

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale n° 521 : Sciences et Ingénierie pour l'Information, Mathématiques (S2I)

Faculté de Sciences et Techniques de Limoges

XLIM - Département MINACOM

Thèse N° 74/2013

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue le 18 décembre 2013 à Limoges par

Ghislain BOLOMA

**Développement de composants photovoltaïques organiques et études de la
morphologie des couches à l'échelle nanométrique**

Thèse dirigée par M. Bernard RATIER et M. Johann BOUCLÉ

JURY :

Rapporteurs

Mme. A. RIVATON, *Dir., Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand*

M. Jean-Jacques SIMON, *Maître de Conférences, Université d'Aix-Marseille*

Examineurs

Mme. Laurence VIGNAU, *Professeur, Université de Bordeaux I*

M. Fabrice ROSSIGNOL, *Directeur de recherche, ENSCI Limoges*

M. Bernard RATIER, *Professeur, Université de Limoges*

M. Johann BOUCLÉ, *Maître de Conférences, Université de Limoges*

*A mes parents,
A mes filles, Théa Ghisana et Lisa Dorcas et ma compagne, Anaïse qui m'ont supportées
pendant toute la rédaction de ce manuscrit,
A toutes les personnes qui ont cru en moi et qui ont contribué de près comme de loin au
financement de mes études.*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du département MINACOM de l'Institut XLIM à Limoges. Je tiens à remercier particulièrement mes Directeurs de thèse : M. Bernard RATIER et M. Johann BOUCLÉ respectivement Professeur et Maître de conférences à l'Université de Limoges. Je vous exprime toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez témoignée, pour votre écoute et pour m'avoir supporté même quand ça n'allait pas... Merci pour vos encouragements, vos conseils et vos corrections.

Je voudrai remercier M. Fabrice ROSSIGNOL, Directeur de Recherche CNRS de m'avoir permis d'effectuer mes travaux au sein du laboratoire SPCTS en mettant à ma disposition le système AFM/Résiscope. Aussi, je lui exprime ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant envers M. Ludovic TORTECH du CEA-Saclay et Mme. Valérie COUDERT du SPCTS de m'avoir aidé à maîtriser l'usage de l'AFM.

Je remercie également Mme. Agnès RIVATON et M. Jean Jacques SIMON pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis bien conscient de la charge de travail à laquelle je vous ai soumis...

Je remercie Mme. Laurence VIGNAU pour avoir accepté de présider le Jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie profondément mes collègues avec qui j'ai partagé Bureau et équipement de travail : Jaouad MARZOUK, Anthony BARBOT, Richard GARUZ, Ahmad EL-HAJJ, Martin Schirr-Bonnans, Ahmad SKAIKY, Thomas KRAFT, car du plaisir à travailler avec eux. Je remercie les autres membres de l'équipe Optoélectronique plastique : M. Thierry TRIGAUD, M. Bruno LUCAS, M. Remy ANTONY sans oublier Marie-Laure GUILLAT, pour sa gentillesse.

Je remercie Chris MOUSSAVOU et Ferrys Ferdinand MOUKETE pour leurs conseils avisés quant à la rédaction et à la préparation de la soutenance d'une thèse.

Je remercie également mes amis pour leur soutien et plus particulièrement Sylvain, Arnaud, Styve, Serge, Darrel, pour vos encouragements.

Je remercie profondément Wenceslas LEBAKA, Serge MAMBENDA et Morny Ludvin LENDOYE pour leur soutien constant.

Je tiens à remercier Davy Ngodi MANGODO pour ses encouragements et la famille MOUANDZA pour leur soutien permanent.

Si je suis arrivé là aujourd'hui, c'est bien grâce au soutien sans faille de toute ma famille (Africainement parlant) qui a toujours cru en moi!

Mon aîné, Jacob IPITAHA ma dernière pensée est pour toi ! C'est grâce à tes conseils, gravés en moi depuis mon enfance que j'ai pu surmonter les moments difficiles de cette thèse et de regarder vers d'autres horizons.

Sommaire

Introduction Générale	19
CHAPITRE I : CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DE TYPE P3HT : PCBM	25
I. Introduction.....	27
II. Généralités.....	28
II.1. L'énergie solaire	28
II.2. Cellules photovoltaïques	28
III. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs).....	31
III.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques.....	32
IV. Mécanisme de conversion dans les couches organiques à hétérojonction en volume	38
IV.1. Grandeurs caractéristiques d'une cellule OPV	41
V. Différentes structures de cellules OPVs.....	46
V.1. Structure monocouche (de type Schottky).....	46
V.2. Structure bicouche (de type jonction PN).....	46
V.3. Structure à Hétérojonction en volume	47
VI. Morphologie de la couche active.....	50
VI.1. Introduction	50
VI.2. Le poly (3-hexylthiophène) : P3HT	51
VI.3. Le PCBM.....	55
VI.4. Morphologie des hétérojonctions de volume P3HT-PCBM	56
VII. Conclusion du Chapitre I.....	60

CHAPITRE II : PEUT-ON MONTRER UNE CORRELATION ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, PROCESS ET PERFORMANCES DES CELLULES P3HT:PCBM ? 63

I. Introduction.....	65
II. Matériaux utilisés dans le cadre de notre étude	66
III. Etude préliminaire.....	68
III.1. Estimation de l'incertitude de mesure	68
III.2. Optimisation de la couche de PEDOT-PSS.....	69
III.3. Choix de l'épaisseur de la couche active.....	71
IV. Influence des paramètres physico-chimiques des différents P3HT sur les performances des cellules solaires.....	72
IV.1. Effets liés à la masse moléculaire.....	72
IV.2. Etude du recuit thermique post production	77
V. Reproductibilité des résultats.....	83
VI. Amélioration des performances par combinaison de deux P3HT.....	84
VII. Conclusion du Chapitre II.....	86

CHAPITRE III : CARACTERISATION A L'ECHELLE LOCALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES COUCHES ORGANIQUES PAR CAFM..... 89

I. Introduction.....	91
II. La microscopie à force atomique (AFM).....	92
II.1. Principe de fonctionnement d'un AFM	92
II.2. Microscopie à champ proche dédiée aux propriétés électriques.....	95
II.3. L'AFM à pointe conductrice en mode contact (CAFM)	98
III. Objectifs de cette étude.....	102

<u>IV. Préparation des échantillons et montage expérimental CAFM.....</u>	<u>104</u>
IV.1. Préparation des échantillons	104
IV.2. Montage AFM/CAFM utilisé.....	105
IV.3. Choix de la pointe.....	106
IV.4. Paramètres d'acquisition des cartographies	109
<u>V. Méthode d'analyse des images de courant.....</u>	<u>114</u>
V.1. Influence du contact pointe/surface sur les niveaux de courant détectés	116
V.2. Un mot sur le signe des courants mesurés	118
<u>VI. Résultats expérimentaux – mode CAFM.....</u>	<u>119</u>
VI.1. Observations du substrat d'ITO	119
VI.2. Observations de la couche de PEDOT:PSS	125
VI.3. Premières observations sur le P3HT seul	126
VI.4. Mélanges P3HT:PCBM.....	129
<u>VII. Caractérisation des structures bicouches à base de P3HT et de C₆₀.....</u>	<u>135</u>
VII.1. Morphologie à grande échelle	135
VII.2. Morphologie et propriétés électriques locales	137
VII.3. Influence du recuit sur les propriétés du système PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀	140
<u>VIII. Caractérisations en mode pcAFM – résultats préliminaires</u>	<u>146</u>
VIII.1. Montage expérimental	146
VIII.2. Validation du banc de mesure CAFM dans l'obscurité.....	148
VIII.3. Premières cartographies de photo-courant sous illumination.....	151
<u>IX. Conclusion du Chapitre III.....</u>	<u>154</u>
Conclusion Générale	157
Perspectives	163
Annexe expérimentale	169
<u>I. Réalisation des cellules solaires.....</u>	<u>171</u>

I.1. Préparation des solutions mères P3HT:PCBM	171
I.2. Gravure et nettoyage du substrat verre/ITO	173
I.3. Présentation de la technique de dépôt par « spin coating » (à la tournette)	174
I.4. Dépôt de la couche de PEDOT-PSS	174
I.5. Dépôt de la couche active (P3HT : PCBM)	175
I.6. Dépôt par évaporation sous vide de la cathode	175

II. Caractérisations des dépôts **176**

II.1. Mesure de l'épaisseur des couches.	176
II.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible	177

III. Caractérisations J(V) des cellules : **177**

IV. Mesure d'IPCE (Incident Photon to efficiency) **178**

Bibliographie **181**

Liste des figures

Figure 1 : Evolution du rendement des différentes technologies photovoltaïques. Source : Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL).....	30
Figure 2 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu à la suite d'une augmentation de la conjugaison. Définition de l'affinité électronique A_e , du potentiel d'ionisation I_p	34
Figure 3 : Exemples de polymères conjugués les plus utilisés dans les OPVs (à droite les dérivés).....	35
Figure 4 : Exemples de molécules de type n, acceptrices d'électrons.....	37
Figure 5 : Exemple de molécules de type p, donneuses d'électrons	37
Figure 6 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant dans une hétérojonction organique.....	38
Figure 7 : Comparaison du spectre du P3HT:PCBM et du spectre solaire standard AM1.5 ..	39
Figure 8 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV idéale sous éclaircment	42
Figure 9 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV réelle sous éclaircment.....	43
Figure 10 : Définition des résistances série (r_s) et shunt (r_p)	43
Figure 11 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées	44
Figure 12 : La V_{CO} est donnée par la différence des niveaux HOMO du D et la LUMO de A	45
Figure 13 : Schéma de la morphologie idéale d'une cellule à hétérojonction volumique.....	48
Figure 14 : Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique..	48
Figure 15 : Structure complète d'une cellule à hétérojonction volumique.....	48
Figure 16 : liste des variables ajustables qui peuvent influencer la nano-morphologie de la couche active dans le cas des mélanges P3HT-PCBM, d'après Dang et al. [48].	50
Figure 17 : Schéma structurel du PT (gauche) et du P3HT (droite).....	51
Figure 18 : a) diades et b) triades régioisomères du P3HT (d'après la ref [48]).....	52
Figure 19 : a) Structure schématique de l'arrangement des chaînes de P3HT régiorégulier, b) en orientation parallèle, c) en orientation perpendiculaire et d) imbrication des chaînes alkyles (d'après la ref [51])	53
Figure 20 : Différentes formes de dérivés du C_{60} solubles (d'après ref [59]).....	56
Figure 21 : diagramme de phase eutectique d'un composé binaire. a et b correspondent respectivement à la phase solide des matériaux A et B.	57

Figure 22 : Caractéristiques J(V) montrant l'influence de l'épaisseur de la couche active BA02:PCBM) pour une concentration de 50 mg de P3HT– Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes.....	71
Figure 23 : Caractéristiques J(V) sous illumination AM1.5 obtenues pour divers rapports massiques P3HT:PCBM, a) couche active BA02-PCBM; b) couche active AL02-PCBM.	73
Figure 24 : Paramètres photovoltaïques (pour les polymères BA02 et AL02) obtenus pour divers rapports massiques P3HT:PCBM de 1 : X, où X étant la portion de la solution du PCBM représentée sur l'axe des abscisses.....	74
Figure 25 : Paramètres PV en fonction de la concentration totale des solutions pour les deux polymères BA02 et AL02 - L'épaisseur de la couche active est de 75 ± 5 nm et le recuit des cellules de 150 °C pendant 10 minutes.	76
Figure 26 : Répartition statistique des durées (c) et des températures de recuit (d) relevées dans les publications sur les cellules solaires à couche active P3HT-PCBM, d'après [103].	78
Figure 27 : évolution du rendement des cellules solaires à base de BA01 et BA02 ayant subi un recuit postproduction de 150°C, pour différents temps de recuit (en minute). L'évolution du rendement dans le cas d'un recuit à 100°C est également représentée.	79
Figure 28 : évolution des paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base d'AL02 ayant subi un recuit postproduction de 100, 110 et 130°C, pour deux différents temps de recuit. ...	79
Figure 29 : rendement des cellules solaires réalisées avec les 4 P3HT en fonction de la température de recuit. a) rendements; b) courants de court-circuit. (Les lignes pointillées servent à repérer les points cachés).	80
Figure 30 : a) diagramme de phase de différents systèmes binaires P3AT-PCBM en fonction de la concentration massique de P3AT emprunté à la référence [105]; b) évolution supposée du diagramme de phase d'un système P3HT-PCBM en fonction de la masse moléculaire.....	82
Figure 31 : Paramètre photovoltaïques des cellules provenant de différents lots du P3HT (BA02) pour une concentration en P3HT initiale de 50 mg/ml, un ratio P3HT : PCBM de 1 :0,8 et une épaisseur de la couche active est de ~ 150 nm - Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes	83
Figure 32: Représentation des paramètres photovoltaïques en fonction d'années d'achat des lots.....	84
Figure 33 : Caractéristiques J(V) des cellules de BA02 et du mélange de BA02 + BA01 pour une concentration en P3HT initiale de 50 mg/ml, un ratio P3HT : PCBM de 1 :0,8 et une épaisseur de la couche active est de ~ 150 nm - Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes.....	85
Figure 34 : Schéma de principe de l'AFM	93

Figure 35 : Allure des micro-leviers et des pointes	93
Figure 36 : A gauche : Différentes forces mises en jeu lorsque la pointe (en rouge) se rapproche la surface d'échantillon (en bleu). A droite : Résultante schématique des forces physiques pointe/échantillon.....	94
Figure 37 : a) apparition d'une tension V_k entre deux matériaux en regard l'un de l'autre. b) la tension est modifiée lorsqu'une polarisation externe est appliquée.....	96
Figure 38 : L'approche de la pointe près de la surface d'un échantillon génère une capacité $C(x, y, z)$	97
Figure 39 : Schéma de principe du CAFM.....	99
Figure 40 : Structures modèles de type « bicouches » pour l'interprétation des cartographies de photo-courants.....	103
Figure 41 : Mise en évidence des différents cas pouvant être rencontrés lors de l'étude des structures bicouches P3HT/ C_{60} . A gauche : inter-diffusion totale des deux matériaux ; au centre et à droite : inter-diffusion partielle.....	103
Figure 42 : Schéma de principe du montage utilisé. Le système de conversion est assuré par un module dédié de type « réscope » (LEGP/SUPELEC) [138].....	105
Figure 43 : Présentation du système AFM/Réscope (Agilent 5500)	106
Figure 44 : Représentation de l'effet de grossissement des objets en fonction du rayon de courbure.	107
Figure 45 : Topographies mésurées en mode contact sur la structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT :PCBM avec la pointe P1 (à gauche) et la pointe P2 (à droite).....	108
Figure 46 : Topographies obtenues à la surface de la couche d'ITO, P1(gauche) et P2(droite)	109
Figure 47 : (A gauche) Topologie d'une électrode d'ITO imagée sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ (fréquence de balayage de 1 ligne/s). (A droite) Topologie d'une couche de P3HT:PCBM imagée sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ (512×512 pixels). Dans les deux cas : pointe P2 en mode contact.....	111
Figure 48 : Mise en évidence des caractéristiques des profils AFM de topographie, de déflexion (mode contact) ou d'amplitude (en mode « tapping »). Les profils d'amplitude et de déflexion renseignent plus finement sur les interactions locales pointe/surface.	113
Figure 49 : de gauche à droite - topographie, dérivée de la topographie, et déflexion d'une couche d'ITO	113
Figure 50 : Profils correspondant aux images de la Figure 49	113
Figure 51 : Schéma synoptique du montage de mesure de cartographies des courants à la surface de l'ITO (à gauche) et d'un composite P3HT:PCBM (à droite).	114

Figure 52 : Topographie (a) et cartographie (b) de courant mesurées dans le noir à la surface d'une couche d'ITO. La tension de polarisation de la pointe est de 10 mV, la masse étant connectée à l'ITO. Deux profils particuliers de topographie et de courant sont donnés en (c) et (d) respectivement.	115
Figure 53 : Représentation du contact pointe-surface	116
Figure 54 : Courbe de force représentant la déflexion du micro-levier en fonction du déplacement en z de la surface par rapport à la pointe	117
Figure 55 : Images de topographie (a), de la déflexion (b) et de courant obtenues directement à la surface de la couche d'ITO, déposée sur un substrat en verre, pour une polarisation de 0V (c) et de 10 mV (d).	120
Figure 56 : Séparation des zones de faible conduction (vertes) de la cartographie de courant de la.....	121
Figure 57 : Effet du signe de la tension de polarisation sur la cartographie de courant mesurée sur une couche d'ITO vierge: -200 mV à gauche et 200 mV à droite	121
Figure 58 : histogrammes des courants cumulés extraits des cartographies de la Figure 57 (polarisation de -200 mV à gauche et 200 mV à droite).....	122
Figure 59 : Polygones des effectifs cumulés extraits des cartographies de la Figure 57.	122
Figure 60 : Evolution du courant total en fonction de la polarisation	123
Figure 61 : Mise en évidence du ménisque d'eau à la surface d'une couche	124
Figure 62 : Images de topographie d'une couche d'ITO pour une polarisation de la pointe de 0, 4, 6, et 8 V respectivement (de gauche à droite et de haut en bas). Une dégradation de la résolution est observée pour $V > 6$ V.....	125
Figure 63 : Topographie et cartographie de courant (polarisation de 0,5 V) obtenues à la surface de la couche de PEDOT:PSS de 30 nm d'épaisseur déposée sur un substrat d'ITO et recuit à 150°C/30min	126
Figure 64 : Cartographies de courant obtenues à la surface de la couche de type Verre/ITO/P3HT seul, sans recuit et sous deux polarisations différentes : (a) -1V et (b) +1V. Les profils de courant correspondants sont donnés en (c) et en (d) respectivement.	127
Figure 65 : Mise en évidence de l'effet de la dégradation de la surface de la couche pendant le balayage de la pointe : le premier scanne en $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$, puis le second de taille $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$...	128
Figure 66 : Histogramme des images de phase montrant l'évolution de la morphologie de la couche en fonction de la température de recuit : de la plus faible température (50 °C) à gauche à la température la plus élevée (150 ° C) en bas à droite.....	130

Figure 67 : Images de topographie, de phase, et d'amplitude des couches de P3HT (AL02):PCBM en fonction de la température de recuit : a), b), c) et d) sont respectivement recuits à 50, 110, 130 et 150 ° C.	132
Figure 68 : Topographie (à gauche), déflexion de la pointe (au centre), et courant (à droite) enregistrés à la surface d'une structure ITO/PEDOT:PSS (30nm)/P3HT:PCBM (110 nm) après recuit à 150°C. La polarisation de la pointe est de +2V.	133
Figure 69 : Profils extraits des images de la Figure 68 (topographie à gauche, déflexion au centre, courant à droite)	133
Figure 70 : Structures modèles de type bicouches analysées.	134
Figure 71 : Topographie des structures bicouches imagées sur des surfaces de 8 × 8 μm ² . ..	136
Figure 72 : Images de topographie (à gauche), de déflexion (au centre), et de courant (à droite, polarisation de +3V, dans le noir) des systèmes modèles bicouches à base de P3HT et de C ₆₀	138
Figure 73 : Représentation schématique de la structure énergétique des interfaces PEDOT:PSS/C ₆₀ et PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ [158]	139
Figure 74 : Structure du dispositif modèle bicouche utilisé pour l'étude de la morphologie en fonction de la température de recuit.....	140
Figure 75 : Images de topographie (en haut) et de déflexion (en bas) obtenues à la surface d'une structure bicouche de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ pour différentes températures de recuit (de gauche à droite) : 80°C, 120°C, 150°C et 200°C pendant 5 minutes.	141
Figure 76 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ recuite à 80°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.....	142
Figure 77 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ recuite à 150°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.....	143
Figure 78 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C ₆₀ recuite à 200°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.....	144
Figure 79 : (à gauche) Photographie du système d'illumination comprenant une source APEX couplée à une fibre optique à cœur liquide. A droite : comparaison des spectres d'émission du système d'illumination fibré (nommé « Simulateur » sur la légende) et du spectre solaire standard AM1.5G. Les spectres sont normalisés à 1 sur la gamme spectrale présentée.	147
Figure 80 : (Gauche) Principe de la mesure de cartographies de photo-courant par CAFM. (Droite) Photographie du montage réalisé.	148

Figure 81 : Topographie mesurées en mode <i>tapping</i> de couches actives P3HT:PCBM élaborées avec un rapport P3HT:PCBM de 1:0,8 (à gauche) et de 1:1,2 (à droite).....	149
Figure 82 : Cartographies de courant dans le noir de la couche active de P3HT:PCBM (1:1,2) obtenues sous une polarisation de la pointe de +2 V, pour différentes surfaces analysées : (gauche) 10×10 μm ² , (centre) 5×5 μm ² , (droite) 1×1 μm ²	149
Figure 83 : Cartographie de courant dans le noir en mode CAFM d'une couche de P3HT:PCBM (1:1,2) obtenue sur les équipements du service technique Scientec, sous une polarisation de +2V à l'aide du résiscope.	150
Figure 84 : Cartographies de photo-courants obtenues dans le noir et sous éclairage simulé sur une couche active P3HT:PCBM présentant un rapport massique de 1:1.2 (tension de polarisation de -2V)	151
Figure 85 : Images de topographie (à gauche) et du canal de détection en courant (à droite) associées à des structures ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (1:1,2), dans le noir et sous éclairage et pour différentes tensions de polarisation de la pointe par rapport à l'électrode d'ITO.	153
Figure 86 : Préparation des solutions à base de P3HT : PCBM.....	171
Figure 87 : Schéma d'un substrat verre ITO après la gravure (les zones gravées sont en blanc).	173
Figure 88 : Schéma de la tournette	174
Figure 89 : schéma du bloc de métallisation des cellules.....	175
Figure 90 : Structure des cellules photovoltaïques réalisées	176
Figure 91 : Banc de caractérisation J(V)	177
Figure 92 : Schéma de principe du banc de mesure d'IPCE	178

Liste des tableaux

Tableau 1 : Données issues des fiches techniques données par les fournisseurs des quatre P3HT	66
Tableau 2 : paramètres structurels des P3HTs mesurés par Aurélie Dupuis	67
Tableau 3 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS	69
Tableau 4 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de la durée de recuit de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules BA02 : ADS01	70
Tableau 5 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules.	70
Tableau 6 : Paramètres PV des cellules montrant l'influence de l'épaisseur de la couche active (BA02 : ADS01) pour une concentration de 50 mg de P3HT– Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes.	71
Tableau 7 : Paramètres PV associés à la Figure 33	85
Tableau 8: Caractéristiques des pointes utilisées	107
Tableau 9 : descriptif des différentes concentrations et Ratios	172
Tableau 10 : Exemples de définition de différents ratios	172

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, on voit augmenter la température moyenne de la planète. Tout montre que cette augmentation de la consommation énergétique reste constante, car elle n'est que la résultante directe de la croissance démographique mondiale d'une part, et de la demande liée à la consommation des pays émergents et des pays en voie développement d'autre part.

