauritzen, N.A. Dagnæs-Hansen, S.L. Byskov, T.R. Andersen, T.T. Larsen-Olsen, A.P. Böttiger, B. Andreasen, L. Fu, L. Zuo, Y. Liu, E. Bundgaard, X. Zhan, H. Chen, and F.C. Krebs. The state of organic solar cells-a meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 6 :591–595, 2012. (Cité en page 9.)
- [22] W.R. Salaneck, R.H. Friend, and J.L. Brédas. Electronic structure of conjugated polymers : consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports*, 319 :231–251, 1999. (Cité en page 9.)
- [23] S.-S. Sun and L.R. Dalton. *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*. Taylor and Francis Group, 2008. (Cité en page 9.)
- [24] R.P. Mikalo and D. Schmeisser. Electric contacts on conductive polymers : sodium on poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). *Synthetic Metals*, 127 :273–277, 2002. (Cité en page 13.)
- [25] L. Peres, V. Vigneras, and S. Fasquel. Frequential and temporal analysis of two-dimensional photonic crystals for absorption enhancement in organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117 :239–245, 2013. (Cité en page 13.)
- [26] W.C.H. Choy. *Organic Solar Cells : Materials and Device Physics*. Springer, 2012. (Cité en page 14.)
- [27] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang. Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6 :153–161, 2012. (Cité en page 15.)
- [28] S. Chambon, E. Destouesse, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz. Towards an understanding of light activation processes in titanium oxide based inverted organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 112 :094503–1–6, 2012. (Cité en pages 20 et 46.)

- [29] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. Solvent annealing effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, 17 :1636–1644, 2007. (Cité en page 25.)
- [30] C.W. Tang and A.C. Albrecht. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics*, 62 :2139–2149, 1975. (Cité en page 29.)
- [31] J. You, C.-C. Chen, Z. Hong, K. Yoshimura, K. Ohya, R. Xu, S. Ye, J. Gao, G. Li, and Y. Yang. 10.2% power conversion efficiency polymer tandem solar cells consisting of two identical sub-cells. *Advanced Materials*, 25 :3973–3978, 2013. (Cité en page 29.)
- [32] F.C. Krebs M. Jørgensen, K. Norrman. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :686–714, 2008. (Cité en page 29.)
- [33] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, and L. Lutsen. Aging of a donor conjugated polymer : photochemical studies of degradation of poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 47 :317–331, 2007. (Cité en page 30.)
- [34] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître. Effects of long-term uv-visible light irradiation in the absence of oxygen on p3ht and p3ht :pcbm blend. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 :1572–1577, 2010. (Cité en page 30.)
- [35] M. Manceau, E. Bundgaard, J.E. Carl , O. Hagemann, M. Helgesen, R. Sondergaard, M. Jorgensen, and F.C. Krebs. Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells : a rule of thumb. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :4132–4141, 2011. (Cité en page 30.)
- [36] Y. Matsuo, A. Ozu, N. Obata, N. Fukuda, H. Tanaka, and E. Nakamura. Deterioration of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by a minute amount of oxidized fullerene. *Chemical Communications*, 48 :3878–3880, 2012. (Cité en page 30.)
- [37] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, and M. Firon. Photo- and thermal degradation of mdmo-ppv :pcbm blends. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 5 :394–398, 2007. (Cité en page 30.)
- [38] K. Feron, T. Nagle, L. Rozanski, B.B. Gong, and C. Fell. Spatially resolved photocurrent measurements of organic solar cells : tracking water ingress at edges and pinholes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109 :169–177, 2013. (Cité en page 31.)
- [39] B. Paci, A. Generosi, V.R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, and C. Senten. Time-resolved morphological study of organic thin film solar cells based on calcium/aluminium cathode material. *Chemical Physics Letters*, 461 :77–81, 2008. (Cité en page 31.)
- [40] A. Buri R. M ller D. Di Nuzzod P. Heremans E. Voroshazi, B. Verreet. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer :fullerene solar cells. *Organic Electronics*, 12 :736–744, 2011. (Cité en page 31.)
- [41] M.P. de Jong, L.J. van IJzendoorn, and M.J.A. de Voigt. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77 :2255, 2000. (Cité en page 31.)

- [42] F.C. Krebs and K. Norrman. Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 15 :697–712, 2000. (Cité en page 31.)
- [43] K. Ananthanarayanan K.H. Wong, M.D. Heinemann, J. Luther, and P. Balaya. Enhanced photocurrent and stability of organic solar cells using solution-based nio interfacial layer. *Solar Energy*, 86 :3190–3195, 2012. (Cité en page 31.)
- [44] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, and T. Riedl. Solution processed vanadium pentoxide as charge extraction layer for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1 :377–381, 2011. (Cité en page 31.)
- [45] K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt, and T. Riedl. Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer. *Thin Solid Films*, 518 :537–540, 2009. (Cité en page 31.)
- [46] Y. Sahin, S. Alem, R. de Bettignies, and J-M. Nunzi. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films*, 476 :340–343, 2005. (Cité en page 31.)
- [47] M.J. Tan, S. Zhong, Z. Chen J. Li, and W. Chen. Air-stable efficient inverted polymer solar cells using solution-processed nanocrystalline zno interfacial layer. *ACS applied materials interfaces*, 5 :4696–701, 2013. (Cité en page 31.)
- [48] M.S. White, D.C. Olson, S.E. Shaheen, N. Kopidakis, and D.S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived zno underlayer. *Applied Physics Letters*, 89 :143517, 2006. (Cité en page 31.)
- [49] N. Kim, W.J. Potscavage Jr., A. Sundaramoorthi, and S. Graham C. Henderson, B. Kipelen. A correlation study between barrier film performance and shelf lifetime of encapsulated organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 101 :140–146, 2012. (Cité en pages 32, 51, 54, 78, 83, 84 et 89.)
- [50] S.A. Gevorgyana, M.V. Madsen, M. Jørgensen H.F. Dama, C.J. Fell, K.F. Anderson, B.C. Duck, A. Mescheloff, E.A. Katz, A.Elschner, R.Roesch, H.Hoppe, M. Hermenau, and M. Riede and F.C. Krebs. Interlaboratory outdoor stability studies of flexible roll-to-roll coated organic photovoltaic modules : Stability over 10,000h. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116 :187–196, 2013. (Cité en page 32.)
- [51] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, and D.M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in conjugated polymers. *Nature*, 18 :685–688, 1999. (Cité en pages 33 et 58.)
- [52] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R.H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280 :1741–4, 1998. (Cité en page 33.)
- [53] H. Tang, S.W. Lefevre, and Z. Bao C.Y. Ryu. Solubility-driven thin film structures of regioregular poly(3-hexyl thiophene) using volatile solvents. *Applied Physics Letters*, 90 :172116, 2007. (Cité en page 33.)
- [54] M. Brinkmann and J.-C. Wittmann. Orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification : A simple method to reveal the semicrystalline structure

- of a conjugated polymer. *Advanced Materials*, 18 :860–863, 2006. (Cité en pages 33 et 34.)
- [55] L.J.A Koster, V.D. Mihailetschi, and P.W.M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88 :093511, 2006. (Cité en pages 34 et 35.)
- [56] E. Bundgaard and F.C. Krebs. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 :954–985, 2007. (Cité en page 34.)
- [57] P.E. Shaw, A. Ruseckas, and D.W. Samuel. Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene). *Advanced Materials*, 20 :3516–3520, 2008. (Cité en page 35.)
- [58] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano letters*, 5 :579–583, 2005. (Cité en pages 35 et 36.)
- [59] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A.J. Heeger. Thermally stable , efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, 15 :1617–1622, 2005. (Cité en page 35.)
- [60] P. Kohn, Z. Rong, K.H. Scherer, A. Sepe, M. Sommer, P. M ller-Buschbaum, R.H. Friend, U. Steiner, and S. H ttner. Crystallization-induced 10-nm structure formation in p3ht/pcbm blends. *Macromolecules*, 46 :4002–4013, 2013. (Cité en pages 35 et 36.)
- [61] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A.J. Heeger. New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. *Advanced Materials*, 18 :572–576, 2006. (Cité en page 36.)
- [62] M.D. Irwin, B. Buchholz, A.W. Hains, R.P.H. Chang, and t.J. Marks. p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *PNAS*, 105 :2783–2787, 2008. (Cité en page 36.)
- [63] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. ?solvent annealing? effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, 17 :1636–1644, 2007. (Cité en page 36.)
- [64] M. Weyland and P.A. Midgley. Electron tomography. *Materialstoday*, 7 :32–40, 2004. (Cité en page 36.)
- [65] S.S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, and J. Loos. Three-dimensional nanoscale organization of bulk heterojunction polymer solar cells. *Nano Letters*, 9 :507–13, 2008. (Cité en page 36.)
- [66] A.J. Moul  and K. Meerholtz. Controlling morphology in polymer -fullerene mixtures. *Advanced Materials*, 20 :240–245, 2008. (Cité en page 37.)
- [67] L. Li, G. Lu, and X. Yang. Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution. *Applied Physics Letters*, 92 :1984–1990, 2008. (Cité en page 37.)
- [68] F.-C. Chen, H.-C. Tseng, and C.-J. Ko. Solvent mixtures for improving device efficiency of polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 92 :103316, 2008. (Cité en page 37.)