Les énergies fossiles (Charbon, Uranium, Pétrole et Gaz naturel), sont celles qui représentent une très grande partie de ces ressources aujourd'hui. Bien que diversifiées, ces ressources ne sont pas inépuisables et à ce rythme aujourd'hui de la consommation, l'exploitation des réserves prouvées ne pourra durer plus d'un siècle. Aussi, leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en grande partie responsable de l'effet de serre. Les méfaits de cet effet de serre sont déjà visibles depuis quelques années. Le réchauffement climatique met en péril de nombreuses populations de par le monde et la stabilité géopolitique même de certaines régions du globe est même menacée par des phénomènes climatiques majeurs.

Il est donc important de développer d'autres sources d'énergies, principalement issu des sources d'énergies renouvelables non polluantes, c'est-à-dire que leur exploitation produirait très peu ou pas de gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone.

Parmi ces alternatives, on peut citer l'énergie de la biomasse (production à partir des plantes), l'énergie éolienne (issue du vent), ou encore l'énergie solaire qui recouvre plusieurs technologies : l'énergie thermique (conversion de la chaleur en électricité) et l'énergie photovoltaïque. Cette dernière permet de transformer directement la lumière du soleil en électricité, grâce à des matériaux semi-conducteurs.

L'essor remarquable de l'énergie photovoltaïque est étroitement lié à la recherche spatiale et au besoin en alimentation des satellites de télécommunication. Avec une meilleure maîtrise de la technologie, les panneaux photovoltaïques ont quitté l'espace pour être utilisés sur la Terre. Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques, mais aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des halogénures, Arséniure de Gallium et bien d'autres. Toutes ces technologies n'ont pas permis à l'heure actuelle de baisser raisonnablement le prix du kilowatt-heure de l'énergie électrique issue des panneaux photovoltaïques pour qu'elle constitue une véritable alternative aux énergies fossiles.

Cependant, dès le début des années 80, un nouveau type de matériau voit le jour : l'effet photovoltaïque peut en effet être obtenu à partir de molécules ou de semi-conducteurs organiques. Ces nouveaux matériaux portent de grands espoirs car, ils sont peu onéreux à produire en grande quantité et ouvrent la voie à des volumes de production bien plus importants qui impliquent une baisse significative des coûts de fabrication que leurs homologues inorganiques.

Les avantages présentés par des cellules photovoltaïques organiques (une grande vitesse de production, des techniques dépôts en voie humide en continu sur de grandes surfaces et sur de supports flexibles et une intégration garantie dans tous les dispositifs utilisés au quotidien) par rapport à leurs homologues inorganiques a accru le développement de semi-conducteurs organiques, divers et variés.

C'est grâce à ces avantages que les cellules solaires organiques développées pour la production d'énergie par conversion photovoltaïque peuvent être une alternative à la technologie silicium pour une production de masse. Mais, elles ne présentent toutefois que des rendements très faibles par rapport aux cellules silicium. Elles reposent sur le concept de couche absorbante composite exploitant le transfert de charge photo-induit entre un polymère donneur d'électrons et une molécule accepteuse d'électrons. Le contrôle de la nanostructure de ces composites est crucial pour améliorer leurs rendements. La nanostructure conditionne en effet la séparation des charges photo-générées et leur acheminement vers les électrodes. En effet, la non maîtrise de la morphologie de la couche photo-active rend difficile la reproductibilité des performances de cellules à partir d'un même process.

Ce travail a été initié dans le cadre du projet CELASOL, réunissant plusieurs partenaires qui s'étaient donné pour objectif, de réaliser des cellules à rendement optimal par contrôle, à l'échelle nanométrique, de la morphologie de la couche active.

La caractérisation fine des cellules et de leur fonctionnement est effectuée selon deux axes principaux :

- l'étude des propriétés d'auto-organisation par AFM et AFM non contact sous ultraviolette en résolution sub-moléculaire.
- la cartographie de courants par AFM dans des conditions d'illumination simulant un spectre solaire et des mesures du potentiel électrique local de surface par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM).

Les travaux réalisés au sein de l'Institut X-LIM, dans le cadre de ce projet ont porté sur deux volets : le premier concerne l'optimisation des paramètres de réalisation de cellules en comparant les performances des cellules réalisées à partir de couches actives constituées de matériaux aux caractéristiques intrinsèques différents, et le second est basé sur l'étude de la morphologie des couches par la mesure de cartographie de courants par CAFM (microscopie à force atomique utilisant une pointe conductrice).

Le travail de cette thèse est réparti en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons une généralité sur les cellules photovoltaïques organiques en présentant les différentes générations de cellules et les différents types de cellules photovoltaïques organiques, leur principe de fonctionnement et l'état de l'art dans ce domaine. Dans un second temps nous montrons les paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer les performances d'une cellule ainsi que le schéma électrique équivalent. Nous mettons un terme à ce chapitre par l'étude de la morphologie des couches actives et des paramètres l'influençant : les caractéristiques physico-chimiques des polymères ainsi que des paramètres de réalisation et de traitement de cellules.

Dans le second chapitre nous présentons tout d'abord les matériaux utilisés et leurs caractéristiques. Ensuite, nous présentons des résultats portant sur l'optimisation des performances des cellules de type verre/ITO/PEDOT :PSS/P3HT :PCBM/Al. Nous présentons également les résultats justifiant la reproductibilité des performances à partir du process que nous avons mis en place. Enfin, nous présentons et comparons les performances de cellules issues d'un P3HT et celles issues de l'association de deux P3HT aux caractéristiques différentes.

Dans le dernier et troisième chapitre, dans un premier temps, nous présentons le microscope à force atomique, ses différents modes de fonctionnement, les domaines d'application de l'AFM à pointe conductrice (CAFM) ainsi que son utilisation à l'étude de composites à base de polymères conjugués. Nous présentons et analysons les images de cartographies de courant obtenues sur chacune des couches (ITO, PEDOT : PSS et la couche active P3HT : PCBM). Dans cette même partie, nous étudions l'influence du traitement thermique sur la formation de la morphologie dans des structures bicouches de type P3HT/C₆₀. Enfin, nous présentons le montage expérimental du système d'illumination (simulateur solaire fibré) et les résultats préliminaires des mesures de cartographies de photo-courants à la surface des couches P3HT:PCBM.

**CHAPITRE I : CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DE
TYPE P3HT : PCBM**

I. Introduction

Nous exposerons dans ce premier chapitre, le potentiel de l'énergie solaire comme source d'énergie alternative pour souligner l'importance de développer l'énergie photovoltaïque à bas coût de production. Un bref historique et un aperçu de l'état de l'art sur les différentes technologies de cellules photovoltaïques permettant de produire de l'électricité, grâce à la lumière solaire seront également présentés. Par la suite, nous présenterons les cellules photovoltaïques organiques plus en détail puisqu'elles font l'objet de ce travail.

D'abord, nous définirons la notion de semi-conducteur organique et présenterons quelques exemples parmi les plus étudiés de ces matériaux. Les mécanismes physiques mis en jeu lors de la conversion de la lumière du soleil en électricité seront ensuite présentés. Ainsi, nous finirons par les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques, puis nous définirons les paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque appelés aussi paramètres photovoltaïques.

Enfin, la présentation de matériaux utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que la morphologie des couches photo-actives des mélanges à hétérojonction volumique de types polymères : fullerènes seront largement étudiées dans le dernier paragraphe. Il s'agira de montrer l'influence des paramètres structuraux du polymère et des paramètres et conditions de réalisation des cellules sur les performances de ces dernières.

II. Généralités

II.1. L'énergie solaire

La matière première de l'énergie photovoltaïque est la lumière solaire. Source d'énergie inépuisable à l'échelle humaine, Le rayonnement solaire reçu chaque année à la surface de la terre est d'environ $1,6 \times 10^{18}$ kWh. Cette quantité d'énergie représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie, toutes formes et usages confondus [1]. Cette importante quantité d'énergie peut constituer une solution d'avenir pour répondre à la problématique de réduction de gaz à effet de serre par le développement des énergies solaires photovoltaïques à bas coût de production.

II.2. Cellules photovoltaïques

Découvert en 1839, par le physicien Français Antoine Becquerel, l'effet photoélectrique, communément appelé l'effet photovoltaïque correspond à l'apparition d'une tension aux bornes d'un matériau semi-conducteur exposé à la lumière. Smith et Adams ont respectivement confirmé en 1873 et 1876, la photoconductivité en travaillant sur du Sélénium [2]. Cela conduisit aux premiers testes des cellules photovoltaïques. Trente ans plus tard, en 1906, Pochettino et en 1913 Volmer découvrirent la photoconductivité dans l'anthracène. A partir de ces travaux, les recherches s'intensifièrent jusqu'à la reconnaissance, à la fin des années 1950 du potentiel d'utilisation des matériaux organiques comme des photorécepteurs dans les systèmes d'imageries. L'intérêt commercial et aussi scientifique ont conduit à une recherche accrue de la photoconductivité et des sujets connexes. Au début des années 1960, il a été découvert que de nombreux colorants, comme le bleu de méthylène, avaient des propriétés semi-conductrices. Ces colorants font donc partie des premiers matériaux organiques avoir été testés pour la conversion photovoltaïque [3], [4]. Mais, la compréhension de l'effet photovoltaïque à partir des cellules photoélectriques organiques à été facilité grâce à l'étude de dispositifs fabriqués à partir de molécules organiques, comme les carotènes, les chlorophylles, les phthalocyanines, etc.

Pendant ce temps, en 1954, les premières cellules inorganiques, à base du silicium cristallin, fabriquées dans les laboratoires de la compagnie Bell par Chapin et al.[5] permettaient déjà l'obtention des rendements de conversion proches de 6 %. Il existe aujourd'hui, plusieurs technologies des cellules photovoltaïques réparties en trois générations de cellules, en fonction des

matériaux utilisés pour leur fabrication dont la Figure 1 présente l'évolution du rendement de conversion en laboratoire au cours des années.

II.2.1. Cellules PV de première génération

Les cellules PV de première génération sont issues des « wafers » de silicium (Si) ou Si massif. Le Si est le matériau semi-conducteur le plus abondant que l'on trouve en grande quantité dans le sable, car il représente 32 % de la masse de la croûte terrestre. Le rendement théorique de ces cellules est limité à 33,7 % (courbes bleues Figure 1). En outre, malgré la maturité de la technologie, le rendement des panneaux commercialisés n'excède pas 20 %. Enfin, l'inconvénient majeur de ces cellules réside dans les coûts de production du Si qui, s'élève à environ 70 % du coût final d'un panneau PV.

II.2.2. Cellules PV de deuxième génération

En plus du silicium amorphe qui fait le lien entre les deux générations, les recherches dans le domaine des matériaux semi-conducteurs ont conduit à l'apparition d'une diversité de technologies utilisant des complexes de matériaux en couches minces [6], [7]. Parmi elles, il y a l'Arséniure de Gallium (**Ga-As**) dont le haut rendement et le coût très élevé conduisent à en réserver l'usage essentiellement au domaine spatial, le Tellure de Cadmium (**CdTe**), le Cuivre/Indium/Sélénium (**CIS**), le Cuivre/Indium/Gallium/Diséléniure/Disulfure (**CIGSS**) et le Cuivre/Indium/Gallium/Sélénium (**CIGS**). Cette génération a permis de baisser les coûts de production, mais les rendements restent autour de 10 % à l'échelle commerciale. Outre la rareté des matériaux comme le sélénium, l'indium et le gallium qui entraîne inéluctablement des coûts de fabrication plus élevés [8], cette technologie pose des problèmes d'intégrabilité, car certains matériaux (Cd, Te, Se) sont néfastes pour l'environnement. En effet, la Directive Européenne de 2006 interdisait déjà l'utilisation du Cadmium dans les piles [9]. Ces cellules ne semblent pas être la solution à grande échelle dans la course énergétique du 21^e siècle.

II.2.3. Cellules PV de troisième génération (à haut rendement ou à très bas coûts)

On y trouve en premier, la technologie des cellules à jonction qui utilisent principalement des concentrations de matériaux III-V, dont parmi elles : des cellules tandem et des cellules multi-jonctions. La superposition d'au moins deux couches de semi-conducteurs différents, permet d'améliorer l'absorption du spectre solaire et par conséquent, l'efficacité [10]. Les rendements de ces cellules dépassent les 40 % [11]. Cependant, les procédés de fabrication sont très complexes ce qui rend les coûts de productions élevés et réduit l'utilisation de cette technologie à des applications spécifiques. Ensuite, il y a une autre technologie des cellules appelées hybrides. Leur fonctionnement est fondé sur la sensibilisation d'un oxyde métallique semi-conducteur (SC) à large bande interdite par un colorant qu'on appelle aussi sensibilisateur. Ces cellules suscitent un grand intérêt à cause de leur mise en œuvre facile et du faible coût des matériaux mis en jeu. A ce jour, les meilleurs rendements avec ce type de technologie se situent autour de 12%. Mais, elles ne font pas l'objet de cette étude.

Enfin, la dernière technologie de cette génération concerne des cellules utilisant uniquement des matériaux organiques, appelées cellules photovoltaïques organiques (OPVs) qui font l'objet de cette étude et que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

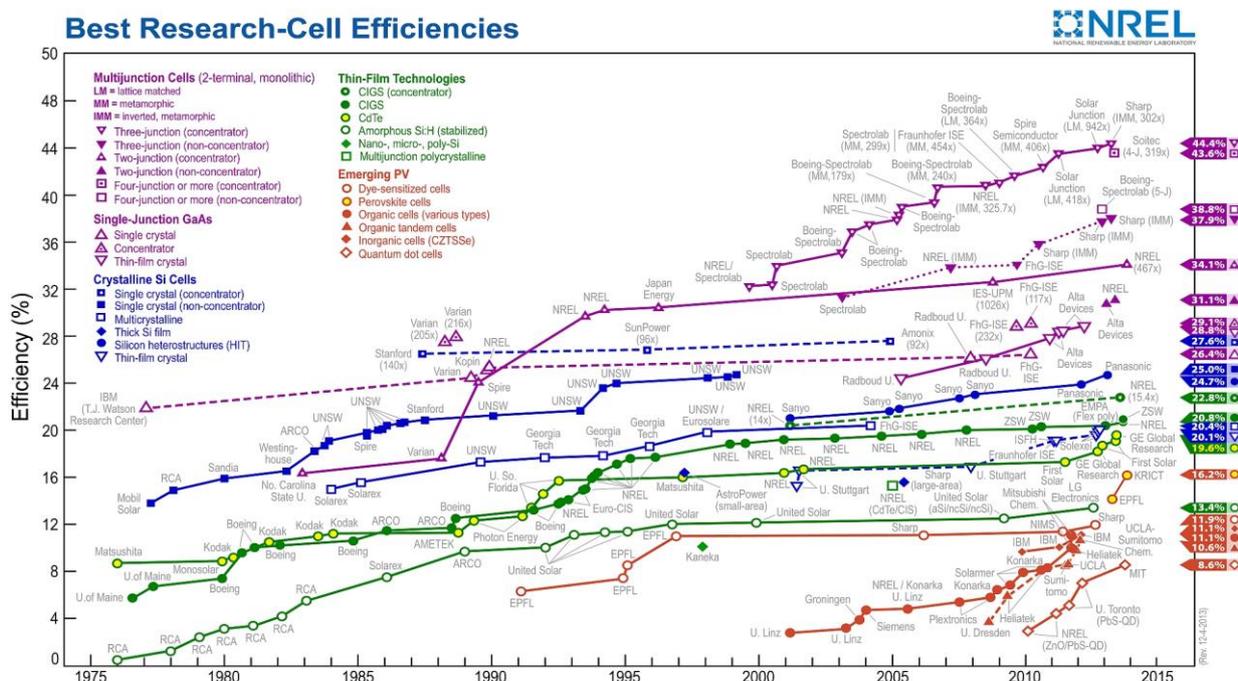


Figure 1 : Evolution du rendement des différentes technologies photovoltaïques. Source : Lawrence Kazmerski, National Renewable Energy Laboratory (NREL).

III. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)

Ces cellules ont suscité l'attention de nombreux chercheurs quand, en 1986, Tang et son équipe [12] confirmèrent les prédictions effectuées par Merritt en 1978 [13] sur la possibilité d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre du pour cent en mettant ensemble des matériaux donneur et accepteur dans la couche photo-active d'une cellule. Ce concept des structures interpénétrées a depuis été largement exploité dans un certain nombre de cellules donneur/accepteur, y compris colorant/colorant, polymère/colorant, polymère/polymère et les mélanges polymères / fullerènes.

En effet, la forte affinité électronique du fullerène dans les mélanges polymère / fullerène ont fait l'objet d'un grand nombre d'études au cours des deux dernières décennies. Les plus étudiées sont les mélanges à base du couple modèle composé d'un polymère, le P3HT et d'un dérivé de fullerène, le PCBM que nous avons choisi dans cette étude. Mais, en dépit de progrès rapides, le photovoltaïque organique est encore au stade de la recherche en laboratoire.

Cependant, l'intérêt de ces cellules vient du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être réalisées sur de grandes surfaces, à grande vitesse ou par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. En outre, grâce à des coûts de fabrication et de matériaux très bas, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que les concurrents inorganiques. Disposant des facilités d'intégration et de mise en œuvre aisée, cette technologie a ouvert la voie au développement et à l'amélioration d'autres matériaux et structures spécifiquement pour la conversion photovoltaïque. Dans cette optique, les cellules à base de nouveaux polymères de type « low band gap » [14] ont des rendements de conversion supérieurs à 6 % [15]. De même, les nouvelles structures de type tandem ont permis une amélioration significative des rendements de conversion à plus de 10 % [16]. En 2013, la valeur record de 12 % de rendement est annoncée par la compagnie Allemande Heliatek, à l'aide d'une technologie exploitant des petites molécules conjuguées [17]. Une course aux records est actuellement en cours entre les principaux acteurs du secteur (Heliatek, Mitsubishi,...) [18].

En revanche, les OPVs possèdent encore des durées de vie jugées inférieures à celles des filières inorganiques et il y a aussi des difficultés à reproduire les process à cause de la disparité des propriétés physico-chimiques (la masse moléculaire, la régiorégularité,..) de matériaux qui varient d'une synthèse à l'autre. Cette variation des propriétés a des répercussions directes sur la morphologie des couches actives qui doit respecter une séparation de phases, de l'ordre de 10 à 20

nm de taille de domaines et une meilleure percolation afin de permettre une séparation efficace des charges aux interfaces et une migration optimale des porteurs de charge dans les deux matériaux, donneur (P3HT) et accepteur (PCBM) d'électrons.

Etant donné que les propriétés des matériaux organiques sont encore difficilement reproductibles dans le cadre d'une production industrielle des cellules OPVs. Ces matériaux peuvent aussi voir leurs propriétés physico-chimiques altérées sous les effets du temps. Alors que ces mêmes propriétés sont responsables de l'organisation morphologique au sein des couches photo-actives qui sont quant à elles, responsables de la conversion photovoltaïque et de la diffusion des charges photo-générées vers des électrodes, afin de produire le courant électrique. Il est donc primordial d'étudier l'effet de ces propriétés sur les performances des cellules afin d'évaluer leur impact sur les conditions de réalisation, c'est-à-dire, sur le process. C'est ce à quoi nous nous attèlerons dans le chapitre II consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques du polymère donneur, le P3HT, sur les performances des cellules en changeant les conditions de traitement et les paramètres de réalisation des cellules.

Ce travail est donc consacré à l'étude des OPVs à hétérojonction en volumes dont la couche active est constituée de P3HT et de PCBM qui sont respectivement les matériaux donneur et accepteur d'électrons.

III.1. Les matériaux semi-conducteurs organiques

C'est à la suite des travaux de Shirakawa et al. en 1977 que les matériaux π -conjugués ont fait l'objet de recherches intensives. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'augmenter la conductivité électrique du polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^3 S.cm⁻¹) par dopage [19]. A la suite du polyacétylène, d'autres systèmes conjugués ont été étudiés comme les polyparaphénylènes (PPP), les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT) ou enfin les polyphénylènes vinylènes (PPV) [20], [21]. Parmi les applications des systèmes conjugués, on compte les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ, et bien entendu les cellules photovoltaïques qui font l'objet de cette étude [22].

III.1.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

On peut distinguer deux familles de systèmes conjugués linéaires : les polymères et les petites molécules.

Les polymères sont faits d'un grand nombre (10 à 10^3) d'unités identiques, liées ensemble par liaisons covalentes. Ils sont déposés en films minces à partir de leur solution. Les oligomères sont des petits fragments de polymères de longueur définie (2-12 unités). Ils peuvent être solubles ou non, et forment généralement des films minces polycristallins. Les petites molécules sont complémentaires des polymères. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide, mais des molécules solubles sont de plus en plus développées depuis quelques années, permettant l'utilisation de procédés d'impression.

Un système conjugué se définit comme étant un système présentant une alternance de liaisons carbone simples (σ) et liaisons doubles ($\sigma+\pi$). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales $2p_z$ du carbone (perpendiculaires à la liaison plane σ) qui forme la liaison π .

Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation (éjection ou capture des électrons) est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule donne la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. La différence d'énergie HOMO-LUMO (ΔE) correspond aussi à la première transition optique λ_{0-0} de plus basse énergie pour la molécule.

La délocalisation des électrons π confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité augmentant avec la conjugaison.

En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. Cela explique le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge lors de l'augmentation de la conjugaison. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales π^*) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales π) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide.

Bien que les termes d'HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est pourtant d'usage d'employer ces termes en phase solide.

Ainsi, même pour un solide, on appellera niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO, le niveau bas de la bande de conduction. La bande interdite du matériau, E_g , est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et sépare ces deux niveaux.

Enfin, on considère que la position du niveau HOMO par rapport au niveau du vide correspond pour un solide à l'énergie d'ionisation I_p . De même, la position du niveau LUMO par rapport à celui du vide correspond pour un solide à l'affinité électronique A_e . E_f étant le niveau d'énergie de Fermi.

La Figure 2 montre le diagramme des orbitales moléculaires π obtenu par l'allongement d'un système conjugué ou plus généralement par l'augmentation de la conjugaison suite aux interactions entre molécules (empilement dans un solide par exemple).

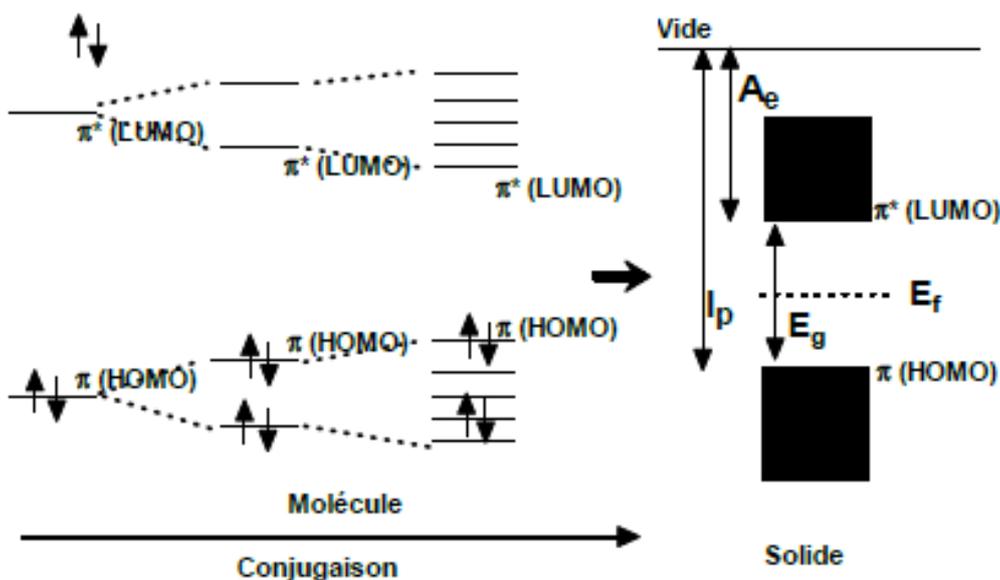


Figure 2 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu à la suite d'une augmentation de la conjugaison. Définition de l'affinité électronique A_e , du potentiel d'ionisation I_p

La classification de différents matériaux organiques en tant que donneur (D) ou accepteur (A) d'électrons dépend de la position relative des LUMO des matériaux considérés: l'affinité électronique du donneur d'électron est plus faible que celle de l'accepteur. Un électron verra donc un abaissement global de son énergie en passant de la LUMO du donneur à la LUMO de l'accepteur, la transition étant alors favorable du donneur vers l'accepteur, d'où l'appellation des matériaux "donneur" et "accepteur".

Une telle classification n'est donc pas à prendre comme un caractère intrinsèque du matériau, mais vaut en comparaison par rapport à un autre.

Un matériau est d'autant plus donneur (D) que son potentiel d'ionisation I_p est faible. Un matériau est d'autant plus accepteur (A) qu'il possède une grande affinité électronique A_E . D'un point de vue électrochimique, un donneur d'électron a typiquement un potentiel d'oxydation tendant vers des valeurs négatives, son niveau HOMO remonte et I_p diminue en valeur absolue. Un accepteur d'électron a typiquement un potentiel de réduction tendant vers des valeurs positives, son niveau LUMO descend et A_E augmente en valeur absolue.

Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, le matériau organique donneur d'électrons est aussi appelé matériau de type p et accepteur d'électrons de type n.

Ainsi, pour la conversion photovoltaïque en structure bicouche, en plus du caractère donneur et accepteur, une conductivité de type p (conduction de trous dans la BV) pour le donneur et de type n (conduction d'électrons dans la BC) pour l'accepteur est nécessaire.

III.1.2. Exemples de polymères conjugués

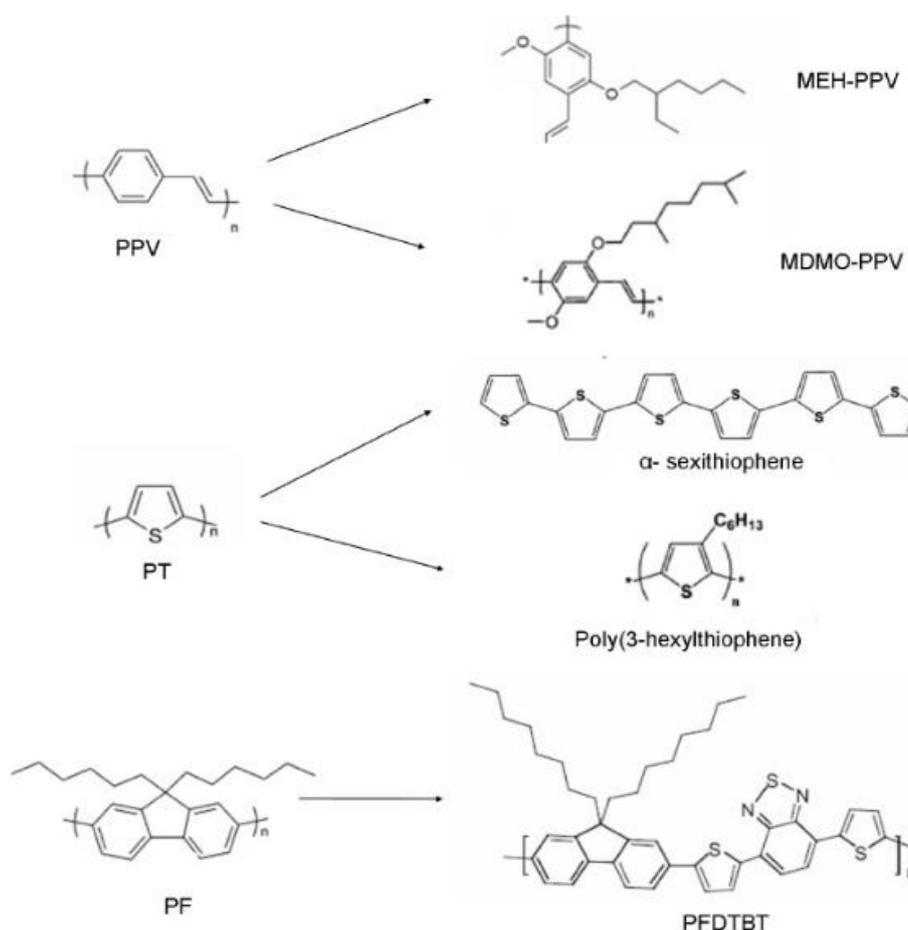


Figure 3 : Exemples de polymères conjugués les plus utilisés dans les OPVs (à droite les dérivés)

Dans la famille des polymères conjugués de type p, on distingue trois familles principales :

- Les poly (p-phenylene vinylene)(PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Les polyfluorènes parmi lesquels le poly [2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.
- Les polythiophènes (PT) résultent de la polymérisation des thiophènes qui sont des hétérocycles de soufre. Le dérivé le plus connu et le plus utilisé est le poly (3-hexylthiophène)(P3HT).

III.1.3. Exemples de petites molécules

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas les 1000 g/mol. Elles sont généralement déposées par évaporation thermique.

Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- une mobilité élevée des électrons ;
- une affinité électronique (A_e) plus élevée que celle du semi-conducteur donneur ;
- une affinité électronique très proche du travail de sortie de la cathode

Les accepteurs qui répondent favorablement à ces critères et les plus utilisés aujourd'hui sont les suivants :

- La molécule de C_{60} appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football.
- Les PC_XBM (avec $X \geq 60$), dérivés du C_{60} , et souvent appelé PCBM que l'on a rendu soluble dans les solvants usuels.

Les petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteuses d'électrons. On distingue le pentacène (P5) et les phthalocyanines de métal (MPc).

Les structures moléculaires des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques sont données en Figure 4 et Figure 5.

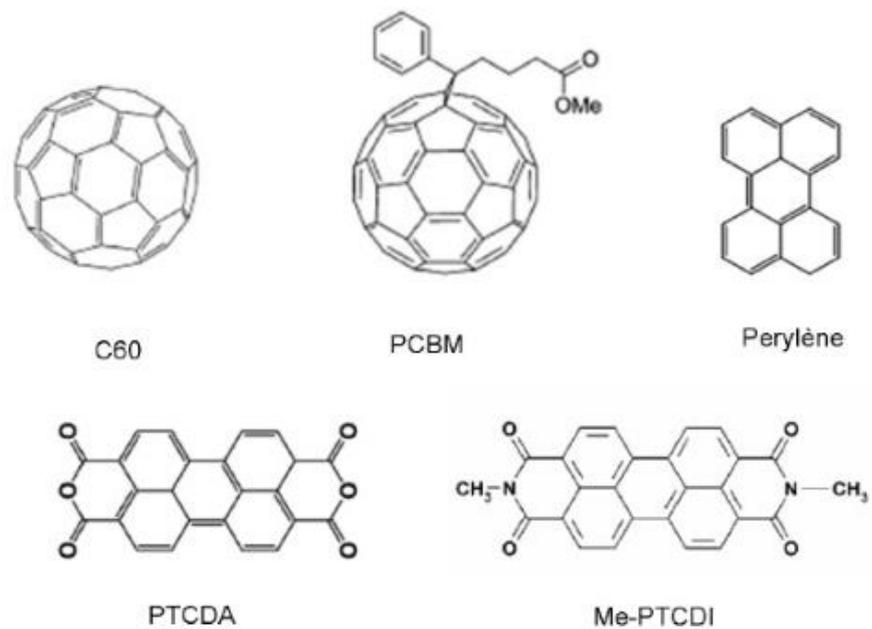


Figure 4 : Exemples de molécules de type n, acceptrices d'électrons

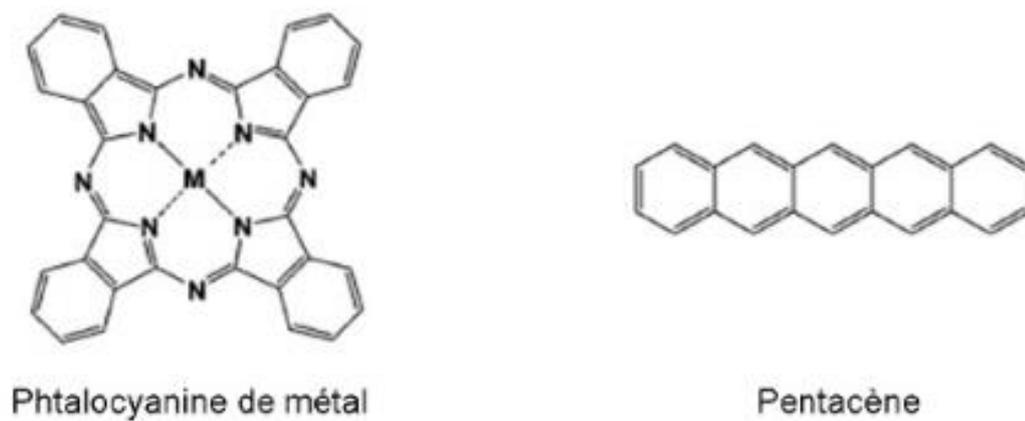


Figure 5 : Exemple de molécules de type p, donneuses d'électrons

IV. Mécanisme de conversion dans les couches organiques à hétérojonction en volume

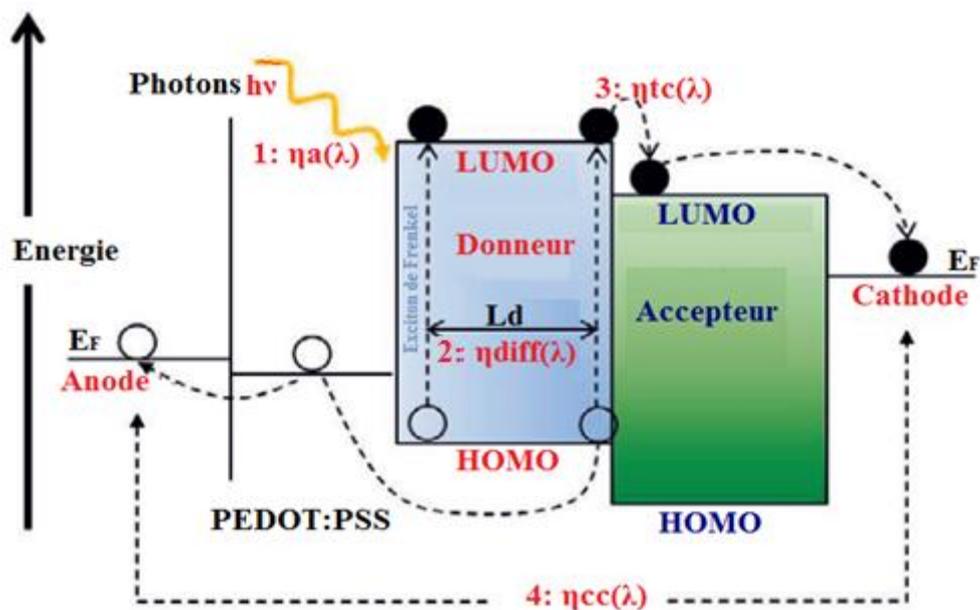


Figure 6 : Schéma descriptif montrant les étapes de génération du photo-courant dans une hétérojonction organique

La Figure 6 illustre les quatre grandes étapes fondamentales impliquées dans le mécanisme de la conversion de photons de lumière en électricité dans les OPVs. Tout d'abord, lors de l'absorption de la lumière, un électron dans le matériau donneur subit une excitation photo-induite de la plus haute orbite moléculaire occupée (HOMO) à la plus basse orbite moléculaire inoccupée (LUMO) du matériau organique, formant un exciton de Frenkel [23], [24] (électron (e) et trou (h⁺) sont liés par des forces de coulomb). Le rapport des excitons de Frenkel générés à l'ensemble des photons d'incident, en termes d'énergie, est défini comme le rendement d'absorption (η_a). Les excitons dans les matériaux organiques ont une énergie de liaison de 0,5 à 1 eV, en raison de leur faible permittivité diélectrique ($\epsilon = 3 - 4$) [25]. En comparaison, l'énergie thermique (kT) à la température ambiante (298 °K) est approximativement de 0,025 eV, ce qui est très inférieur à l'énergie de liaison (0,5-1 eV) d'un exciton dans un matériau organique. Ainsi, si le matériau organique est utilisé comme donneur d'électrons dans les OPVs, un second de type accepteur d'électrons est nécessaire pour assurer un champ interne plus grand à l'interface pour rompre n'importe quel exciton qui s'y trouve en porteurs de charges libres. Les matériaux les plus utilisés sont les fullerènes, qui ont une affinité électronique supérieure à celle des polymères ou des petites

molécules. La Figure 7 montre une comparaison entre le spectre d'absorption de la couche active P3HT : PCBM et le spectre solaire standard AM1.5.

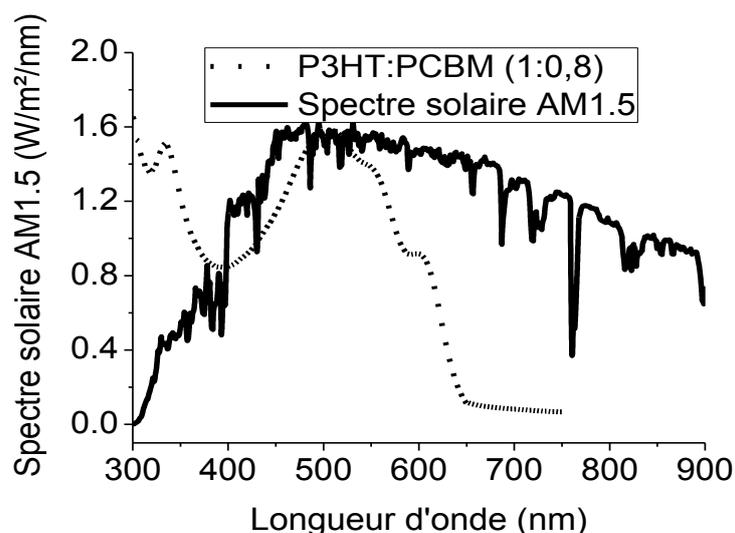


Figure 7 : Comparaison du spectre du P3HT: PCBM et du spectre solaire standard AM1.5

En second lieu, les excitons doivent diffuser aux interfaces donneur-accepteur (D-A) sur une longueur finie, appelée longueur de diffusion des excitons (L_d) pour empêcher les recombinaisons. Puisque la valeur typique de L_d dans les matériaux organiques est de 10 nanomètres (nm) [26]. La taille idéale des domaines donneurs et accepteurs est moins de 20 nm. Le rapport du nombre d'excitons qui atteignent l'interface D-A au nombre total d'excitons créés par la photo-excitation est défini comme le rendement de diffusion des excitons (η_{diff}).

Troisièmement, un exciton à l'interface D-A subit le processus de transfert de charge (TC) à un rythme ultra-rapide (environ 100 fs) [27] pour former un exciton de TC, où le trou et l'électron restent dans les phases de matériaux donneur et accepteur respectivement, tenus ensemble par l'attraction de Coulomb. L'efficacité de la dissociation des excitons par transfert de charges (η_{tc}) est définie comme le rapport du nombre d'excitons qui ont subi le processus de transfert des charges au nombre d'excitons ayant atteint l'interface D-A.

Quatrièmement, les excitons de transfert des charges se dissocient sous l'action d'un champ électrique interne présent à l'interface, en trous et en électrons, qui sont ensuite transportées par les phases donneurs et accepteurs, respectivement, à leur électrode respective. Le transport des porteurs libres vers les électrodes respectives se produit pendant une durée de temps allant de la nano à la microseconde. Le rendement de collecte des charges (η_{cc}) est défini comme étant le rapport entre le nombre des porteurs qui ont été collectés par les électrodes et le nombre d'excitons qui ont subi le processus du transfert des charges.

Récapitulatif sur le processus de conversion PV

- 1- Absorption des photons ($h\nu$) : η_a
- 2- Diffusion des excitons : η_{diff}
- 3- Dissociation des excitons par transfert de charges : η_{tc}
- 4- Transport et collecte des charges électriques par leur électrode respective : η_{cc}

En effet, les conditions de dissociation des excitons et de transport de charges dans les mélanges interpénétrés imposent des dimensions particulières sur la morphologie des couches. La largeur des domaines de phases de type p ou n ne doit pas dépasser $2L_d$ et des chemins de percolation doivent relier les domaines de phases aux électrodes. Au final, la morphologie des couches de mélanges interpénétrés va dépendre non seulement des propriétés physico-chimiques des matériaux, et essentiellement des conditions expérimentales comme la nature du solvant, la proportion massique entre les deux matériaux et le traitement thermique. Pour comprendre et tenter de palier les problèmes posés par le contrôle de la morphologie de la couche active des OPVs, de nouvelles techniques dérivées du microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) sont de plus en plus employées.

IV.1. Grandeurs caractéristiques d'une cellule OPV

IV.1.1. Le rendement quantique externe (EQE)

Pour une cellule basée sur la dissociation des excitons par transfert de charges à une interface D-A, le rendement quantique externe EQE (pour External Quantum Efficiency), appelé aussi IPCE (Incident Photon to Conversion Efficiency) est défini comme le rapport du nombre de porteurs de charges ; porteurs générés à une longueur d'onde λ donnée par le nombre de photons incidents à cette même longueur d'onde.

$$EQE = \frac{\text{Nombre d'électrons circulant dans le circuit externe}}{\text{Nombre de photons incidents}}$$

Le rendement d'IQE (pour Internal Quantum Efficiency) est, par définition, le rapport de l'EQE et de l'efficacité d'absorption (η_a) c'est-à-dire le nombre de photons absorbés par la cellule.