- [69] H.-Y. Chen, H. Yang, G. Yang, S. Sista, R. Zadoyan, G. Li, and Y. Yang. Fast-grown interpenetrating network in poly(3-hexylthiophene) : Methanofullerenes solar cells processed with additive. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :746–753, 2009. (Cité en pages 37 et 99.)
- [70] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Advanced Materials*, 18 :2884–2889, 2006. (Cité en pages 38 et 99.)
- [71] J. Peet, J.Y. Kim, N. E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, and A.J. Heeger G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6 :497–500, 2007. (Cité en pages 38, 39 et 99.)
- [72] S.J. Lou, J.M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T.J. Marks, and L.X. Chen. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133 :20661–20663, 2011. (Cité en page 39.)
- [73] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4 :864–868, 2005. (Cité en pages 39 et 40.)
- [74] M.T. Dang, H. Bejbouji, M. Urien, O.J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch, and G. Wantz,. Polymeric solar cells based on p3ht :pcbm : Role of the casting solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :3408–3418, 2011. (Cité en page 40.)
- [75] M Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. Stavrinou, D.D.C. Bradley, and J. Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer :fullerene solar cell blends. *Nature materials*, 7 :158–64, 2008. (Cité en pages 40 et 41.)
- [76] A. Swinnen, I. Haeldermans, M. vande Ven, J. D’haen, G. Vanhoyland, S. Aresu, M. D’Olieslaeger, and J. Manca. Tuning the dimensions of c60-based needlelike crystals in blended thin films. *Advanced Functional Materials*, 16 :760–765, 2006. (Cité en pages 42 et 43.)
- [77] M.O. Reese and al. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1253–1267, 2011. (Cité en pages 43 et 111.)
- [78] X. Yang, J.K. van Duren, R. Janssen, M. Michels, and J. Loos. Morphology and thermal stability of the active layer in poly (p -phenylenevinylene)/ methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37 :2151–2158, 2004. (Cité en page 44.)
- [79] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A.J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3 :297–303, 2009. (Cité en pages 45 et 99.)
- [80] T. Wang, A.J. Pearson, A.D.F. Dunbar, P.A. Staniec, D.C. Watters, H. Yi, A.J. Ryan, R.A.L. Jones, A. Iraqi, and D.G. Lidezy. Correlating structure with function in thermally annealed pcdtbt :pc70bm photovoltaic blends. *Advanced Functional Materials*, 22 :1399–1408, 2012. (Cité en page 45.)

- [81] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22 :E135–E138, 2010. (Cité en pages 45 et 121.)
- [82] K. Sivula, Z.T. Ball, N. Watanabe, and J.M.J. Fréchet. Amphiphilic diblock copolymer compatibilizers and their effect on the morphology and performance of polythiophene :fullerene solar cells. *Advanced Materials*, 18 :206–120, 2006. (Cité en page 48.)
- [83] C. Renaud, S.-J. Mougner, E. Pavlopoulou, C. Brochon, G. Fleury, D. Daribew, G. Portale, E. Cloutet, S. Chambon, L. Vignau, and G. Hadziioannou. Block copolymer as a nanostructuring agent for high-efficiency and annealing-free bulk heterojunction organic solar cells. *Advanced Materials*, 24 :2196–2201, 2012. (Cité en page 48.)
- [84] R.C. Mulherin, S. Jung, S. Huettner, K. Johnson, P. Kohn, M. Sommer, S. Allard, U. Scherf, and N.C. Greenham. Ternary photovoltaic blends incorporating an all-conjugated donor -acceptor diblock copolymer. *Nano letters*, 11 :4846–4851, 2011. (Cité en page 48.)
- [85] Y. Zhang, H.L. Yip, Y. Sun, J.A. Davies, K.S. Chen, O. Acton, and A.K.Y. Jen. A simple and effective way of achieving highly efficient and thermally stable bulk-heterojunction polymer solar cells using amorphous fullerene derivatives as electron acceptor. *Chemistry of Materials*, 13 :2598–2600, 2009. (Cité en page 48.)
- [86] S. Bertho, G. Janssen, T.J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D’Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, and J. Manca. Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer : fullerene solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :753–760, 2008. (Cité en page 48.)
- [87] Y. Lin, J.A. Lim, Q. Wei, S.C.B. Mannsfeld, A.L. Briseno, and J.J. Watkins. Cooperative assembly of hydrogen-bonded diblock copolythiophene/fullerene blends for photovoltaic devices with well-defined morphologies and enhanced stability. *Chemistry of Materials*, 24 :622–632, 2012. (Cité en page 48.)
- [88] S. Bertho, B. Campo, F. Piersimoni, D. Spoltore, J. D’Haen, L. Lutsen, W. Maes, D. Vanderzande, and J.V. Manca. Improved thermal stability of bulk heterojunctions based on side-chain functionalized poly (3-alkylthiophene) copolymers and pcbm. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110 :69–76, 2013. (Cité en pages 48 et 51.)
- [89] G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme, and C. Dagon-Lartigau. Stabilising polymer-based bulk heterojunction solar cells via cross-linking. *Polymer International*, submitted, 2013. (Cité en pages 49, 50, 51, 53 et 91.)
- [90] O.J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J.-P. L re-Porte, J.-P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, and J.J.E. Moreau. Nanostructuring of phenylenevinylenediimide-bridged silsesquioxane : From electroluminescent molecular j-aggregates to photoresponsive polymeric h-aggregates. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :4892–4901, 2006. (Cité en pages 50 et 51.)
- [91] K.A. Murray, A.B. Holmes, S.C. Moratti, and R.H. Friend. The synthesis and crosslinking of substituted regioregular polythiophenes. *Synthetic Metals*, 76 :161–163, 1996. (Cité en pages 51, 54, 75, 76, 78 et 82.)