Dès lors, on peut écrire l'EQE comme le produit des efficacités des étapes successives du processus. On peut écrire :

$$EQE(\lambda) = \eta_a(\lambda) \times IQE(\lambda) = \eta_a(\lambda) \times \eta_{diff}(\lambda) \times \eta_{tc}(\lambda) \times \eta_{cc}(\lambda)$$

Si on considère, comme expliqué plus haut, que η_{tc} et η_{cc} sont égales à 100%, alors on peut voir que l'absorption menant à la génération et de la diffusion des excitons vers l'interface D-A sont les seules étapes limitant les performances des OPVs. Ainsi, l'efficacité quantique externe devient simplement l'équation :

$$EQE(\lambda) \approx \eta_a(\lambda) \times \eta_{diff}(\lambda)$$

En considérant le nombre d'électrons générés comme étant $\frac{J_{cc}}{e}$ et le nombre de photons incidents comme étant $\frac{P_{in}}{\frac{hc}{\lambda}}$, l'EQE d'une cellule soumise à un éclairage monochromatique de longueur d'onde λ s'obtient par l'équation suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{cc}}{P_{in} \times e} \times \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \times J_{cc}}{P_{in} \times \lambda}$$

Où J_{cc} est la densité de courant en court-circuit (A/cm^2), P_{in} , l'éclairement exprimé en W/cm^2 , h étant la constante de Planck, C est la célérité de la lumière et la longueur d'onde λ exprimée en nm.

A partir de l'EQE et en considérant les photons réellement absorbés par la couche (absorption $A(\lambda)$), on définit le rendement quantique interne (IQE) par :

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)}$$

IV.1.2. Circuit électrique équivalent

La représentation du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisée afin de décrire son comportement électrique. Nous allons décrire ici par cette méthode une cellule PV inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Shockley :

$$I_d = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right)$$

Avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $V=V_{\text{appliquée}} - V_{\text{bi}}$ (V_{bi} barrière de potentiel interne) et n le facteur d'idéalité ($0 < n \leq 1$ où 1 est le cas idéal).

Les schémas de la Figure 8 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire PV idéale sous éclairage. Une source de courant a été mise en parallèle à la jonction (diode). Cette source de courant génère le photo-courant I_{ph} sous illumination. R_c est la résistance de charge du circuit extérieur. On modélise sous éclairage le courant I du circuit extérieur comme étant la somme algébrique de I_d et de I_{ph} :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{\text{ph}}$$

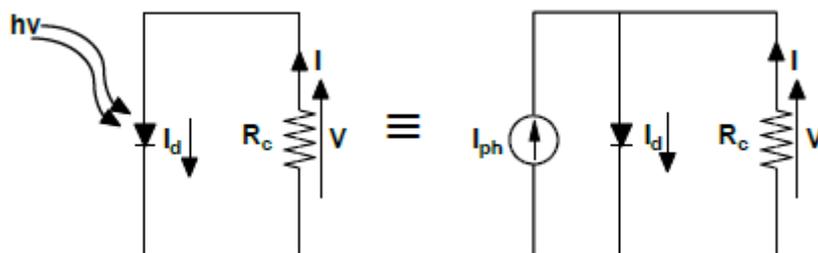


Figure 8 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV idéale sous éclairage

Pour passer aux cas des diodes réelles (Figure 9), il faut modifier le schéma électrique en prenant en compte les pertes dues aux résistances série R_s et shunt R_{sh} (traversée par le courant I_{sh}) de la cellule. La loi des nœuds et la loi des mailles donnent :

$$I + I_{ph} = I_d + I_{sh}$$

$$V = I \times R_s + I_{sh} \times R_{sh}$$

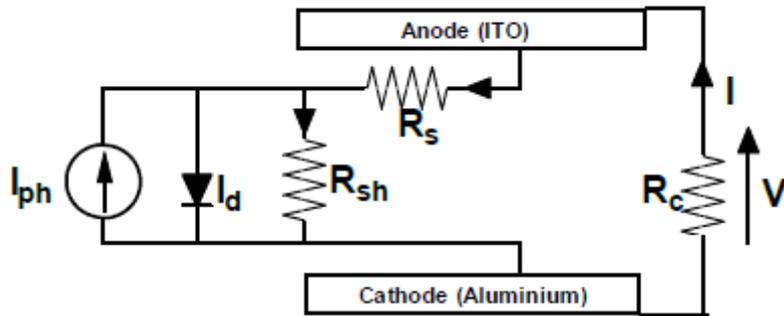


Figure 9 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV réelle sous éclairnement

La résistance série (idéalement $< 50 \Omega$) dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact couche active-électrode. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique pour une tension $V = V_{OC}$, comme le montre la Figure 10 .

La résistance shunt (idéalement $\sim M\Omega$) correspond au courant de recombinaison biomoléculaire dans la couche active et à la présence de courant de fuite dans la diode. Une mesure de la résistance de shunt est la mesure de l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V = 0 V$) comme sur la Figure 10.

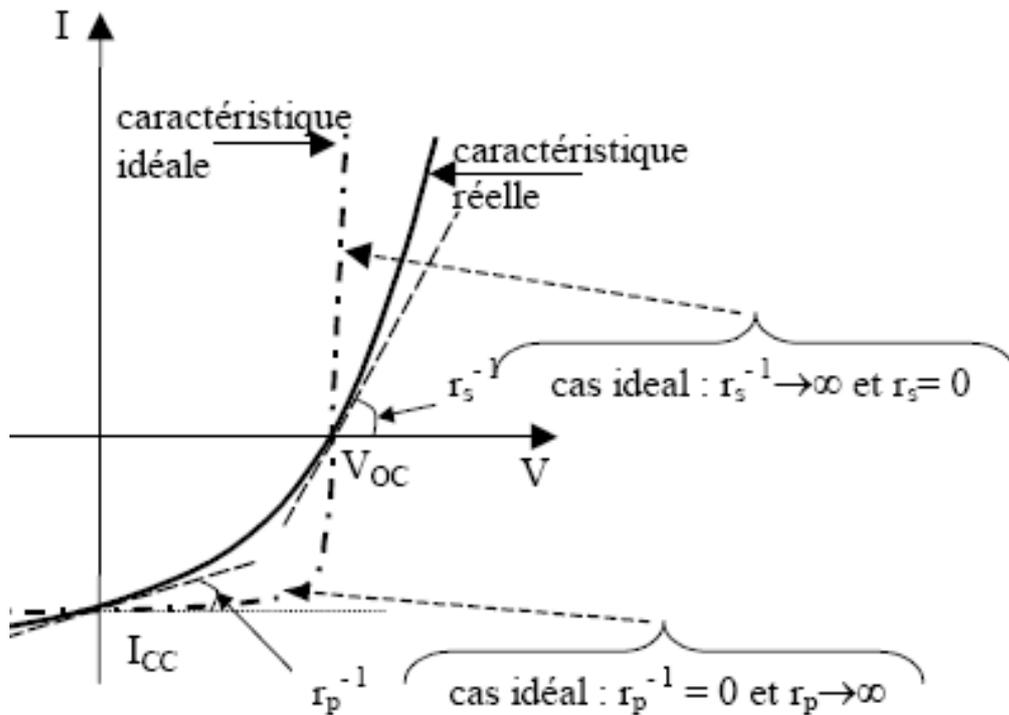


Figure 10 : Définition des résistances série (r_s) et shunt (r_p)

IV.1.3. Caractéristiques J(V)

La capacité d'une cellule PV à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure 11).

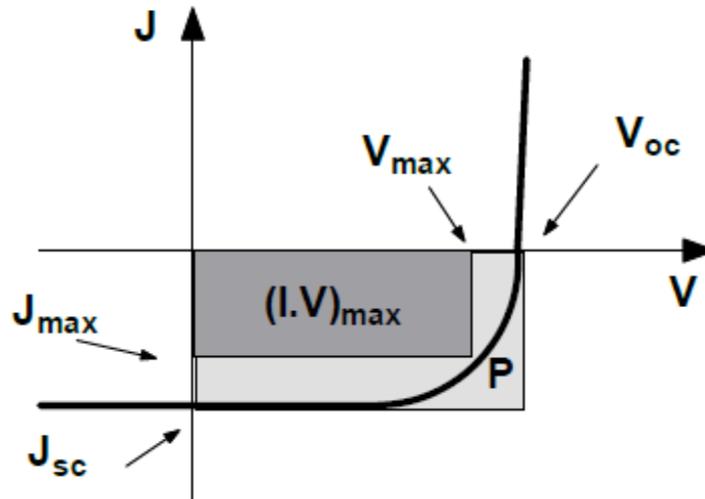


Figure 11 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

On peut facilement obtenir à partir de cette caractéristique certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.

Le courant de court-circuit J_{cc}

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs, et est linéairement dépendante de l'intensité lumineuse reçue en l'absence des recombinaisons biomoléculaires.

$$J_{cc} = \frac{hc}{\lambda} \int \frac{P_{in}(\lambda) \times EQE(\lambda)}{\lambda} d\lambda$$

La tension de circuit ouvert V_{co}

Il s'agit de la différence de potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, le V_{co} est fonction du niveau HOMO du matériau donneur d'électron et du niveau LUMO du matériau accepteur d'électron [28] (Figure 12). Il s'agit bien entendu d'une limite jamais atteinte qui ne pourrait se produire que si les pseudo-niveaux de Fermi sont respectivement confondus à la HOMO du côté donneur et à la LUMO du côté accepteur.

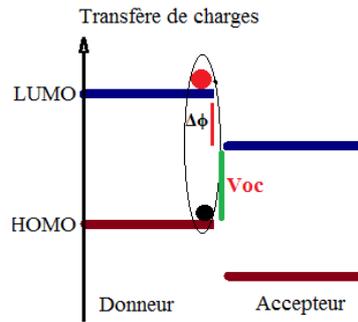


Figure 12 : La V_{CO} est donnée par la différence des niveaux HOMO du D et la LUMO de A

Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode affectent également cette valeur. La V_{CO} décroît légèrement avec la température et varie énormément avec l'intensité lumineuse reçue jusqu'à un certain seuil [29].

Le facteur de forme FF

Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{CC} \times V_{CO}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{CC} \times V_{CO}}$$

Où J_{max} et V_{max} représentent le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est inférieur à 1. Il peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela trahit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode (barrière de potentiel). Cela se traduit par une forme en "S" de la courbe $J(V)$ qui peut être modélisée par une "contre-diode".

Rendement de conversion en puissance (η)

Le rendement de conversion en puissance s'obtient par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule P_{max} et l'énergie lumineuse incidente P_{in} :

$$\eta(\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{CC} \times V_{CO}}{P_{in}}$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée, et celle qui sera systématiquement utilisée dans ce travail, correspond au standard AM1.5.

V. Différentes structures de cellules OPVs

Pour optimiser la conversion des photons absorbés en porteurs de charges, différentes structures ont été progressivement testées. Ces différentes structures sont présentées ci-après.

V.1. Structure monocouche (de type Schottky)

C'est la plus simple des cellules OPVs, car il s'agit d'une couche organique que l'on dépose entre deux électrodes. Une électrode offrant un contact ohmique avec le matériau organique, tandis que la seconde doit offrir des propriétés rectifiantes [30].

C'est le champ électrique généré à la surface bloquante qui permet la dissociation des excitons en formant une barrière de potentiel. Différents polymères ont ainsi été testés sans résultat intéressant (rendement inférieur à 0,1%) [31].

Comme nous l'avons vu précédemment, l'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/organique rectifiant, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20 nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées. De plus les mobilités des porteurs sont généralement faibles dans de tels matériaux ce qui a tendance à augmenter la valeur de la résistance série.

Enfin, l'hétérogénéité de la distribution des porteurs de charge et leur accumulation à l'interface nuit aux performances globales des cellules [32], [33].

V.2. Structure bicouche (de type jonction PN)

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptés au transfert et au transport de charges. Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons.

L'exciton sera dissocié par le champ électrique présent à l'interface des deux matériaux. On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport à une jonction Schottky, améliorant ainsi l'absorption des photons.

La difficulté pour réaliser ce type de dispositif résidait dans le fait qu'elle nécessitait une structure bicouche organique avec deux matériaux différents. Ce fut naturellement avec les petites molécules déposées par évaporation qu'un premier dispositif avec un rendement significatif de 1% fut réalisé par Tang en 1986 [34]. L'équipe d'Alan Heeger montre alors un transfert de charge photo-induit ultra-rapide entre le donneur et l'accepteur d'électron [35], [36]. D'autres travaux utilisant deux polymères différents ont permis d'augmenter les performances jusqu'à des valeurs de 1,5 % [37]. Ce type de cellules est plus adapté pour les petites molécules. Cependant, les dernières études sur ce type de cellules ne présentent pas d'amélioration significative [38]. En effet, les cellules bicouches souffrent d'un faible rendement d'absorption lorsque les épaisseurs des couches sont de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface D-A permet la conversion photovoltaïque, les zones mortes de la jonction ne contribuant pas à la photo-génération de courant.

V.3. Structure à Hétérojonction en volume

Les difficultés rencontrées avec les polymères semi-conducteurs organiques pour réaliser des jonctions p-n (cellules bicouches), ont permis de franchir un cap important en envisageant de mélanger physiquement le donneur et l'accepteur d'électrons, menant ainsi à des mélanges à hétérojonction en volume.

Initiée en 1995 par Yu et al. [39], les couches actives en hétérojonction volumique (en Anglais, Bulk Heterojunction) à la différence avec les jonctions bicouches est que les interfaces donneur-accepteur sont beaucoup plus importantes et occupent la totalité du volume de la couche. Cette spécificité est importante compte tenu de la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) dans les matériaux organiques qui ne doit pas excéder les quelques dizaines de nanomètres dans les meilleurs cas.

En pratique ces hétérojonctions de volume sont réalisées par mélange en solution des deux types de semi-conducteurs (donneur et accepteur), puis le mélange est déposé à la tournette (« spin coating »). La couche produite est donc composée d'un mélange de nano-phases de deux matériaux, l'un transporteur de trous (P3HT de type p), l'autre transporteur d'électrons (PCBM de type n), réparties aléatoirement dans le volume de la couche.

L'amélioration de la morphologie de la couche active en hétérojonction volumique est primordiale pour obtenir de bons transferts de charges et conduire ainsi à de hauts rendements conversion [22]. La morphologie idéale (Figure 13) serait composée de deux phases constituant

deux peignes enchevêtrés en trois dimensions. La taille des dents du peigne pour le matériau qui absorbe le plus de lumière (le P3HT dans notre cas) doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons à savoir 20 nm maximum.

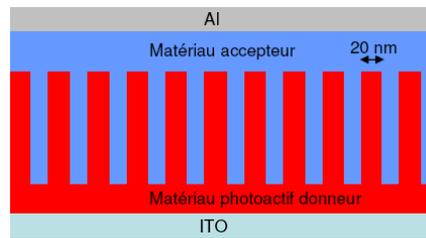


Figure 13 : Schéma de la morphologie idéale d'une cellule à hétérojonction volumique.

Pour l'autre matériau, ici le matériau accepteur, il suffit d'avoir une continuité du peigne. L'idéal est donc d'avoir la plus grande densité possible de colonnes de 20 nm de diamètre du matériau donneur qui préserve une bonne morphologie et une continuité des colonnes du matériau accepteur.

Compte tenu de la difficulté d'obtenir la géométrie idéale, les morphologies optimisées des couches actives des réseaux interpénétrés ressemblent plus au schéma Figure 14. Cette structure correspond à la structure type d'une cellule à hétérojonction en volume, comme par exemple les cellules P3HT : PCBM.

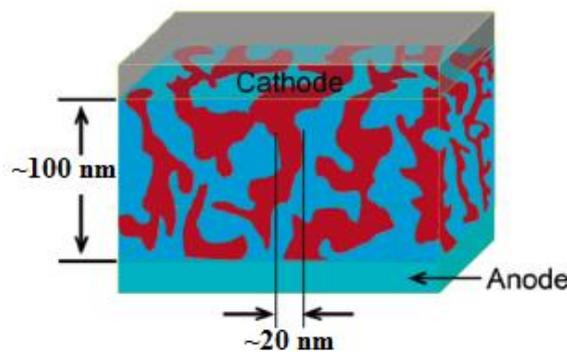


Figure 14 : Schéma de la morphologie optimisée d'une cellule à hétérojonction volumique.

Au final, la structure complète d'une cellule OPV est identique au schéma de la Figure 15

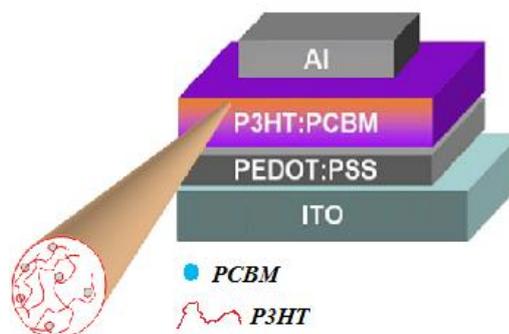


Figure 15 : Structure complète d'une cellule à hétérojonction volumique

Des travaux menés sur ces structures en 1995 par les équipes de Heeger et Friends sur le MEH-PPV et le CN-PPV (deux polymères semi-conducteurs) avaient abouti à des rendements encourageants de 0,9 % [40], [41]. De nombreuses équipes se penchèrent alors sur l'étude de ces cellules à couche en hétérojonction volumique. Le même système après optimisation permit, grâce à un traitement thermique postproduction, d'atteindre un rendement de conversion de 1,7 % [42], qui fut un record pour un mélange polymère-polymère.

C'est en 2001 que l'équipe de N. Sariciftci montre le potentiel de cette structure en utilisant le MDMO-PPV comme matériau donneur et le PCBM (un dérivé du C₆₀) comme matériau accepteur. Grâce à ce dernier nouveau matériau qui est plus soluble et forme de plus petites cristallites, un rendement de 2,5% est atteint [43]. En 2003, Maher Al-Ibrahim et al. obtinrent un rendement de 3 % sur des substrats flexibles [44]. La synthèse de nouveaux polymères et de nouvelles molécules dérivées du fullerène C₆₀ et solubles dans des solvants usuels ont permis d'augmenter de façon significative les rendements de conversion, dépassant ainsi les 4 %. Le couple P3HT : PC₆₀BM, l'un des plus étudiés a permis aux cellules, après traitement thermique, de fournir des rendements proches de 5 % [45]. L'optimisation des conditions de réalisation et de traitement (solvant, ratio, recuits thermique et par solvant,...) a permis aux couples à base de P3HT et d'autres dérivées du C₆₀ (: PC₆₁BM, PC₇₀BM,...) de dépasser les 5 % de rendement [46], [47]. Les rendements sont certes en constante augmentation depuis des années, mais la phase d'industrialisation des OPVs est largement freinée par la non maîtrise du contrôle de la morphologie de la couche active. Car cette dernière évolue non seulement avec les conditions de traitement, mais aussi et surtout avec les propriétés physico-chimiques des matériaux.

En conclusion, cette structure présente l'avantage, si la morphologie du film est bien maîtrisée, de multiplier les interfaces D-A offrant ainsi un site de dissociation à tous les excitons créés. Dès lors que les nano-domaines d'accepteur et de donneur sont de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton, ceux-ci trouveront toujours une interface avant de se recombiner. Ce qui nous emmène à discuter de la morphologie des couches actives dans le paragraphe suivant.

VI. Morphologie de la couche active

VI.1. Introduction

Comme nous l'avons exposé au chapitre IV, le rendement des cellules solaires est assujéti à plusieurs étapes du processus photovoltaïque qui vont dépendre sensiblement de la morphologie de la couche active et cela notamment dans le cas des hétérojonctions de volume décrites au chapitre V.3: la taille des domaines p et n va grandement influencer la recombinaison des excitons, la grandeur de l'interface entre les zones p et n conditionnera l'efficacité de séparation des excitons, la qualité de l'interpénétration des zones n et p favorisera ou non le transport des charges.

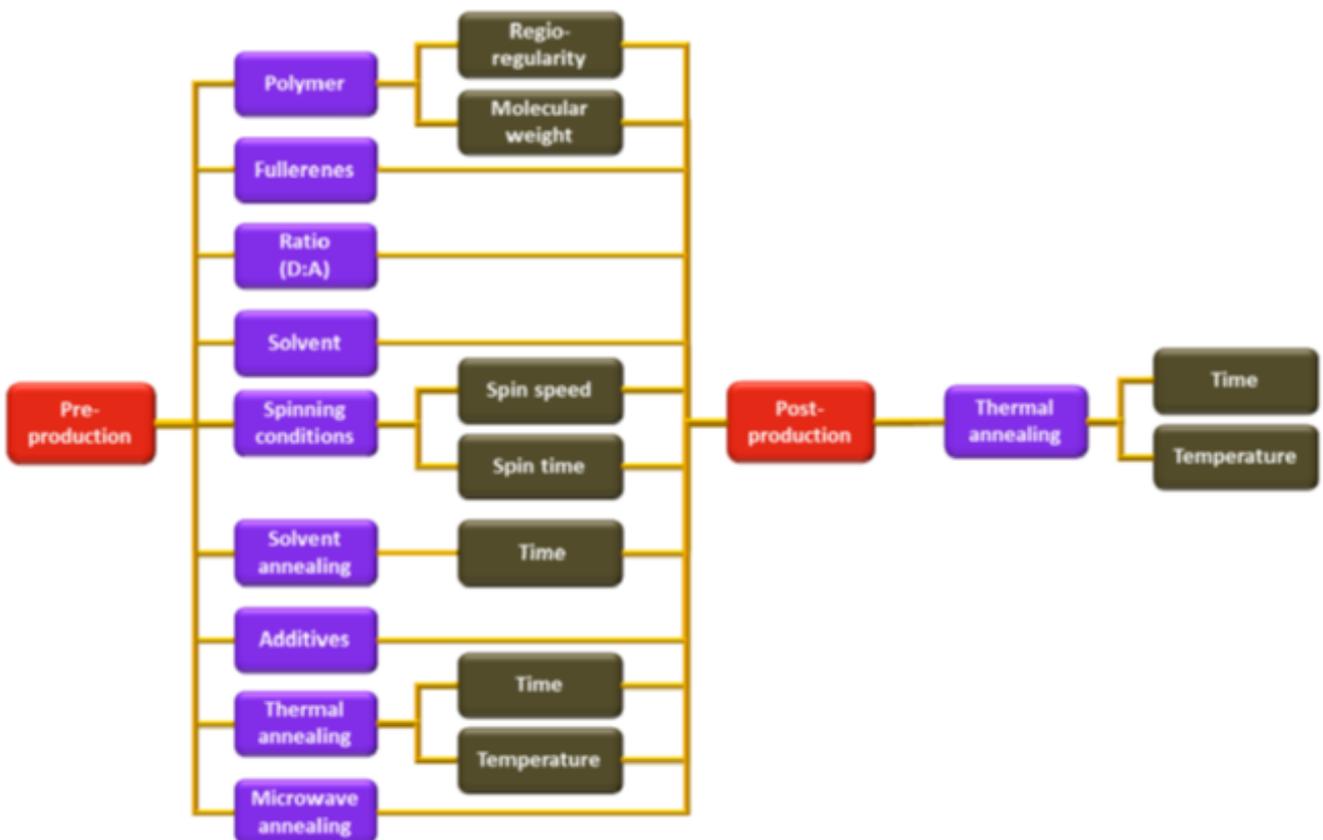


Figure 16 : liste des variables ajustables qui peuvent influencer la nano-morphologie de la couche active dans le cas des mélanges P3HT-PCBM, d'après Dang et al. [48].

La morphologie des hétérojonctions de volume est très difficile à contrôler, car elle dépend de multiples facteurs tels que les paramètres structuraux des matériaux, la nature des solvants employés et les procédés d'élaboration. La Figure 16 nous donne un panorama des diverses variables qui influencent la nano-morphologie de la couche active [48]. Nous allons dans ce

paragraphe limiter l'exposé des études sur la morphologie des hétérojonctions de volume au cas des cellules solaires à couche active P3HT-PCBM qui font l'objet de notre travail.

Dans un premier temps nous présenterons les deux matériaux mis en œuvre dans la couche active puis nous ferons un résumé très synthétique des études menées sur la morphologie du mélange P3HT-PCBM, à la lumière d'articles et de revues récentes dans ce domaine. Une première partie sera dédiée à l'influence des paramètres physico-chimiques des matériaux (régiorégularité et masse moléculaire du P3HT, fraction molaire des mélanges P3HT-PCBM), la deuxième à l'influence des procédés d'élaboration (influence des solvants, des recuits).

VI.2. Le poly (3-hexylthiophène) : P3HT

Le P3HT est un polymère semi-conducteur de type p, donneur d'électrons et faisant partie de la famille des poly (3-alkylthiophènes) (PATs).

Un PAT est un polythiophène (PT) fonctionnalisé en position 3 par différents groupements alkyles (C_nH_{2n+1}). Ainsi, un P3HT est un PT auquel on a greffé une chaîne alkyle C_6H_{13} pour le rendre soluble dans des solvants usuels [49]. Il constitue le matériau modèle pour l'étude des OPVs, car il est l'un des matériaux possédant les meilleures propriétés de solubilité, de mobilité des charges et d'auto-organisation des chaînes moléculaires. Toutefois, son gap énergétique de 1,9 eV ne lui permet d'absorber que des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 650 nm, ce qui correspond à seulement 35 % de l'énergie de la totalité du spectre solaire [50].

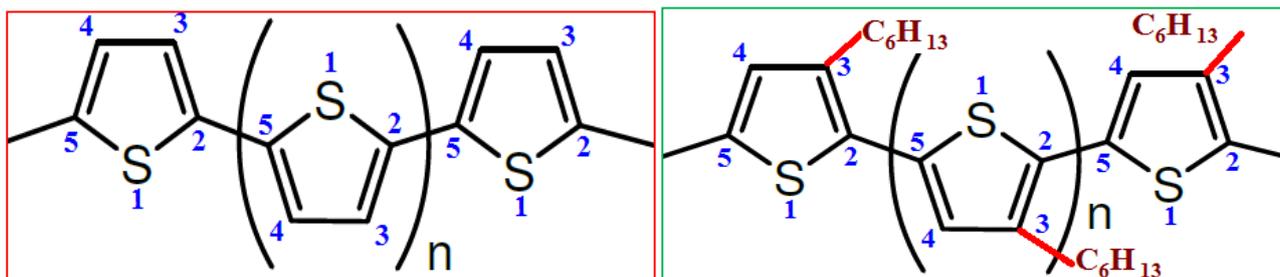


Figure 17 : Schéma structurel du PT (gauche) et du P3HT (droite)

Les deux paramètres structuraux qui sont déterminants pour la mise en œuvre et la morphologie des couches minces du polymère sont la régiorégularité (RR) (%) et la masse moléculaire (M_w) (en g/mol).

VI.2.1. La Régiorégularité (RR) du P3HT

L'asymétrie des thiophènes (Figure 17) conduit à trois couplages possibles lorsque deux monomères (diade) de thiophènes sont reliés entre les positions 2 et 5, d'où la dénomination **Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl)**.

Ces trois couplages entre deux thiophènes successifs sont (figure 2a) :

- ➔ Le couplage 2,5 ou tête-à-queue (en anglais Head-to-Tail, HT);
- ➔ Le couplage 2,2 ou tête-à-tête (en anglais Head-to-Head, HH);
- ➔ Le couplage 5,5 ou queue-à-queue (en anglais Tail-to-Tail, TT).

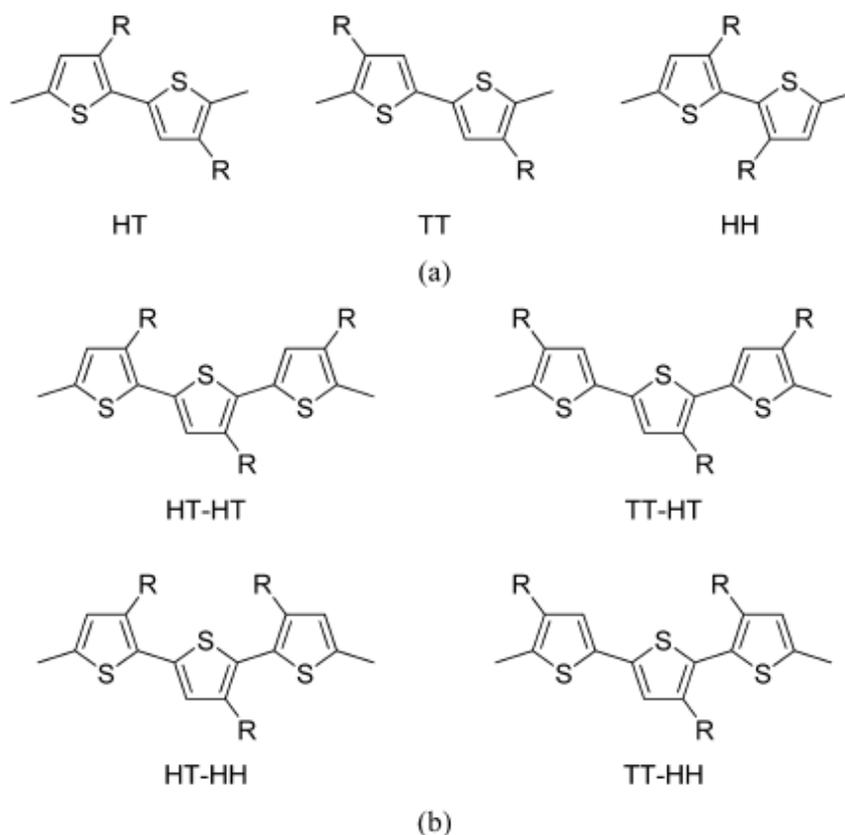


Figure 18 : a) diades et b) triades régioisomères du P3HT (d'après la ref [48])

Par l'agencement des thiophènes et la disposition du substituant alkyl incorporé dans le monomère, on aboutit donc à quatre triades régioisomères sur la chaîne polymère, HT-HT, HT-HH, TT-HT et TT-HH, représentées Figure 18.

La régiorégularité indique la capacité de ces triades à s'agencer de la même manière sur la plus grande longueur de chaîne possible et le plus fréquemment possible. La triade HT-HT permet d'obtenir une cristallisation beaucoup plus importante, par imbrication des chaînes alkyles des deux

chaînes de PT voisines (Figure 19). Plus précisément la régiorégularité caractérise donc le pourcentage de triade tête-à-queue (HT-HT) qui améliore les propriétés du P3HT telles que :

- l'auto-organisation du polymère par inter-digitation des groupements alkyles;
- l'organisation à l'échelle microscopique des chaînes polymères entre elles par « empilement π -stacking » selon trois configurations possibles: parallèlement au substrat (plane on), perpendiculairement au substrat (edge on) et lorsque les chaînes alkyles sont parallèles au substrat (flat-on) ;
- le transport des porteurs (trous) ;
- la cristallinité.

La Figure 19 montre la manière dont les chaînes polymères peuvent être disposées au sein de la couche.

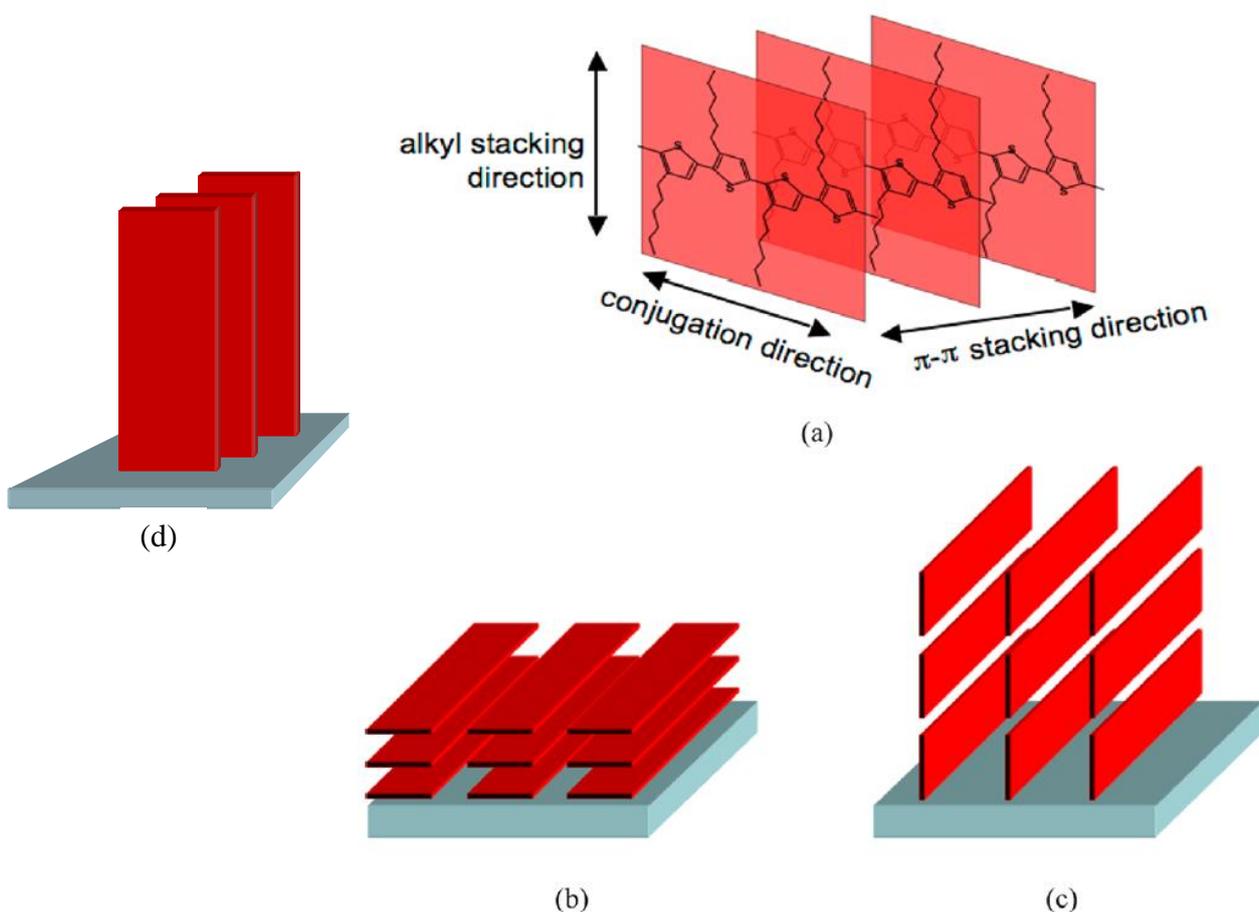


Figure 19 : a) Structure schématique de l'arrangement des chaînes de P3HT régiorégulier, b) en orientation parallèle, c) en orientation perpendiculaire et d) imbrication des chaînes alkyles (d'après la ref [51])

De nombreuses études ont mis en évidence l'effet de la régiorégularité sur les performances des cellules P3HT : PCBM en soulignant l'amélioration du transport des charges et de la densité de courant de court-circuit [52]–[54].

VI.2.2. La masse moléculaire du P3HT

Il convient en premier lieu de définir la masse moléculaire d'un polymère. Quel que soit le mécanisme de polymérisation, un échantillon de polymère est en effet constitué d'un grand nombre de chaînes qui n'ont pas en général le même indice de polymérisation (c'est-à-dire le même nombre d'unités monomères). Si dans un échantillon de polymère x_i est le nombre de chaînes présentant une masse $M_i = x_i \cdot M_0$ (M_0 étant la masse du monomère), on définit la *masse moléculaire moyenne en*

nombre M_n par $M_n = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i}$, qui correspond à une masse moyenne de la chaîne pour l'ensemble de

la distribution en masse dans l'échantillon. On définit également la *masse moléculaire moyenne en*

poids M_w par $M_w = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i}$. Cette dernière définition privilégie les chaînes ayant un indice de

polymérisation plus élevé. Comme les interactions entre chaînes sont plus importantes dans le cas des longues chaînes, c'est donc cette masse moléculaire moyenne en poids qui est le plus souvent utilisée et qui reflète au mieux les propriétés de mise en œuvre et la morphologie en couche mince finale du matériau. C'est également M_w qui est déterminée expérimentalement par chromatographie d'exclusion stérique. Par la suite le terme de *masse moléculaire* sera employé pour la masse moléculaire moyenne en poids.

Une autre caractéristique physico-chimique importante est l'indice de polymolécularité ou de polydispersité I qui est définie comme le rapport M_w/M_n . Cette grandeur nous indique l'aptitude d'une synthèse à donner des chaînes de degrés de polymérisation semblables: dans le cas d'un polymère homodisperse (cas idéal), I prend évidemment la valeur minimale de 1. Plus la distribution du degré de polymérisation est importante, plus ce chiffre est grand.

En toute généralité les fortes masses moléculaires favorisent la plasticité et la qualité filmogène d'une solution polymère. Les faibles masses moléculaires vont quant à elles favoriser les arrangements entre chaînes dans la phase solide et favoriser ainsi les zones cristallines.

VI.2.3. Morphologie du P3HT et conséquences sur le transport des charges.

Si l'on observe la structure cristalline du RR-P3HT, Figure 19a, on s'aperçoit que deux directions vont être favorables au transport de charges: la direction de conjugaison qui favorise la conductivité intrachaîne et la direction du " π -stacking" qui va favoriser la conductivité interchaîne par sauts d'un motif thiophène au plus proche voisin. La troisième direction va quant à elle

fortement limiter la conductivité du fait que les empilements alkyle vont constituer une zone isolante entre les chaînes de thiophènes. L'étude par diffraction X en incidence rasante de films de P3HT sur des transistors, menée par Sirringhaus [55] a permis de relier l'orientation des cristallites de P3HT aux propriétés de transport des films: les P3HT de forte régiorégularité et de faible masse moléculaire adoptent une conformation "edge-on" (Figure 19b) alors que les P3HT de forte masse moléculaire et de faible régiorégularité s'arrangent préférentiellement en configuration "plane-on" (Figure 19c). Bien évidemment, les meilleures propriétés de transport sont obtenues d'une part avec la configuration edge-on et la géométrie particulière des transistors où le transport dans le canal va s'effectuer soit dans la direction du " π -stacking", soit dans la direction de la conjugaison.

D'autre part, l'orientation des cristallites sur le substrat va être fortement dépendante du processus d'étalement des couches: la configuration edge-on est obtenue lorsque le solvant s'évapore lentement, en laissant suffisamment de temps au polymère pour s'arranger dans le film solide. C'est le cas des faibles vitesses de rotation en spin coating ou avec un étalement en drop casting (séchage d'une goutte de solution) [48]. A l'échelle mésoscopique apparaît également une structure fibrillaire qui va dépendre de la nature du solvant. Plus le solvant est "mauvais", plus cette structure fibrillaire est marquée. Des mauvais solvants pour le P3HT sont par exemple le xylène et le cyclohexanone [56]. Toutefois, ces propriétés morphologiques vont être fortement altérées dans le cas de films constitués d'un mélange avec le PCBM.

VI.3. Le PCBM

Dérivé du fullerène C_{60} , le PCBM présente une forte affinité électronique et sera donc un accepteur d'électrons (ou un semi-conducteur organique de type n, en termes de dispositifs) mis en regard avec le P3HT (Figure 4b). Il est constitué d'une unité fullerène C_x (avec x pouvant prendre les valeurs 60; 70; 84...). Il fait l'objet de nombreuses études, notamment dans le cadre des OPVs pour former des jonctions p-n avec les polymères, comme le P3HT [57], [58]. Il est également soluble dans les solvants organiques et absorbe généralement entre 250 et 400 nm. Il existe aujourd'hui plusieurs dérivés du C_{60} solubles (Figure 4) qui varient par le type et le nombre des adduits (groupes de fonctionnalisation permettant la solubilité). Dans le cadre de notre étude, seuls deux PCBM ont été testés.

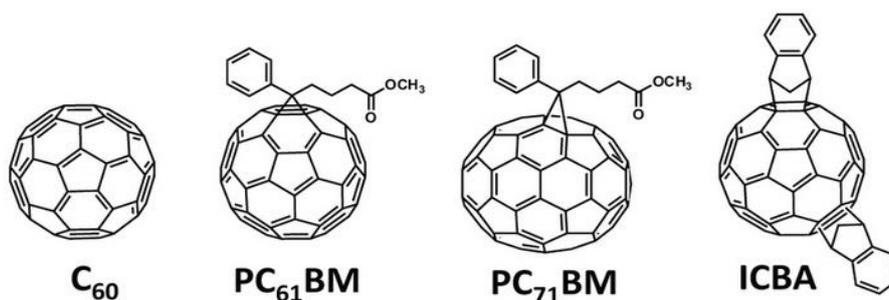


Figure 20 : Différentes formes de dérivés du C₆₀ solubles (d'après ref [59]).

VI.4. Morphologie des hétérojonctions de volume P3HT-PCBM

Dans le paragraphe V.1 nous avons mentionné que la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est très faible de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans le meilleur des cas. Afin d'éviter leur recombinaison, ils doivent donc rencontrer une interface donneur-accepteur nécessaire à leur séparation au bout d'une distance de l'ordre de grandeur de cette longueur de diffusion. Cela implique donc que les hétérojonctions de volume doivent posséder d'une part une nanostructure avec des domaines donneurs et accepteurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres. D'autre part, la morphologie doit permettre le transport des charges. Pour cela il est souhaitable que les deux matériaux ségrégent en formant des domaines cristallins favorisant la mobilité des charges, et qu'il y ait ensuite percolation entre les domaines de même nature pour assurer le transport des charges jusqu'aux électrodes. Pour prévoir ou contrôler cela, une connaissance du diagramme de phase du composite P3HT-PCBM est nécessaire.

VI.4.1. Rapport massique P3HT-PCBM: diagramme de phase d'un composé binaire polymère petites molécules

Il n'existe que peu de mélanges binaires constitués de matériaux organiques qui soient miscibles. En général les deux types de molécules d'un système binaire mélangé intimement en solution dans un solvant ne se solidifient et ne se cristallisent pas à la même vitesse lors de l'évaporation du solvant. Il en va de même lors du refroidissement du mélange, lorsqu'on lui fait subir un recuit thermique. Il se produit une séparation de phase et la morphologie finale de la couche après refroidissement va fortement dépendre des fractions molaires des deux molécules [60]. En effet, si l'on observe le diagramme de phase d'un composé binaire formé des matériaux A et B (Figure 21) où l'axe des abscisses va de gauche à droite de 100% à 0 % de fraction molaire pour le matériau A, on s'aperçoit que pour une faible concentration du matériau B le matériau A va

se solidifier et cristalliser en premier dans une matrice qui est un mélange des deux matériaux. Seulement pour une fraction molaire particulière qui correspond à l'eutectique du mélange, les deux matériaux vont se solidifier simultanément.