- [92] K.A. Murray, A.B. Holmes, S.C. Moratti, and G. Rumbles. Conformational changes in regioregular polythiophenes due to thermal crosslinking. *Journal of Materials Chemistry*, 9 :2109–2116, 1999. (Cité en pages 51, 76, 78 et 82.)
- [93] C.-Y. Nam, Y. Qin, Y.S. Park, H. Hlaing, X. Lu, B.M. Ocko, C.T. Black, and R.B. Grubbs. Photocrosslinkable azide-functionalized polythiophene for thermally stable bulk heterojunction solar cells. *Macromolecules*, 45 :2338–2347, 2012. (Cité en pages 51, 54, 78, 84, 85 et 148.)
- [94] X. Chen, L. Chen, and Y. Chen. The effect of photocrosslinkable groups on thermal stability of bulk heterojunction solar cells based on donor -acceptor-conjugated polymers. *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 51 : 4156-4166, 2013. (Cité en pages 51, 54, 56 et 57.)
- [95] B. Gholamkhash and S. Holdcroft. Toward stabilization of domains in polymer bulk heterojunction films. *Chemistry of Materials*, 22 :5371–5376, 2010. (Cité en pages 51, 77, 78 et 79.)
- [96] R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H.S.O. Chan, J.H. Burroughes, L.-L. Chua, R.H. Friend, and P.K.-H. Ho. High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains. *Nature Materials*, 9 :152–158, 2010. (Cité en pages 51, 76 et 101.)
- [97] R.-Q. Png, P.-J. Chia, S. Sivaramakrishnan, L.-Y. Wong, M. Zhou, L.-L. Chua, and P.K.H Ho. Electromigration of the conducting polymer in organic semiconductor devices and its stabilization by cross-linking. *Applied Physics Letters*, 91 :013511, 2007. (Cité en pages 51 et 101.)
- [98] B. Liu, R.-Q. Png, L.-H. Zhao, L.-L. Chua, R.H. Friend, and P.K.H. Ho. High internal quantum efficiency in fullerene solar cells based on crosslinked polymer donor networks. *Nature communication*, 3 :1321, 2012. (Cité en pages 51, 101 et 127.)
- [99] C. Tao, M. Aljada, P.E. Shaw, K.H. Lee, H. Cavaye, M.N. Balfour, R.J. Borthwick, M. James, P.L. Burn, I.R. Gentle, and P. Meredith. Controlling hierarchy in solution-processed polymer solar cells based on crosslinked p3ht. *Advanced Energy Materials*, 3 :105–112, 2013. (Cité en pages 51 et 101.)
- [100] B.J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J.M.J. Fréchet. Photocrosslinkable polythiophenes for efficient, thermally stable, organic photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 19 :2273–2281, 2009. (Cité en pages 51, 54 et 55.)
- [101] G. Griffini, J.D. Douglas, C. Piliego, T.W. Holcombe, S. Turri, J.M.J. Fréchet, and J.L. Mynar. Long-term thermal stability of high-efficiency polymer solar cells based on photocrosslinkable donor-acceptor conjugated polymers. *Advanced Materials*, 23 :1660–1664, 2011. (Cité en pages 51, 54 et 56.)
- [102] W. Li, L. Chen, Y. Chen, F. Li, and K. Yao. Photocrosslinkable liquid-crystalline polythiophenes with oriented nanostructure and stabilization for photovoltaics. *Organic Electronics*, 13 :104–113, 2011. (Cité en pages 51 et 54.)