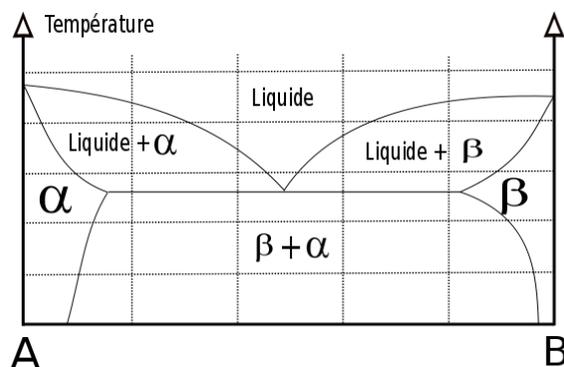


Figure 21 : diagramme de phase eutectique d'un composé binaire. a et b correspondent respectivement à la phase solide des matériaux A et B.

Dans le cas de mélanges P3AT-PCBM une étude du diagramme de phase établie par calorimétrie différentielle à balayage (scanning differential calorimetry DSC en anglais) [61] a été comparée avec les performances des cellules pour différents rapports massiques entre le P3AT et le PCBM et pour différents groupements alkyles du P3AT: P3BT, P3HT et P3DDT. Les résultats montrent d'une part que les mélanges P3AT-PCBM montrent tous un eutectique situé entre 40 et 80 % de P3AT, les fortes valeurs correspondant aux P3AT à faible point de fusion et de forte masse moléculaire. D'autre part, les meilleurs résultats en cellules solaires correspondent à des fractions molaires en P3AT hypo-eutectique, c'est-à-dire avec un excès de PCBM. Dans ce cas la morphologie du mélange correspond à des cristallites de PCBM dans une matrice très finement interpénétrée de P3HT et de PCBM et des cristallites de P3HT constituées des chaînes de plus faible masse moléculaire. Cette étude confirme tout à fait la dépendance du rapport massique optimal P3HT-PCBM avec la masse moléculaire du P3HT observée par ailleurs dans le cas du PQT12, un dérivé de P3HT obtenu avec des masses moléculaires très contrôlées [62]. Dans cette structure, la matrice P3HT contenant les cristallites de PCBM doit assurer la génération d'excitons et leur séparation aisée, du fait de l'importance de l'interface donneur-accepteur, alors que les domaines cristallins de P3HT et de PCBM favorisent le transport des charges. Si l'on conçoit bien la percolation des charges positives assurée par les cristallites de P3HT dans la matrice P3HT-PCBM, la percolation des domaines n est assurée par la forme en aiguille des cristallites de PCBM dans la matrice P3HT-PCBM.

Pour généraliser à d'autres mélanges polymère-PCBM, le ratio polymère-fullerène optimal et la structure résultant vont également dépendre de l'aptitude du polymère à cristalliser. Le point clé est l'aptitude du PCBM à s'agréger et à former des chemins de percolation. Quand un polymère cristallise facilement, il laisse plus de volume libre au PCBM pour former des grains qui vont faciliter le transport des électrons. Dans le cas d'un polymère qui ne cristallise pas, comme le PPV, le PCBM va avoir tendance à diffuser dans la matrice de PPV et il faudra une concentration beaucoup plus importante de fullerène pour obtenir des chemins de percolation pour les zones n. Cela se fait au détriment de l'absorption de la cellule, les fullerènes ne contribuant que peu à l'absorption.

VI.4.2. Effet de la masse moléculaire du P3HT

De nombreuses études ont souligné l'effet de cette masse moléculaire sur la mobilité des charges [63]–[66] et donc sur les performances des dispositifs [67]–[69] organiques en général: une forte masse moléculaire implique une forte longueur de conjugaison et une forte mobilité des porteurs, ainsi qu'une absorption plus étendue vers les grandes longueurs d'ondes [70], d'où une meilleure collecte de la lumière solaire. Cela se retrouve dans les performances des cellules solaires dans des études sur une très grande étendue de masses moléculaires [71].

Heeger et son équipe ont montré que l'optimisation de la température de recuit des cellules OPV était liée à la masse moléculaire du P3HT [72]. Dans son étude, il préconise un mélange de polymères de différentes masses moléculaires pour obtenir la morphologie idéale que nous avons décrite précédemment. Un P3HT de faible masse moléculaire va assurer la formation des cristallites de P3HT, alors qu'un P3HT de forte masse moléculaire va assurer la non agrégation du PCBM en gros domaines qui empêcheraient la percolation des domaines transporteurs d'électrons.

VI.4.3. Effet de la nature des solvants

Les solvants jouent également un rôle important dans la formation de la nanostructure des mélanges polymères fullerène. La marge de manœuvre quant au choix des solvants est assez faible du fait de la faible solubilité des PCBM. La revue récente de Dang et al. [73] récapitule tous les solvants utilisés dans un grand nombre d'études concernant le P3HT-PCBM mais aussi les mélanges faisant intervenir les polymères à faible gap (LBG). Dans le cas du P3HT il apparaît que la structuration du polymère est d'autant plus importante que le point d'ébullition du solvant est élevé. Cette structuration est clairement mise en évidence par l'absorption UV-visible du P3HT qui montre un épaulement à 620 nm d'autant plus grand que l'empilement " π -stacking" est important. En effet

plus le point d'ébullition du solvant est élevé, plus l'évaporation du solvant est lente et plus le polymère a la possibilité de s'arranger.

Les mélanges de solvant sont également employés pour les techniques d'impression afin d'obtenir les caractéristiques adéquates des encres utilisées. Dans ce cas le but est d'une part d'obtenir les bonnes viscosités, tensions de surface nécessaires à l'éjection des encres, mais aussi à obtenir d'autre part la bonne morphologie après dépôt sur le substrat. L'addition d'un co-solvant à très haut point d'ébullition permet par exemple d'obtenir une texturation plus importante des domaines de PCBM. Nous mentionnerons ici des études effectuées plus particulièrement sur le mélange P3HT-PCBM, en ajoutant par exemple l'octanethiol au toluène [74] ou un 1,8-octanedithiol au 1,2-dichlorobenzène [75].

Outre l'utilisation de solvants à fort point d'ébullition, une autre méthode pour optimiser la texturation des couches avec les solvants usuels est la technique du recuit par solvant ("solvent annealing" en anglais). Elle consiste à confiner le dépôt du mélange dans une atmosphère saturée en solvant, en recouvrant par exemple l'échantillon avec une boîte de Pétri. Ce procédé a été vraisemblablement utilisé pour la première fois par Inganäs et al. [76] dans le cas du P3OT.

VI.4.4. Effet d'un recuit thermique

L'étape de recuit thermique des cellules solaires organiques est aujourd'hui une pratique courante dans tous les laboratoires. Les résultats les plus marquants dans le cas du mélange P3HT-PCBM ont été obtenus par Padinger et al. [77] qui obtinrent en 2003 un rendement record de 3,5 %. Il est très difficile de faire une synthèse sur le sujet tant les températures et les temps de recuit diffèrent selon les conditions expérimentales.

En toute généralité le recuit augmente la cristallinité du polymère et la taille des cristallites, ainsi que leur interconnexion. Cela peut être mis en évidence par des observations directes, par microscopie (STM) [78] par diffraction des rayons X [79], ou indirectes par spectroscopie UV-Visible [80], [81]. Les principales tendances que l'on peut relever sont que:

- le recuit thermique est d'autant plus efficace que le polymère est à l'origine moins régiorégulier et donc moins cristallin [52],

- La température et le temps de recuit augmentent avec la masse moléculaire du polymère [82], [83]. La contrepartie est que pour les temps longs de recuit le PCBM tend à s'agglomérer en aiguilles, souvent au détriment de l'interconnexion des domaines transporteurs d'électrons,

- le recuit postproduction (après l'étape de métallisation de l'électrode supérieure) est en général plus efficace que le recuit avant la métallisation [84], apportant une amélioration du contact couche active électrode par diminution de la barrière de potentiel à franchir par les charges.

Un obstacle pour la production des cellules solaires par procédés d'impression "au déroulé" (roll to roll) à grande échelle est le temps de recuit. Des études vont vers l'emploi de recuits plus rapides en utilisant les micro-ondes [85].

VII. Conclusion du Chapitre I

Nous avons pu cerner grâce à ce premier chapitre les différentes générations de cellules, candidates pour le développement de l'énergie solaire photovoltaïque. Toutes les technologies permettant de produire l'électricité d'origine photovoltaïque ont été présentées, ainsi que les principes physiques même de cette production.

Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques ont été détaillées.

Nous avons fait un large panorama des divers paramètres concernant les matériaux et les procédés pouvant influencer la morphologie de la couche active des cellules solaires P3HT-PCBM. Ce panorama est non exhaustif et montre qu'il serait illusoire de vouloir étudier tous ces paramètres dans le cadre d'une thèse.

Dans notre travail nous avons circonscrit notre action à l'étude des effets des propriétés physico-chimiques (la masse moléculaire, la régularité ainsi que l'indice de polydispersité) du polymère P3HT en fonction des paramètres de traitement (comme la concentration en solution de matériaux, la température et la durée de recuit des cellules) sur leurs performances.

La question à laquelle nous allons tenter de répondre dans le Chapitre II est la suivante :

Est-il possible de garantir les mêmes performances des cellules réalisées à partir de matériaux n'ayant pas forcément les mêmes propriétés physicochimiques ?

Enfin, nous avons également situé la problématique qui va être développée tout au long du Chapitre II : Peut-on montrer une corrélation entre la morphologie des mélanges des couches actives avec les propriétés électriques ?

**CHAPITRE II : PEUT-ON MONTRER UNE
CORRELATION ENTRE PROPRIETES
PHYSICO-CHIMIQUES, PROCESS ET
PERFORMANCES DES CELLULES
P3HT:PCBM ?**

I. Introduction

Ce chapitre est exclusivement dédié à l'étude de l'influence des paramètres structuraux, la masse moléculaire (M_w) et la Régiorégularité (RR) de différents P3HT, et des paramètres de fabrication, concentration des matériaux en solution, étape de recuit, sur les performances des cellules solaires à hétérojonction volumique de type P3HT : PCBM.

Outre les objectifs d'accroître le rendement et la stabilité des cellules solaires organiques, leur développement à grande échelle et la reproductibilité de leur fabrication demeure une question cruciale : une production à l'échelle du GWp implique la synthèse de polymères à la tonne, ce qui reste encore aujourd'hui utopique étant donné la complexité de leur synthèse. Plus précisément la question peut se formuler en plusieurs points :

- quelle peut être la reproductibilité de la fabrication des cellules solaires en utilisant des matériaux synthétisés en quantité limitée, issus de plusieurs provenances ou de synthèses différentes?

- peut-on prévoir les paramètres de fabrication, connaissant les paramètres physico-chimiques des polymères (pureté, RR, M_w ...) pour assurer une telle reproductibilité? En d'autres termes, peut-on prévoir la variation du diagramme de phase du mélange P3HT-PCBM en fonction de ces données physico-chimiques?

Ce travail a constitué une tâche définie dans le cadre du projet ANR VISTASOLAR, dont le but était l'étude de la stabilité de cellules solaires organiques pouvant être incluses dans des doubles vitrages. Il était donc important d'avoir une tâche de criblage des matériaux afin de déterminer le meilleur couple P3HT:PCBM à partir de quatre P3HT et de deux PCBM disponibles commercialement.

Si l'étude de l'influence des paramètres structuraux des P3HT (essentiellement la régiorégularité et la masse moléculaire) et du traitement thermique (la température et la durée de recuit des dispositifs) sur les performances des cellules solaires ont déjà fait l'objet de nombreuses investigations (*chapitre I §VI.4*) dans le cas de matériaux issus des laboratoires, peu de travaux concernent le criblage des matériaux de provenance commerciale. D'autre part nous essaierons d'élucider les effets de la concentration en solution des matériaux. Ce paramètre est important car la transposition des études en laboratoire vers les technologies d'impression implique un contrôle fin de la viscosité des solutions. Nous aborderons ce sujet dans cette partie expérimentale.

Un autre aspect abordé est celui de la reproductibilité des lots fournis par les industriels. Nous comparerons les performances des cellules réalisées à partir des lots de matériaux différents, bien que provenant du même fournisseur. Cette étude nous permettra d'évaluer la reproductibilité des cellules à partir d'un protocole d'élaboration optimisé.

Enfin, nous étudierons l'effet de l'association de deux P3HT au sein d'une même couche active sur les paramètres photovoltaïques des cellules, afin de voir si la polydispersité est un facteur important.

II. Matériaux utilisés dans le cadre de notre étude

L'étude porte sur quatre P3HT différents et deux PCBM. En fonction de la provenance de chacun des P3HT, nous les avons nommés AL01 et AL02 pour les deux provenant de chez Aldrich et BA01 et BA02 pour les deux autres de chez BASF.

Les appellations 01 et 02 ont respectivement été attribuées aux moins et aux plus régioréguliers. Les caractéristiques relevées dans les fiches techniques des quatre P3HT sont résumées dans le Tableau 1.

P3HT	AL01	AL02	BA01	BA02
Prix/gramme	(898 €)	(1995 €)	(394 €)	(394 €)
Régiorégularité (%)	≥ 95	≥ 98	≈ 95	> 98
Masse moléculaire (Kg/mol)	25-35	45-65	~ 50	< 50
Polymolécularité	≤ 2	-	≤ 2	-

Tableau 1 : Données issues des fiches techniques données par les fournisseurs des quatre P3HT

Dans le cadre de sa thèse effectuée au LPMM (Université de Clermont Ferrand) dans le cadre du même projet VISTASOLOR, Aurélie Dupuis [86] a réévalué expérimentalement les données physico-chimiques des P3HT pour les confronter à celles de la documentation technique. Pour cela deux techniques ont été utilisées : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour la détermination des masses moléculaires, et la RMN du proton pour la régiorégularité. Sa conclusion est que ces paramètres structuraux des P3HT sont surévalués par les fournisseurs. Ainsi, nous appuyons notre étude et nos interprétations à partir de ces nouvelles valeurs qui sont résumées dans le Tableau 2.

P3HT	AL01	AL02	BA01	BA02
Régiorégularité (%)	96,5	97,5	93,5	97,7
Masse moléculaire (Kg/mol)	106 ± 1 - 36 ± 1	90 ± 3	49 ± 2	26 ± 1
Polymolécularité	> 2	1,5	1,6	1,5

Tableau 2 : paramètres structurels des P3HTs mesurés par Aurélie Dupuis

A. Dupuis a montré que les valeurs des masses moléculaires pour les P3HT AL02, BA01 et BA02 sont respectivement de 90 000, 49 000 et 26 000 g/mol alors que, selon les fournisseurs, leur masse molaire est d'environ 50 000 g/mol. Nous pouvons voir que la masse moléculaire varie à chaque fois d'un rapport deux environ entre l'AL02 et le BA01 et entre BA01 et le BA02. D'autre part nous pouvons remarquer que l'indice de polymolécularité est sensiblement constant pour ces trois P3HT.

L'AL01 quant à lui est poly-disperse, les deux distributions ont été déterminées à 36 000 et 106 000 g/mol. Cette double distribution ne permet donc pas de le situer par rapport aux trois P3HT précédents en termes de masse moléculaire.

Finalement, deux P3HT (AL02 et BA02) présentent quasiment la même régiorégularité, au tour de 97,5 %, suivi de l'AL01 avec 96,5 %, puis du BA01, le moins régiorégulier des quatre, avec seulement 93,5 %.

Nous pourrions ainsi discuter les résultats de notre partie expérimentale essentiellement sur les paramètres de régiorégularité et de masse moléculaire du polymère.

Pour le matériau accepteur, nous avons utilisé un PCBM provenant d'American Dye Source, d'une pureté supérieure à 99,5 %.

III. Etude préliminaire

La structure des cellules solaires que nous avons employée lors de nos travaux est verre/ITO/PEDOT-PSS/P3HT-PCBM/Al. Les étapes de fabrication sont décrites dans l'annexe expérimentale. Chacune des étapes de fabrication peut interagir avec les suivantes, de même que les propriétés des couches sont interdépendantes. Par exemple nous avons montré que les épaisseurs des couches actives et de la couche de PEDOT-PSS peuvent avoir une grande importance sur les performances finales, du fait du confinement optique dans les cellules [87]–[89]. Une optimisation rigoureuse de toutes les épaisseurs de couche et des étapes du protocole de fabrication conduirait pour quatre P3HT différents à la réalisation et à la caractérisation d'environ 2 600 000 cellules (sans vérifier pour autant la reproductibilité des résultats!). Même si l'approche est critiquable, nous avons donc préalablement optimisé, et pour le seul P3HT BA02, les étapes qui ne devraient pas être directement influencées par la nature du polymère de la couche active, à savoir :

- l'optimisation de la couche de PEDOT-PSS (épaisseur, température et durée du recuit),
- l'épaisseur de la couche active.

III.1. Estimation de l'incertitude de mesure

Les erreurs de mesure au niveau des courbes $J(V)$ ou des paramètres photovoltaïques des cellules que nous avons réalisées au cours de cette thèse, proviennent globalement de la surface active et de la calibration du simulateur solaire. En effet, compte-tenu de l'écart entre le flux du simulateur solaire utilisé et le spectre standard AM1.5G, nous estimons que la calibration du simulateur solaire induit inévitablement des erreurs de mesure qui sont évaluées à environ cinq pour cent (5 %). De plus, la réalisation manuelle des gravures d'ITO, qui définissent la surface active des cellules, conduit à une incertitude de l'ordre de 5 à 10% environ sur les courants, et donc, sur les rendements mesurés.

L'incertitude globale de la chaîne de mesure concernant les densités de courant, et donc les rendements photovoltaïques s'élève alors à 15 % pour tous les résultats qui sont présentés dans ce manuscrit. Les autres paramètres photovoltaïques sont généralement moins sensibles à ces sources d'incertitudes (variation en logarithme de la tension de circuit-ouvert en fonction de l'intensité lumineuse incidente par exemple), et on estime ainsi qu'une erreur de moins de 2% est réalisée sur l'estimation des tensions V_{oc} et des FF, dans la mesure où les caractérisations ont toutes été réalisées autour d'un éclairement de 100 mW.cm^{-2} .

III.2. Optimisation de la couche de PEDOT-PSS

Le traitement thermique de la couche PEDOT : PSS avant le dépôt de la couche active est primordial, car il permet d'éliminer toute trace d'eau encore présente dans la couche après son dépôt par spin coating. Son épaisseur doit être aussi optimisée, pour améliorer le passage des trous de la couche active vers l'électrode d'ITO [90]–[92]. Le P3HT BA02 est celui qui a été utilisé pour cette étude.

III.2.1. Influence de la température de recuit de la couche de PEDOT: PSS sur les paramètres photovoltaïques

L'étude de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS a été menée avec une épaisseur fixée à 30 nm, utilisée en général au laboratoire [93]. La concentration en solution initiale du P3HT utilisée est de 40 mg de BA02 par millilitre de chlorobenzène (CB), pour un ratio P3HT : PCBM de 1 : 0,8 et une épaisseur de couche active de 100 nm. Le recuit postproduction de la cellule, après le dépôt de l'électrode d'aluminium a été réalisé à la température de 150 °C pendant 10 minutes conformément à ce que l'on rencontre dans la littérature [94], [95].

Nous avons fait varier la température de la couche de PEDOT : PSS de 100 °C à 250 °C et les résultats de l'étude sont présentés dans le Tableau 3.

Température (°C)	η (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm ²)
100	3.14±0.47	0.52±0.010	0.58±0.011	10.4±1.56
150	3.45±0.52	0.59±0.012	0.6±0.012	9.73±1.46
180	3.04±0.46	0.54±0.011	0.59±0.012	9.56±1.43
200	2.93±0.44	0.52±0.010	0.58±0.011	9.6±1.44
250	1.69±0.25	0.36±0.007	0.52±0.010	8.99±1.35

Tableau 3 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de la température de recuit de la couche de PEDOT : PSS

Les résultats montrent que le meilleur rendement de conversion des cellules avec la température de recuit de la couche de PEDOT:PSS de 150 °C [92]. Cette température a donc été retenue comme pour optimiser ensuite la durée de recuit et l'épaisseur.

Avec les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous avons fait varier la durée du recuit de la couche de PEDOT:PSS, effectuée à une température de 150 °C à la suite des résultats précédents, de 10 à 60 minutes. Les résultats sont portés dans le Tableau 4.

III.2.2. Influence de la durée de recuit

Pour une température de recuit optimale de 150 °C, la durée de recuit de la couche de PEDOT:PSS a peu d'influence sur les paramètres photovoltaïques. On note tout de même un léger avantage pour une durée de recuit de 40 minutes que nous maintiendrons par la suite.

Durée (minutes)	η (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm²)
10	3.32±0.49	0.53±0.011	0.62±0.012	10.04±1.5
20	3.36±0.50	0.54±0.011	0.61±0.012	10.09±1.51
30	3.5±0.52	0.58±0.012	0.61±0.012	9.93±1.49
40	3.59±0.53	0.59±0.012	0.61±0.012	9.86±1.48
50	3.28±0.49	0.56±0.011	0.61±0.012	9.57±1.43

Tableau 4 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de la durée de recuit de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules BA02 : ADS01.

III.2.3. Influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT: PSS

Epaisseur (nm)	η (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm²)
20	3.1±0.46	0.53±0.011	0.57±0.011	10.3±1.54
30	2.88±0.43	0.49±0.010	0.60±0.012	9.73±1.46
40	2.78±0.42	0.48±0.010	0.58±0.012	9.97±1.49
60	2.49±0.37	0.47±0.010	0.60±0.012	8.82±1.32

Tableau 5 : Paramètres photovoltaïques des cellules montrant l'influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des cellules.

Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS en changeant la vitesse de rotation de la tournette pendant l'étape d'étalement de la solution. Pour une température de recuit de 150°C pendant 40 minutes, Les résultats montrent que plus l'épaisseur de la couche de PEDOT : PSS diminue (c'est-à-dire plus la vitesse de dépôt augmente), meilleur est le rendement des cellules. La vitesse de dépôt optimale est alors de 6000 rpm (tours par minutes), ce qui correspond à une épaisseur de dépôt d'environ 20 nm.

En conclusion, la couche de PEDOT : PSS a une influence sur les performances des cellules P3HT : PCBM. Nous venons d'optimiser sa température et durée de recuit respectivement à 150 °C et 40 minutes ainsi que son épaisseur autour de 20 nm. Cette épaisseur correspond aux paramètres

de dépôt de la tournette de 50 secondes pour une vitesse de 6000 tours par minute (rpm) et une accélération de 5000 tours par minute par seconde (rpm/s). Nous garderons fixées ces valeurs pour les expériences suivantes.

III.3. Choix de l'épaisseur de la couche active

Tout en conservant les paramètres optimisés précédemment pour la couche de PEDOT:PSS et avec les mêmes conditions de recuit postproduction, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des cellules. Le mélange BA02:PCBM a été utilisé avec une concentration en P3HT de 50 mg/ml de manière à pouvoir travailler sur une large gamme d'épaisseur. Pour pouvoir déposer différentes épaisseurs, seule la vitesse de la tournette a été modifiée, l'accélération et la durée de rotation étant maintenues respectivement à 1000 tours/min/s et 30 s. l'étude a été donc faite sur des épaisseurs moyennes de 340 nm, 230 nm, 150 nm, 100 nm et 80 nm. Les résultats de cette étude sont présentés ci-après Figure 22 et Tableau 6.

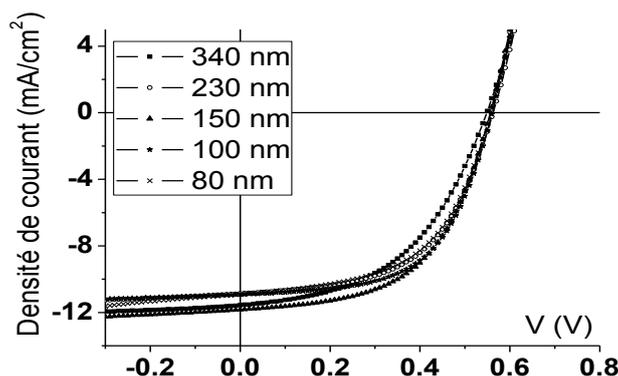


Figure 22 : Caractéristiques J(V) montrant l'influence de l'épaisseur de la couche active BA02:PCBM) pour une concentration de 50 mg de P3HT– Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes.

Épaisseur de la couche (nm)	η (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm ²)
80	3.32±0.50	0.54±0.011	0.56±0.011	10.91±1.63
100	3.55±0.53	0.57±0.011	0.57±0.011	10.93±1.64
150	3.61±0.54	0.54±0.011	0.56±0.011	11.83±1.77
230	3.37±0.50	0.54±0.011	0.57±0.011	10.86±1.63
340	3.08±0.46	0.48±0.010	0.55±0.011	11.56±1.73

Tableau 6 : Paramètres PV des cellules montrant l'influence de l'épaisseur de la couche active (BA02 : ADS01) pour une concentration de 50 mg de P3HT– Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes.

Les paramètres PV de cette expérience montrent que pour des épaisseurs de la couche active comprises entre 80 et 300 nm les performances des cellules solaires sont finalement peu affectées. L'évolution des rendements présente une courbe en cloche avec un maximum pour l'épaisseur de 150 nm. Cette courbe diffère des prédictions optimistes publiées par Dennler et al. [96] qui prévoient une augmentation. Cette courbe traduit le compromis entre l'absorption des cellules et leur fonctionnement électrique. L'augmentation de l'épaisseur favorise l'absorption, et donc la photo-génération du courant qui est maximale pour notre épaisseur maximale de 350 nm. Toutefois, au-delà de l'épaisseur de 150 nm, la résistance série des cellules commence à augmenter et, plus nettement, la résistance parallèle commence à diminuer, ce qui traduit l'augmentation du courant de recombinaison : il s'ensuit une baisse du facteur de remplissage FF qui se traduit par une diminution du rendement. Le meilleur rendement est obtenu avec une épaisseur de la couche active de 150 nm que nous conserverons par la suite.

IV. Influence des paramètres physico-chimiques des différents P3HT sur les performances des cellules solaires

Dans cette section, nous allons observer l'influence des paramètres physico-chimiques des polymères sur l'optimisation des cellules solaires. Etant donné les caractéristiques des polymères présentés dans le Tableau 2, les paramètres physico-chimiques auxquels nous avons accès sont la régiorégularité et la masse moléculaire. Toutefois seuls deux polymères présentent une régiorégularité identique avec une grande différence de masse moléculaire (AL02 et BA02), alors que nous n'avons pas à notre disposition de polymères présentant des régiorégularités différentes et une masse moléculaire semblable. Seuls les effets liés à la masse moléculaire seront donc abordés dans une première partie.

En second lieu nous étudierons l'optimisation du recuit thermique de postproduction pour les quatre polymères, tout en sachant que l'on ne pourra pas dissocier a priori les effets liés à la seule régiorégularité ou à la seule masse moléculaire.

IV.1. Effets liés à la masse moléculaire

Nous avons souligné dans la partie bibliographique concernant la morphologie des couches actives (*Chapitre I, §VI.4.2*) que le diagramme de phase du mélange binaire P3AT-PCBM présentait un eutectique qui dépendait sensiblement des groupements alkyles du polymère et de son

aptitude à cristalliser [97], ainsi que de sa masse moléculaire [98]. Ce dernier résultat a été établi avec des polymères bien caractérisés et bien différenciés du point de vue de leur morphologie. Dans le cas des polymères à notre disposition, les régiorégularités sont assez semblables mais on note une grande disparité de leur masse moléculaire. Nous allons observer si la masse moléculaire a une influence sur le rapport massique P3HT-PCBM et sur la concentration en matériau dans les solutions à l'aide des deux polymères présentant la même régiorégularité de 97 % mais dont l'un (AL02) possède une masse moléculaire trois fois plus élevée que le second (BA02).

IV.1.1. Optimisation du rapport massique P3HT-PCBM

Pour cette étude, nous avons maintenu les épaisseurs de la couche de PEDOT:PSS à 20 nm, celle de la couche active à 150 nm et la température et la durée du recuit postproduction sont respectivement de 150 °C et 10 min.

Les cinq rapports massiques ont été obtenus à partir des solutions mères de P3HT et de PCBM. Les concentrations en solution initiale de P3HT et de PCBM étant de 50 mg par millilitre de chlorobenzène. Les divers rapports massiques sont alors obtenus par des mélanges de différents volumes de la solution du PCBM (de 0,2 ml à 0,6 ml dans celle de P3HT (0,5 ml)). Cette méthode permet de s'affranchir des éventuelles erreurs résultant de la pesée des matériaux.

Comme exemple, le ratio P3HT : PCBM de 1 : 0,6 correspond à 0,5 ml de la solution de P3HT et 0,3 ml de la solution de PCBM.

Les caractéristiques $J(V)$ sous illumination des cellules solaires sont reportées Figure 23 et les évolutions des paramètres photovoltaïques (rendement de conversion en énergie η , densité de courant de court-circuit et facteur de remplissage FF) Figure 24.

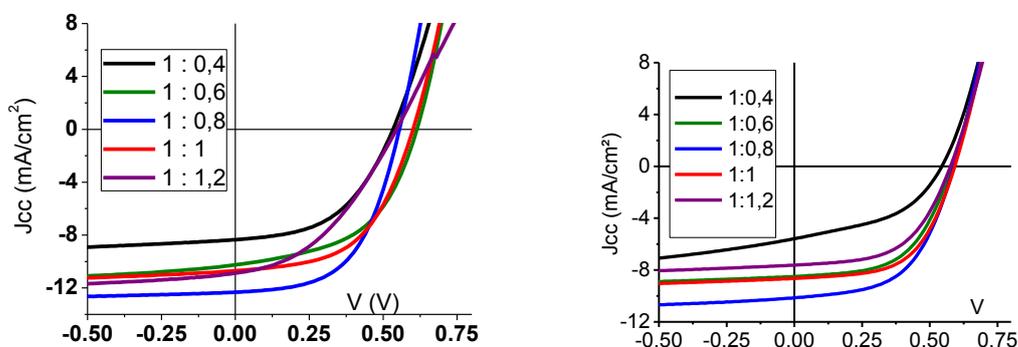


Figure 23 : Caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1.5 obtenues pour divers rapports massiques P3HT:PCBM, a) couche active BA02-PCBM; b) couche active AL02-PCBM.

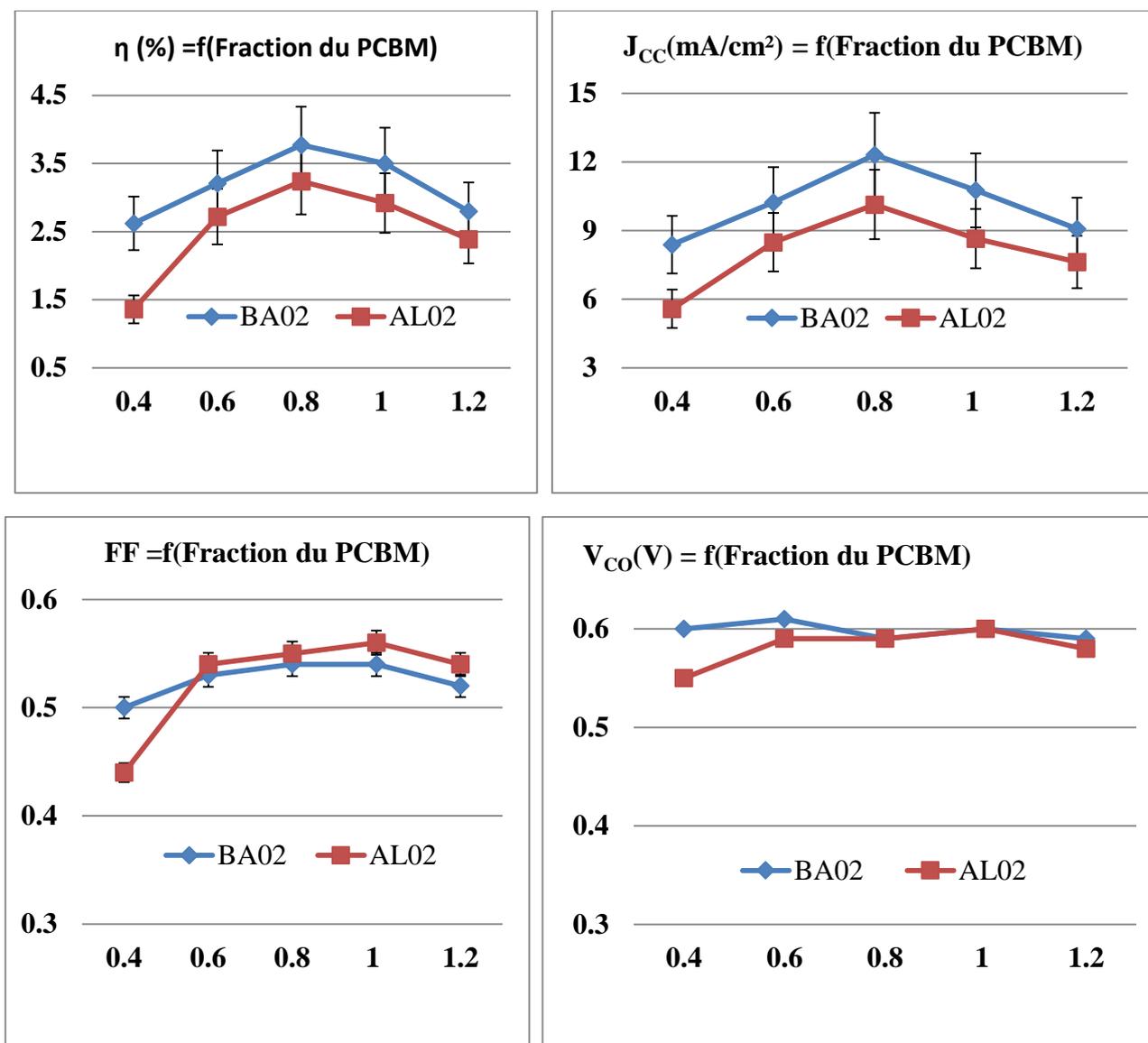


Figure 24 : Paramètres photovoltaïques (pour les polymères BA02 et AL02) obtenus pour divers rapports massiques P3HT:PCBM de 1 : X, où X étant la portion de la solution du PCBM représentée sur l'axe des abscisses.

Contrairement à ce que l'on a observé dans la littérature, les mesures du rendement et du courant de court-circuit (Figure 24 a et b) montrent qu'il n'y a que peu d'effet de la masse moléculaire du P3HT sur le rapport massique optimal P3HT-PCBM, qui est pour les deux P3HT de 1:0,8 (ce qui correspond à une fraction massique de 55,5 % dans la Figure 24). Toutefois on peut être tenté à faire les observations de réserve suivantes :

- tout d'abord la température de recuit de 100 °C utilisée est certainement bien au-dessous de la température de transition vitreuse du P3HT, ce qui doit gêner le réarrangement du mélange ;

- les facteurs de remplissage FF des cellules réalisées avec l'AL02 sont bien inférieurs à ceux obtenus pour les cellules à base de BA02 (Figure 24c). Cela se voit nettement Figure 23, où les

caractéristiques $J(V)$ sous illumination montrent que les résistances série des dispositifs réalisés avec l'AL02 sont bien plus importantes que dans le cas du BA02. Nous pouvons donc penser que la température de recuit est mieux adaptée pour les cellules BA02 que pour les cellules AL02. Une explication possible est que le BA02 possède des chaînes de P3HT beaucoup plus courtes qui peuvent donc plus facilement s'arranger à des températures de recuits peu élevées. La température et la durée du recuit fera l'objet d'une étude plus poussée ultérieurement. Nous avons toutefois gardé par la suite le rapport P3HT-PCBM de 1:0,8 qui semble donner les meilleurs résultats pour les quatre polymères de notre étude.

IV.1.2. Etude de la concentration totale des solutions

Il est important de pouvoir faire varier la viscosité des solutions si l'on veut transposer le développement des cellules solaires organiques aux techniques d'impression. Une difficulté consiste à faire cette expérience avec un large domaine de concentrations tout en maintenant l'épaisseur de la couche active constante. Pour une concentration de la solution initiale du P3HT de 20 mg/ml (la plus diluée que nous ayons utilisée), nous sommes limités à une épaisseur de la couche active moyenne d'environ 75 nm, pour maintenir une bonne homogénéité de l'épaisseur lors de l'étape de « spin coating » à très faible vitesse de rotation. La plus forte concentration de 50 mg/ml est quant à elle imposée par la limite de solubilité du PCBM qui est de 35 mg/ml, si l'on veut maintenir un rapport massique P3HT-PCBM de 1:0,8. Afin d'obtenir une même épaisseur de couche active de 75 nm pour toutes les cellules, nous avons dû utiliser des vitesses de centrifugation différentes, d'autant plus rapides que la concentration est élevée. Cette démarche est critiquable car on risque ainsi d'influencer la morphologie de la couche active, en coupant l'effet de "recuit par solvant" pour les fortes concentrations, le solvant étant plus vite évaporé pour les grandes vitesses de centrifugation [99]. Pour cette expérience le recuit postproduction des cellules est de 150 °C pendant 10 minutes.

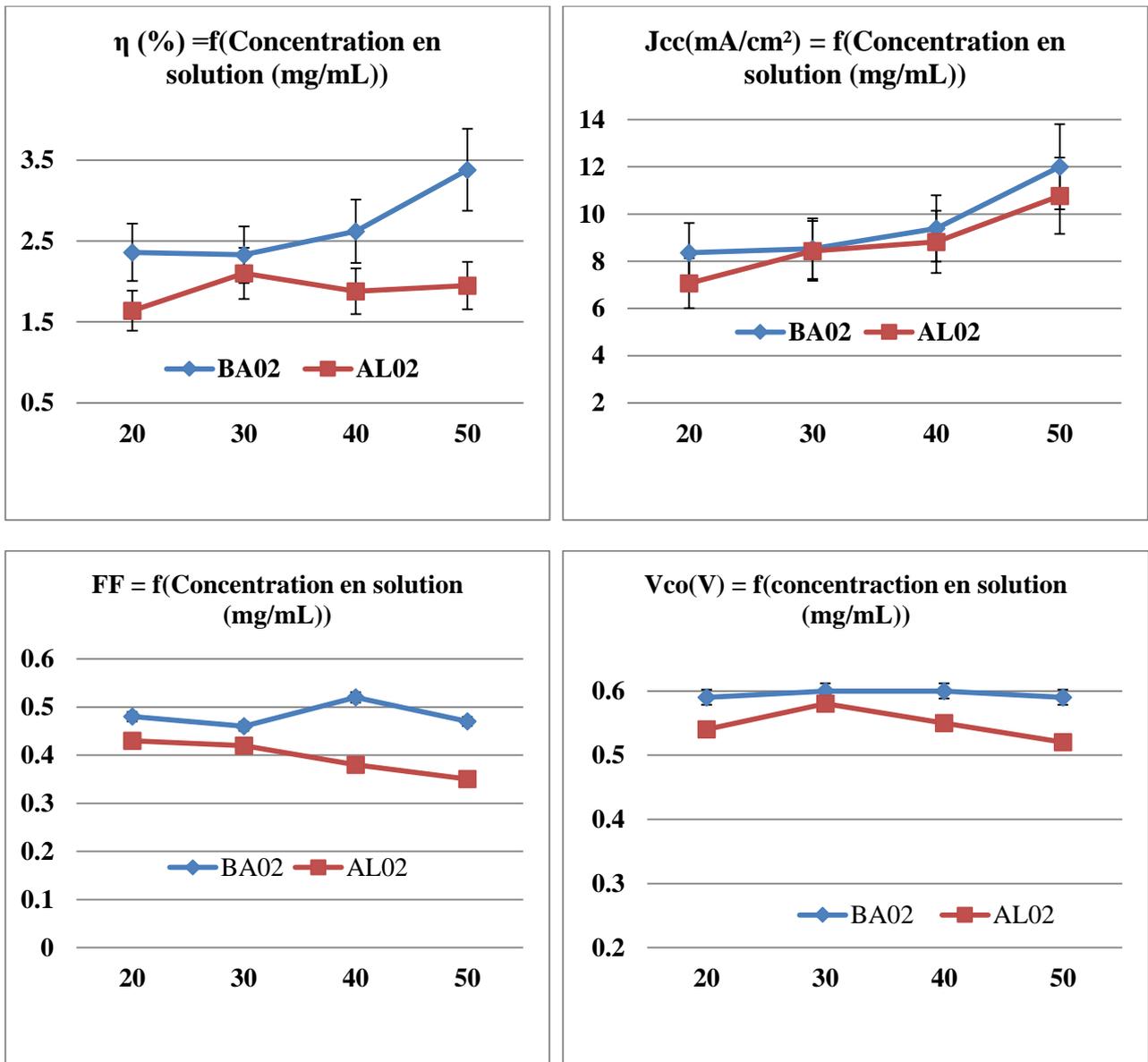


Figure 25 : Paramètres PV en fonction de la concentration totale des solutions pour les deux polymères BA02 et AL02 - L'épaisseur de la couche active est de 75 ± 5 nm et le recuit des cellules de 150°C pendant 10 minutes.

Les résultats (Figure 25) montrent une très nette différence de comportement pour les deux polymères. Alors que le rendement de conversion des cellules à base du BA02 augmente très significativement de 2,4 % à 3,4 % lorsque la concentration en P3HT passe de 20 mg/ml à 50 mg/ml, les cellules à base d'AL02 semblent beaucoup moins affectées et présentent un rendement optimal autour de 30-40 mg/ml. Pour les deux matériaux, on observe une amélioration avec la concentration de la J_{cc} . Mais, cette augmentation de la J_{cc} est plus importante pour le BA02, avec un maximum à 50 mg/ml. D'autre part le FF reste constant pour les cellules issues du BA02, alors qu'il se dégrade uniformément pour les cellules à base d'AL02.

Les deux P3HT ayant la même régiorégularité, seule la masse moléculaire est à l'origine de la différence des performances constatées.

Nous avons pu remarquer que pour deux P3HT de masse moléculaire différente, les épaisseurs des couches issues des solutions d'une même concentration, n'ont pas les mêmes épaisseurs pour une même vitesse de centrifugation. Pour obtenir les mêmes épaisseurs des couches actives avec les deux couples P3HT-PCBM, les vitesses de dépôt des couches actives BA02 : PCBM étaient plus faibles. Cela implique probablement un meilleur arrangement des couches BA02-PCBM dès l'étape d'étalement des couches. D'autre part nous pouvons penser que l'effet de l'étape de recuit est plus sensible pour le BA02 qui possède des chaînes en moyenne trois fois plus courtes que celles de l'AL02.