- [103] S. Miyanishi, K. Tajima, and K. Hashimoto. Morphological stabilization of polymer photovoltaic cells by using cross-linkable poly(3-(5-hexenyl)thiophene). *Macromolecules*, 42 :1610–1618, 2009. (Cité en pages 51, 54, 55 et 57.)
- [104] H. Waters, J. Kettle, S.-W. Chang, C.-J. Su, W.-R. Wu, U.-S. Jeng, Y.-C. Tsai, and M. Horie. Organic photovoltaics based on a cross-linkable pcptdtb analogue. *Journal of Materials Chemistry*, 1 :7370–7378, 2013. (Cité en pages 51, 54 et 56.)
- [105] G. Brotas, J. Farinhas, Q. Ferreira, J. Morgado, and A. Charas. Nanostructured layers of a new cross-linkable poly(3-hexylthiophene) in organic photovoltaic cells. *Synthetic Metals*, 162 :2052–2058, 2012. (Cité en pages 51, 54 et 56.)
- [106] D.E. Markov, E. Amsterdam, P.W.M. Blom, A.B. Sieval, and J.C. Hummelen. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. *Journal of Physical Chemistry*, 109 :5266–5274, 2005. (Cité en pages 51 et 92.)
- [107] J.-F. Nierengarten and S. Setayesh. Towards polymerizable fullerene derivatives to stabilize the initially formed phases in bulk-heterojunction solar cells. *New Journal of Chemistry*, 30 :313–316, 2006. (Cité en pages 51 et 92.)
- [108] Z. Zhu, S. Hadjikyriacou, D. Waller, and R. Gaudiana. Stabilization of film morphology in polymer/fullerene heterojunction solar cells. *Journal of Science Part A Pure and Applied Chemistry*, 41 :1467–1487, 2004. (Cité en page 51.)
- [109] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, W. Schwinger, F. Schaffler, C. Topf, M.C. Scharber, Z. Zhu, and R. Gaudiana. Stabilization of the nanomorphology of polymer-fullerene bulk heterojunction blends using a novel polymerizable fullerene derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :5158–5163, 2005. (Cité en pages 51, 92 et 93.)
- [110] A. Charas, Q. Ferreira, J. Farinhas, M. Matos, L. Alcacer, and J. Morgado. Insoluble patterns of cross-linkable conjugated polymers from blend demixing in spin cast films. *Macromolecules*, 42 :7903–7912, 2009. (Cité en pages 51, 54 et 56.)
- [111] J. Farinhas, Q. Ferreira, R.E. Di Paolo, L. Alcacer, J. Morgado, and A. Charas. Nanostructured donor/acceptor interfaces in photovoltaic cells using columnar-grain films of a cross-linked poly(fluorene-alt-bithiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 21 :12511–12519, 2011. (Cité en pages 51, 54 et 56.)
- [112] Y.-J. Cheng, F.-Y. Cao, W.-C. Lin, C.-H. Chen, and C.-H. Hsieh. Self-assembled and cross-linked fullerene interlayer on titanium oxide for highly efficient inverted polymer solar cells. *Chemistry of Materials*, 23 :1512–1518, 2011. (Cité en pages 51, 92, 93 et 94.)
- [113] C.-H. Hsieh, Y.-J. Cheng, P.-J. Li, C.-H. Chen, M. Dubosc, R.-M. Liang, and C.-S. Hsu. Highly efficient and stable inverted polymer solar cells integrated with a cross-linked fullerene material as an interlayer. *Journal of the American Chemical Society*, 132 :4887–4893, 2010. (Cité en pages 51, 92 et 94.)
- [114] Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, Y. He, C.-S. Hsu, and Y. Li. combination of indene-c60 and cross-linked fullerene interlayer leading to highly efficient inverted polymer. *Journal of the American Chemical Society*, 132 :17381–17383, 2010. (Cité en pages 51 et 94.)

- [115] S. Khiev, L. Derue, G. Ayenew, H. Medlej, R. Brown, L. Rubatat, R.C. Hiorns, G. Wantz, and C. Dagon-Lartigau. Enhanced thermal stability of organic solar cells by using photolinkable end-capped polythiophenes. *Polymer Chemistry*, 4 :4145–4150, 2013. (Cité en pages 51, 86 et 87.)
- [116] X. Sallenave, O.J. Dautel, G. Wantz, P. Valvin, J.-P. Lère-Porte, and J.J.E. Moreau. Tuning and transcription of the supramolecular organization of a fluorescent silsesquioxane precursor into silica-based materials through direct photochemical hydrolysis polycondensation and micropatterning. *Advanced Functional Materials*, 19 :404–410, 2009. (Cité en page 51.)
- [117] F. Ouhib, M. Tomassetti, J. Manca, F. Piersimoni, D. Spoltore, S. Bertho, H. Moons, R. Lazzaroni, S. Desbief, C. Jerome, and C. Detrembleur. Thermally stable bulk heterojunctions solar cells based on cross-linkable acrylate-functionalized polythiophene diblock copolymers. *Macromolecules*, 46 :785–795, 2013. (Cité en pages 51 et 54.)
- [118] W.-W. Liang, C.-Y. Chang, Y.-Y. Lai, S.-W. Cheng, H.-H. Chang, Y.-Y. Lai, Y.-J. Cheng, C.-L. Wang, and C.-S. Hsu. Formation of nanostructured fullerene interlayer through accelerated self-assembly and cross-linking of trichlorosilane moieties leading to enhanced efficiency of photovoltaic cells. *Macromolecules*, 46 :4781–4789, 2013. (Cité en pages 51, 92 et 93.)
- [119] D. He, X. Du, W. Zhang, Z. Xiao, and L. Ding. Improving the stability of p3ht/pc61bm solar cells by a thermal crosslinker. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 :4589–4594, 2013. (Cité en pages 51 et 100.)
- [120] J.E. Carlé, B. Andreasen, T. Tromholt, M.V. Madsen, K. Norman, M. Jorgensen, and F.C. Krebs. Comparative studies of photochemical cross-linking methods for stabilizing the bulk hetero-junction morphology in polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :24417–24423, 2012. (Cité en page 56.)
- [121] N. Kiriy, E. Jähne, H.-J. Alder, M. Schneider, A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, D. Jehnichen, P. Simon, A.A. Fokin, and M. Stamm. One-dimensional aggregation of regio-regular polyalkylthiophenes. *Nano Letters*, 3 :707–712, 2003. (Cité en page 58.)
- [122] M.S.A. Abdou, F.P. Orfino, Y. Son, and S. Holdcroft. Interaction of oxygen with conjugated polymers : Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes). *Nature*, 119 :4518–4524, 1996. (Cité en page 58.)
- [123] K.-H. Yim, G.L. Whiting, C.E. Murphy, J.J.M. Halls, J.H. Burroughes, R.H. Friend, and J.-S. Kim. Controlling electrical properties of conjugated polymers via a solution-based p-type doping. *Advanced Materials*, 20 :3319–3324, 2008. (Cité en page 58.)
- [124] X. Li, J. Cui, W. Zhang, J. Huang, W. Li, C. Lin, Y. Jiang, Y. Zhang, and G. Li. Controllable photo-switching of cinnamate-based photonic films with remarkable stability. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :17953–17959, 2011. (Cité en page 64.)
- [125] S. Bertho, B. Campo, F. Piersimoni, D. Spoltore, J. D’Haen, L. Lutsen, W. Maes, D. Vanderzande, and J. Manca. Improved thermal stability of bulk heterojunctions based on side-chain functionalized poly(3-alkylthiophene) copolymers and pc61bm. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110 :69–76, 2013. (Cité en page 66.)

- [126] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, and R. Lapouyage. Photodimerization of anthracenes in fluid solutions : (part 2) mechanistic aspects of the photocycloaddition and of the photochemical and thermal cleavage. *Chemical Society Reviews*, 30 :248–263, 2001. (Cité en page 86.)
- [127] M. Coursan and J.-P. Desvergne. Reversible photodimerisation of α -wanthrylpolystyrenes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197 :1599–1608, 1996. (Cité en page 86.)
- [128] C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, Y.-L. Wang, and Y. Li. Enhanced performance and stability of a polymer solar cell by incorporation of vertically aligned, cross-linked fullerene nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 :9386–9390, 2011. (Cité en pages 92 et 95.)
- [129] A. Diacon, L. Derue, L. Hirsch, O. Dautel, G. Wantz, and P. Hudhomme. Cross-linkable c60-fullerene derivatives for efficient thermal stabilization of polymer bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, to be submitted. (Cité en page 95.)
- [130] H. Hachiya, T. Kakuta, M. Takami, and Y. Kabe. Syntheses and crystal structures of azafulleroid and aziridinofullerene bearing silyl or germyl benzene. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694 :630–636, 2009. (Cité en page 95.)
- [131] M.A. Faist, P. E. Keivanidis, S. Foster, P.H. Wöbkenberg, T.D. Anthopoulos, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, and J. Nelson. Effet of multiple adduct fullerenes on charge generation and transport in photovoltaic blends with poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). *Polymer Physics*, 49 :45–51, 2011. (Cité en pages 96 et 108.)
- [132] M. Lenes, S. W. Shelton, A.B. Sieval, D.F. Kronholm, J.C. Hummelen, and P.W.M. Blom. Electron trapping in higher adduct fullerene-based solar cells. *Advanced Functional Materials*, 19 :3002–3007, 2009. (Cité en pages 96 et 108.)
- [133] P. Sonar, J. P. F. Lim, and K. L. Chan. Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 4 :1558–1574, 2011. (Cité en page 99.)
- [134] P.H. Wöbkenberg, D.D.C. Bradley, D. Kronholm, J.C. Hummelen, D.M. de Leeuw, M. Cölle, and T.D. Anthopoulos. High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble c60 and c70 fullerene derivatives. *Synthetic Metals*, 11 :468–472, 2008. (Cité en page 100.)
- [135] M.-S. Ryu and J. Jang. Improvement of conversion efficiency of bulk heterojunction organic solar cells using photo-curable crosslinker. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 :1384–1388, 2010. (Cité en page 100.)
- [136] S.-H. Khong, S. Sivaramakrishnan, R.-Q. Png, L.-Y. Wong, P.-J. Chia, L.-L. Chia, and P.K.H. Ho. General photo-patterning of polyelectrolyte thin films via efficient ionic bis(fluorinated phenyl azide) photo-crosslinkers and their post-deposition modification. *Advanced Functional Materials*, 17 :2490–2499, 2007. (Cité en page 101.)
- [137] L. Derue, O. Dautel, A. Tournebize, M. Drees, H. Pan, S. Berthumeyrie, B. Pavaudeau, E. Cloutet, S. Chambon, L. Hirsch, A. Rivaton, P. Hudhomme, A. Facchetti, and

- G. Wantz. Universal stabilization of polymer-fullerene bulk heterojunction morphology for efficient photovoltaic solar cells. (*under preparation*), 2013. (Cité en pages 102 et 103.)
- [138] L. Derue, G. Wantz, O. Dautel, B. Pavageau, P. Hudhomme, and A. Diacon. Procédé de préparation d'une couche mince à caractère photovoltaïque à hétérojonction. FR12 53645, 2012. (Cité en page 102.)
- [139] M. Prato, Q.C. Li, F. Wudl, and V. Lucchini. Addition of azides to fullerene c60 : synthesis of azafulleroids. *Journal of the American Chemical Society*, 115 :1148–1150, 1993. (Cité en page 103.)
- [140] S. Ochiai, S. Imamura, S. Kannappan, K. Palanisamy, and P.-K. Shin. Characteristics and the effect of additives on the nanomorphology of ptb7 :pc71bm composite films. *Current Applied Physics*, 13 :S58–S63, 2013. (Cité en page 121.)
- [141] W. Yin and M. dadmun. A new model for the morphology of p3ht/pcbm organic photovoltaics from small-angle neutron scattering : Rivers and streams. *ACS Nano*, 5 :4756–4768, 2011. (Cité en page 123.)
- [142] N.D. Treat, M.A. Brady, G. Smith, M.F. Toney, E.J. Kramer, C.J. Hawker, and M.L. Chabinye. Interdiffusion of pcbm and p3ht reveals miscibility in a photovoltaically active blend. *Advanced energy materials*, 1 :82–89, 2011. (Cité en page 123.)
- [143] M. Pfannmöller, H. Flügge, G. Benner, I. Wacker, C. Sommer, M. Hanselmann, S. Schmale, H. Schmidt, F.A. Hamprecht, T. Rabe, W. Kowalsky, and R.R. Schröder. Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy. *Nano Letters*, 11 :3099–3107, 2011. (Cité en page 123.)
- [144] N.C. Miller, S. Sweetnam, E.T. Hoke, R. Gysel, C.E. Miller, J.A. Bartelt, X. Xie, M.F. Toney, and M.D. McGehee. Molecular packing and solar cell performance in blends of polymers with a bisadduct fullerene. *Nano Letters*, 12 :1566–1570, 2012. (Cité en page 123.)
- [145] W.L. Rance, A.J. Ferguson, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, D.S. Ginley, D.C. Olson, G. Rumbles, and N. Kopidakis. Photoinduced carrier generation and decay dynamics in intercalated and non-intercalated polymer :fullerene bulk heterojunctions. *ACS Nano*, 7 :5635–5646, 2011. (Cité en page 123.)
- [146] N.C. Miller, E. Cho, R. Gysel, C. Risko, V. Coropceanu, C.E. Miller, S. Sweetnam, A. Sellinger, M. Heeney, I. McCulloch, J.-L. Brédas, M.F. Toney, and M.D. McGehee. Factors governing intercalation of fullerenes and other small molecules between the side chains of semiconducting polymers used in solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2 :1208–1217, 2012. (Cité en page 123.)
- [147] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D.M. Bessani, L. Servant, and H. Aziz. Guiding the selection of processing additives for increasing the efficiency of bulk heterojunction polymeric solar cells. *Advanced Energy Materials*, page 10.1002/aenm.201300752, 2013. (Cité en page 127.)
- [148] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang. Effect of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. *Advanced Materials*, 18 :1783–1789, 2008. (Cité en page 127.)

- [149] F.-C. Chen, H.-C. Tseng, and C.-J. Ko. Solvent mixtures for improving device efficiency of polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 92 :103316, 2008. (Cité en page 127.)
- [150] T. Salim, L.H. Wong, B. Bräuer, R. Kukreja, Y.L. Foo, Z. Bao, and Y.M. Lam. Solvent additives and their effects on blend morphologies of bulk heterojunctions. *Journal of Materials Chemistry*, 21 :242–250, 2011. (Cité en page 127.)
- [151] J. Clark, C. Silva, R.H. Friend, and F.C. Spano. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors : Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Physical Review Letters*, 98 :206406, 2007. (Cité en page 128.)
- [152] J. Clark, J.-F. Chang, F.C. Spano, R.H. Friend, and C. Silva. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 98 :163306, 2009. (Cité en page 128.)
- [153] R.C. Hiorns, A. Khoukh, B. Goudet, and C. Dagron-Lartigau. Extremely regioregular poly(3-alkylthiophene)s from simplified chain-growth grignard metathesis polymerisations and the modification of their chain-ends. *Polymer International*, 55 :608–620, 2006. (Cité en page 152.)
- [154] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C.L. Wilkins. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 76 :532–538, 1995. (Cité en page 153.)
- [155] W. Shi, B.A. Nacev, B.T. Aftab, S. Head, C.M. Rudin, and J.O. Liu. Itraconazole side chain analogues : Structure activity relationship studies for inhibition of endothelial cell proliferation, vascular endothelial growth factor receptor 2 (vegfr2) glycosylation, and hedgehog signaling. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54 :7363–7374, 2011. (Cité en page 153.)
- [156] J.C. Rosa, D. Galanakis, A. Piergentili, K. Bhandari, C.R. Ganellin, P.M. Dunn, and D.H. Jenkinson. Synthesis, molecular modeling, and pharmacological testing of bisquinolinium cyclophanes : Potent, non-peptidic blockers of the apamin-sensitive Ca^{2+} -activated K^{+} channel. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43 :420–431, 2000. (Cité en page 154.)
- [157] A. Pukin, D.E.A. Florack, D. Brochu, L. van B, G.M. Visser, T. Wennekes, M. Gilbert, and H. Zuillhof. Chemoenzymatic synthesis of biotin-appended analogues of gangliosides gm2, gm1, gd1 and galnac-gd1a for solid-phase applications and improved elisa tests. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 9 :5809–5815, 2011. (Cité en page 156.)
- [158] J.R. Thomas, X. Liu, and P.J. Hergenrother. Size-specific ligands for rna hairpin loops. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :12434–12435, 2005. (Cité en page 158.)

Communications scientifiques

Brevet :

- "Procédé de préparation d'une couche mince à caractère photovoltaïque à hétérojonction"
L. Derue, G. Wantz, O. Dautel, A. Diacon, P. Hudhomme, B. Pavageau
Brevet n°FR12 53645, extension en cours.

Publications :

- "Enhanced thermal stability of organic solar cells by using photolinkable end-capped polythiophenes"
S. Khiev, L. Derue, G. Ayenew, H. Medlej, R. Brown, L. Rubatat, R. C. Hiorns, G. Wantz and C. Dagron-Lartigau.
Polym. Chem., 4, 4145-4150, 2013.
- "MoO₃ Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells"
S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch and G. Wantz.
Materials, 5, 2521-2536, 2012.
- "Universal stabilization of polymer-fullerene bulk heterojunction morphology for efficient photovoltaic solar cells"
L. Derue, O. Dautel, A. Tournebize, M. Drees, H. Pan, S. Berthumeyrie, B. Pavageau, E. Cloutet, S. Chambon, L. Hirsch, A. Rivaton, P. Hudhomme, A. Facchetti, G. Wantz.
Nat. Comm. (2013) submitted.
- "Stabilising the bulk heterojunction morphology of polymer solar cells via cross-linking"
G. Wantz, L. Derue, O. Dautel, A. Rivaton, P. Hudhomme, C. Dagron-Lartigau.
Polym. Inter. (2013). Submitted, under review.
- "Cross-linkable C₆₀-fullerene derivatives for efficient thermal stabilization of polymer bulk heterojunction solar cells"
A. Diacon, L. Derue, L. Hirsch, O. Dautel, G. Wantz, P. Hudhomme.
JACS (2013) to be submitted.
- "Photocrosslinkable cinnamate-functionalised polythiophene networks"
P. Bourgun, L. Derue, C. Saint-Marc, O. Dautel, L. Hirsch, S. Chambon, G. Wantz.
Under preparation.
- "Processing additive acting as crosslinker for efficient and thermally-stable polymer solar cells"
L. Derue, O. Dautel, L. Hirsch, G. Wantz.
Under preparation.

Résumé :

Dans une configuration optimale, la couche photo-active d'une cellule solaire organique forme une hétérojonction volumique entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons. Cette morphologie optimale se trouve dans un état thermodynamique métastable. Au cours d'un fonctionnement, l'absorption incidente provoque une élévation de la température des dispositifs. L'apport d'énergie thermique au système le fait évoluer vers un état thermodynamique stable correspondant à une micro-séparation de phase entre les deux matériaux nuisible aux performances photovoltaïques du dispositif. La solution à cette problématique envisagée dans cette thèse est de figer la morphologie optimale de la couche photo-active par réticulation chimique. Dans le but de prévenir la diffusion et la cristallisation des dérivés du fullerène, plusieurs approches ont été étudiées : la formation d'une maille de polymères réticulés, l'accroche des dérivés du fullerène aux chaînes du polymères ou la liaison entre plusieurs dérivés du fullerène. Les différentes fonctions réticulantes utilisées dans ces approches sont l'allyle, le cinnamate, l'anthracène et l'azoture. Au cours de ces travaux, des résultats satisfaisants ont été obtenus avec la fonction azoture. Basé sur cette fonction, nous avons développé un additif qui permet d'augmenter notablement la stabilité thermique des cellules solaires réticulées. Cette approche a été validée sur plusieurs couples de matériaux polymères/dérivés du fullerène à l'état de l'art

Mots clés : Photovoltaïque organique ; Rendements énergétiques ; Stabilisation de la morphologie ; Réticulation.

Abstract :

Efficient bulk-heterojunction solar cells require an interpenetrating network of electron donating and electron accepting materials. Indeed, the optimum nano-sized phase segregation is a thermodynamically metastable system. Under operating conditions, especially under solar illumination, the temperature of the solar cell increases significantly. Adding thermal energy to the system leads to further micro-phase separation that is harmful for photovoltaic device performances. In order to freeze the optimal morphology, several approaches based on chemical cross-linking have been studied : formation of cross-linked polymer network, binding fullerene derivatives to polymer side chains or cross-linking between fullerene derivatives. Different cross-linkable functions have been used : allyl, cinamate, anthracene and azide. A versatile stabilization strategy of bulk heterojunctions morphology has been found by mean of incorporating a cross-linkable additive in low amounts with different polymer :fullerene blends. This approach is validated on multiple materials at the state-of-the-art.

Keywords : Organic photovoltaic ; Efficiency ; Morphology stabilization ; Cross-linking