Cette expérience nous a permis de mettre en évidence le rôle important de la masse moléculaire dans la morphologie finale des cellules solaires organiques, pouvant aboutir à des comportements tout à fait antagonistes lorsque l'on augmente la concentration des matériaux en solution. Cet effet de la concentration en solution pour le P3HT de faible masse moléculaire avait déjà été commenté dans une étude antérieure [100] effectuée dans notre laboratoire, bien que des résultats contraires semblent avoir été également trouvés par un groupe coréen [101], avec pourtant des paramètres de recuit similaires. Toutefois, il n'y a aucun renseignement sur la masse moléculaire du P3HT utilisé dans le cadre de leur étude.

Pour mener une étude comparative des quatre P3HT, les fortes concentrations initiales de 40 mg ou 50 mg de P3HT par mL de solution dans le chlorobenzène semblent un bon compromis entre performance des cellules et épaisseur des couches (optimisées précédemment à 150 nm).

IV.2. Etude du recuit thermique post production

Il existe une très grande disparité des températures et des temps de recuits optimaux utilisés pour la réalisation des cellules solaires à couche active P3HT-PCBM dans la bibliographie. D'après une étude statistique effectuée sur un grand nombre de publications [102], [103], il apparaît clairement que la température de 150 °C est la plus employée (Figure 26d). C'est donc celle que nous choisirons au départ de notre étude sur le recuit. Il n'en est pas de même pour la durée du recuit postproduction (Figure 26c) et nous allons dans un premier temps faire une pré-étude de ce temps de recuit.

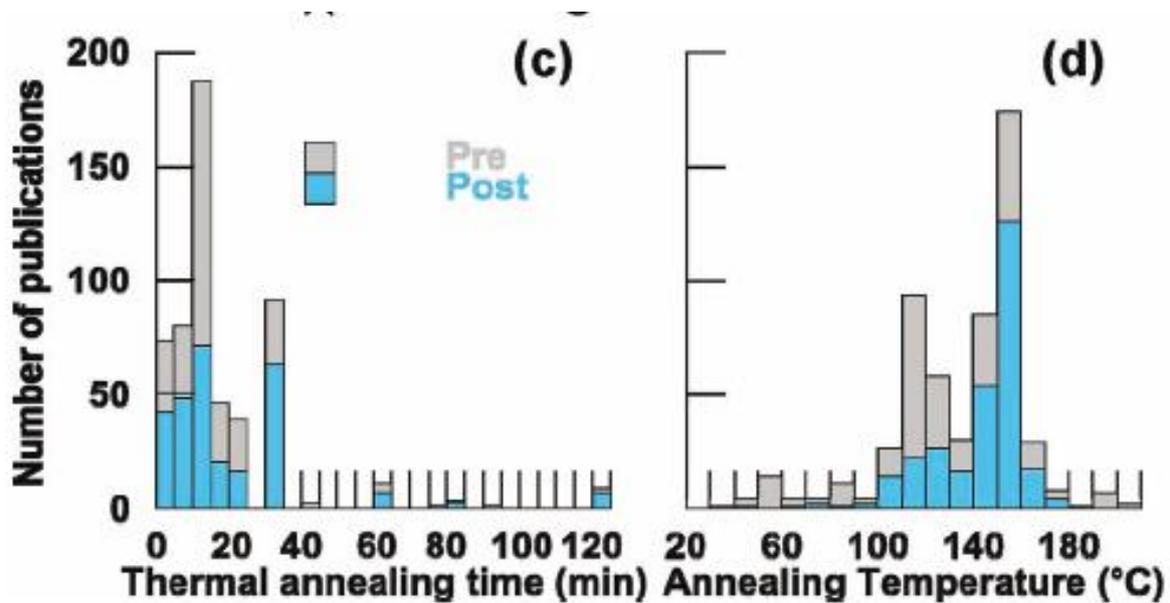


Figure 26 : Répartition statistique des durées (c) et des températures de recuit (d) relevées dans les publications sur les cellules solaires à couche active P3HT-PCBM, d'après [103].

IV.2.1. Etude de la durée de recuit

Pour effectuer cette étude nous avons choisi les deux polymères BA01 et BA02, le BA01 possédant une masse moléculaire deux fois plus élevée que le BA02, mais une régiorégularité moins élevée. Nous avons utilisé les paramètres optimisés précédemment: ratio P3HT-PCBM 1 :0,8; concentration massique de la solution mère de P3HT de épaisseur de la couche active de 150 nm, épaisseur de la couche de PEDOT:PSS de 20 nm (recuit de 150°C pendant 40 min). Le recuit postproduction des cellules a été fait à 150 °C. Nous avons exploré les durées de recuit de 0 à 90 min. Les paramètres photovoltaïques obtenus sont reportés Figure 27. Les résultats montrent sans ambiguïté que l'effet du recuit est effectif dès les dix premières minutes du traitement, et que cela ne semble pas dépendre de la masse moléculaire du polymère. Nous devons toutefois relativiser ce résultat, car même si la masse moléculaire du BA01 est double de celle du BA02, il ne s'agit pas pour les deux polymères de matériaux à masse moléculaire élevée.

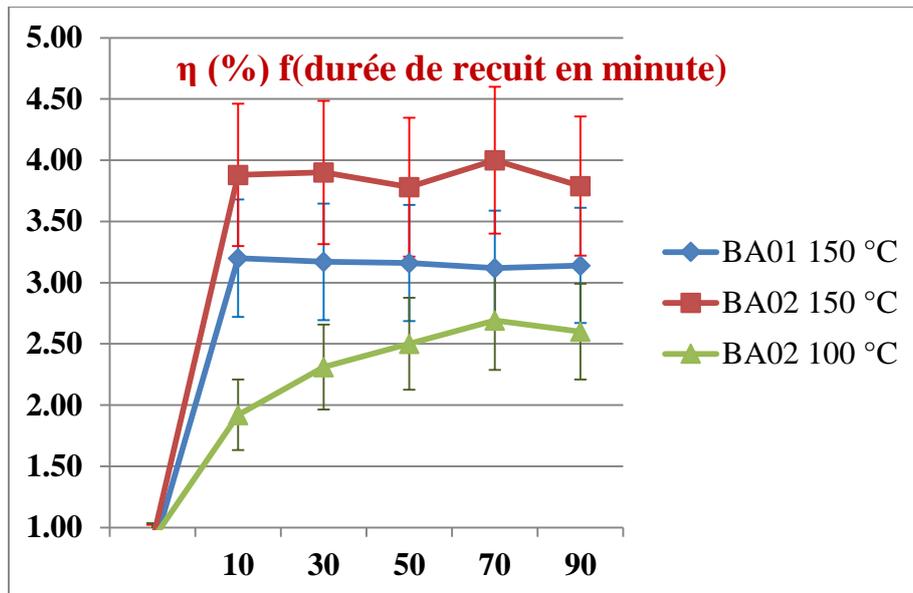


Figure 27 : évolution du rendement des cellules solaires à base de BA01 et BA02 ayant subi un recuit postproduction de 150°C, pour différents temps de recuit (en minute). L'évolution du rendement dans le cas d'un recuit à 100°C est également représentée.

A titre de vérification, nous avons repris cette expérience dans le cas du BA02 avec une température de recuit de seulement 100°C. L'évolution du rendement des cellules en fonction de la durée du recuit est également présentée Figure 27a. Elle montre que même à cette faible température, l'évolution de la morphologie opérée par le recuit doit être complètement terminée au bout d'une dizaine de minutes.

Avec l'AL02 qui lui possède une masse moléculaire de 90000 kg/mol, nous n'avons pu faire cette expérience que pour deux durées, 10 et 30 minutes à trois températures différentes.

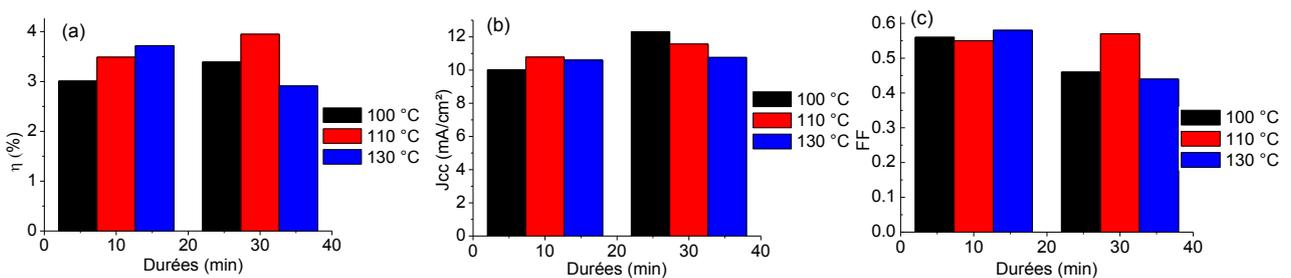


Figure 28 : évolution des paramètres photovoltaïques des cellules solaires à base d'AL02 ayant subi un recuit postproduction de 100, 110 et 130°C, pour deux différents temps de recuit.

La Figure 29a présente une légère augmentation du rendement avec la température pour des durées de recuit faibles. Alors que la densité de courant de court-circuit et le facteur de forme restent sensiblement identiques. Nous pouvons également constater que pour les températures inférieures à 130 °C, le rendement est relativement meilleur lorsque pour des durées de recuit

longue. Cependant, lorsque des recuits sont faits à des températures supérieures 130 °C, il n’y a plus besoin d’allonger la durée de recuit, au risque de dégrader les performances de cellules. On peut donc penser que la masse moléculaire élevée entraîne un rallongement de la durée de recuit pour les faibles températures uniquement.

Par la suite nous n’effectuerons donc les recuits postproduction que pendant une durée de 10 minutes.

IV.2.2. Température optimale de recuit

Nous avons élaboré des séries de cellules solaires avec les quatre polymères, que nous avons soumises à des températures de recuit de 110 °C, 130 °C et 150 °C, pendant un temps de 10 minutes, et cela pour les deux concentrations de la solution mère de P3HT de 40 et 50 mg/mL de chlorobenzène, avec les paramètres de fabrication optimisés précédemment. Les rendements des cellules sont transcrits dans la Figure 29.

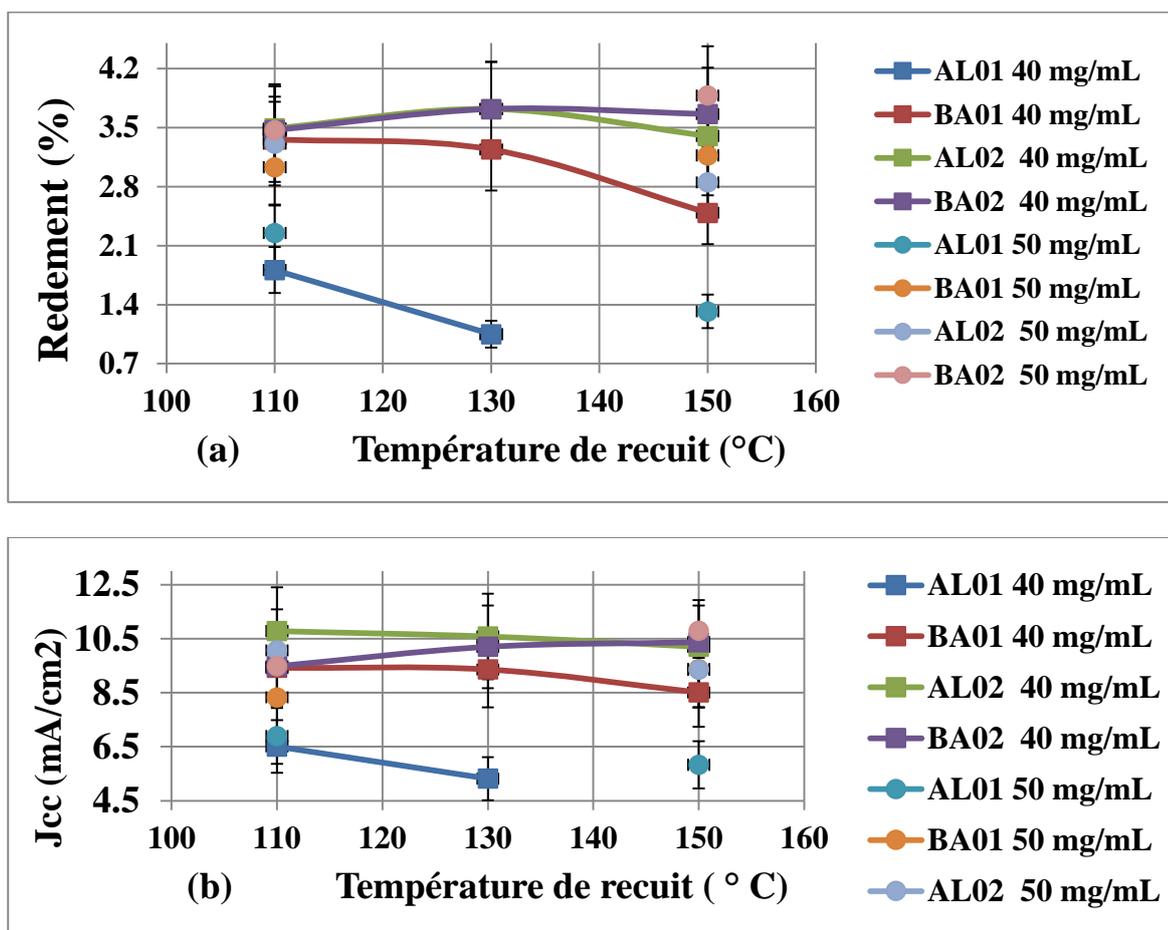


Figure 29 : rendement des cellules solaires réalisées avec les 4 P3HT en fonction de la température de recuit. a) rendements; b) courants de court-circuit. (Les lignes pointillées servent à repérer les points cachés).

Plusieurs évidences peuvent être notées. La première est que les P3HT de plus forte régiorégularité (BA02 et AL02) sont ceux qui présentent les meilleurs rendements et cela pour les deux concentrations de 40 et 50 mg/mL. La deuxième est que l'AL01, qui possède l'indice de polymolécularité le plus élevé et qui est composé d'une double distribution de masse, donne les plus mauvais résultats, quelles que soient la concentration des solutions et la température de recuit.

Par la suite il convient de remarquer que les comportements entre les différents polymères sont peu marqués. Nous pouvons dans un premier temps discerner les différences de comportement entre le BA01 d'une part, qui est un polymère de faible régiorégularité, et le BA02 et l'AL02 qui sont plus régioréguliers.

- pour la concentration de 40 mg/mL, on observe une dégradation du courant de court-circuit et du rendement pour les températures de recuit croissantes. Il a été remarqué que la morphologie des mélanges polymère-fullerène dépend du caractère amorphe ou cristallin du polymère [104]: si le polymère est amorphe, et dans notre cas le BA01 doit être plus amorphe que l'AL02 et le BA02 car il est moins régiorégulier, le PCBM a tendance à diffuser à l'intérieur de la matrice polymère sans cristalliser, d'où un problème de transport pour les électrons qui ont de la difficulté à trouver des chemins de percolation. Cette diffusion du PCBM à l'intérieur de la matrice serait d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Pour la concentration en solution polymère plus élevée de 50 mg/mL cet effet est atténué et le rendement a tendance à être amélioré avec les températures de recuit croissantes.

- Dans le cas des deux polymères les plus régioréguliers, et pour les deux concentrations utilisées, le rendement augmente ou reste constant avec l'élévation de la température, la différence de comportement pouvant être expliquée par la grande différence de masse moléculaire entre le BA02 et l'AL02. Pour le BA02 de faible masse moléculaire le rendement et la densité de courant augmentent avec la température de recuit, alors le rendement reste relativement constant et la densité de courant se dégrade légèrement dans le cas de l'AL02 de forte masse moléculaire. Pour tenter d'expliquer cet écart de comportement, nous pouvons faire référence au diagramme eutectique du système polymère-fullerène comme en empruntant la Figure 30 aux travaux de Müller et al.[97]. Dans ce diagramme les auteurs observent une forte évolution du diagramme eutectique qu'ils attribuent à la nature des chaînes Alkyles du polymère. Plus les chaînes alkyles sont courtes plus la température de transition vitreuse du polymère est grande, ce qui déplace le point eutectique vers les fortes concentrations en PCBM (vers la gauche sur la Figure 30a). Ce déplacement est lié à la température de transition vitreuse du polymère qui augmente avec la décroissance des chaînes alkyles, entraînant de ce fait une augmentation de la température d'eutectique. De même la

température de transition vitreuse augmente avec la masse moléculaire et nous pouvons penser que cela aura les mêmes conséquences sur l'évolution du diagramme eutectique, comme nous le suggérons sur la Figure 30b. Pour un rapport massique donné (matérialisé par la droite verticale en pointillé sur la Figure 30b), nous obtenons donc un mélange qui est beaucoup plus hypo eutectique dans le cas des faibles masses moléculaires, ce qui va d'autant plus favoriser la cristallisation des domaines de PCBM dans une matrice P3HT-PCBM, pour tendre vers une morphologie optimale.

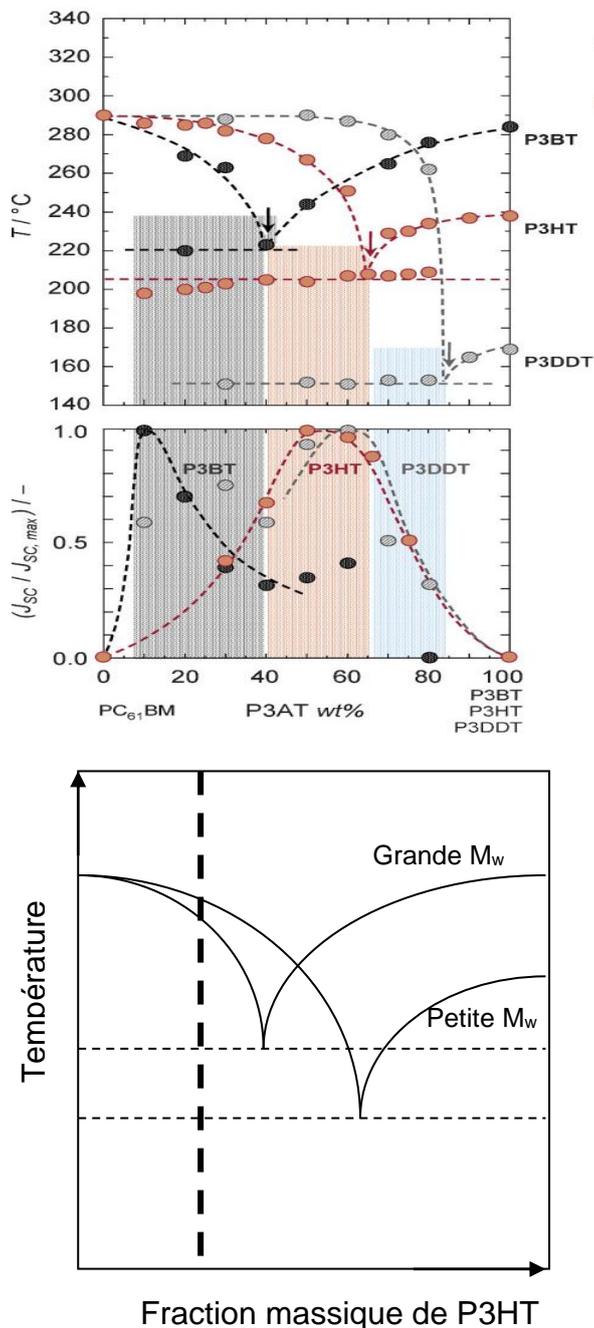


Figure 30 : a) diagramme de phase de différents systèmes binaires P3AT-PCBM en fonction de la concentration massique de P3AT emprunté à la référence [105]; b) évolution supposée du diagramme de phase d'un système P3HT-PCBM en fonction de la masse moléculaire.

Dans un scénario pessimiste on pourrait même supposer que pour le rapport massique de 1:0,8 utilisé le mélange BA02-PCBM soit hypo-eutectique et que le mélange AL02-PCBM soit légèrement hyper-eutectique, auquel cas l'augmentation de la température de recuit favoriserait d'autant mieux la cristallisation de l'AL02 et entraverait la formation des cristaux de PCBM. Il pourrait en résulter un déséquilibre des mobilités des électrons et des trous au détriment du rendement.

V. Reproductibilité des résultats

Pour vérifier la reproductibilité de notre protocole d'élaboration optimisé, nous avons regroupé les meilleures performances des cellules obtenues au bout de chaque année et pour différents lots du P3HT BA02.

Année d'achat	η (%)	FF	Voc (V)	Jcc (mA/cm ²)
Année 1	4.00±0.60	0.58±0.011	0.56±0.011	12.31±1.85
Année 2	3.88±0.58	0.62±0.012	0.58±0.012	10.8±1.62
Année 3	3.91±0.57	0.62±0.012	0.6±0.012	10.51±1.58
Moyenne	3.93±0.59	0.61±0.012	0.58±0.012	11.21±1.79

Figure 31 : Paramètre photovoltaïques des cellules provenant de différents lots du P3HT (BA02) pour une concentration en P3HT initiale de 50 mg/ml, un ratio P3HT : PCBM de 1 :0,8 et une épaisseur de la couche active est de ~ 150 nm - Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes

La représentation des paramètres photovoltaïques en fonction de l'année d'achat (Figure 32) montre des performances qui évoluent très peu. Cela permet aussi de juger de la robustesse du protocole d'élaboration qui garantit relativement bien la reproductibilité des performances des cellules.

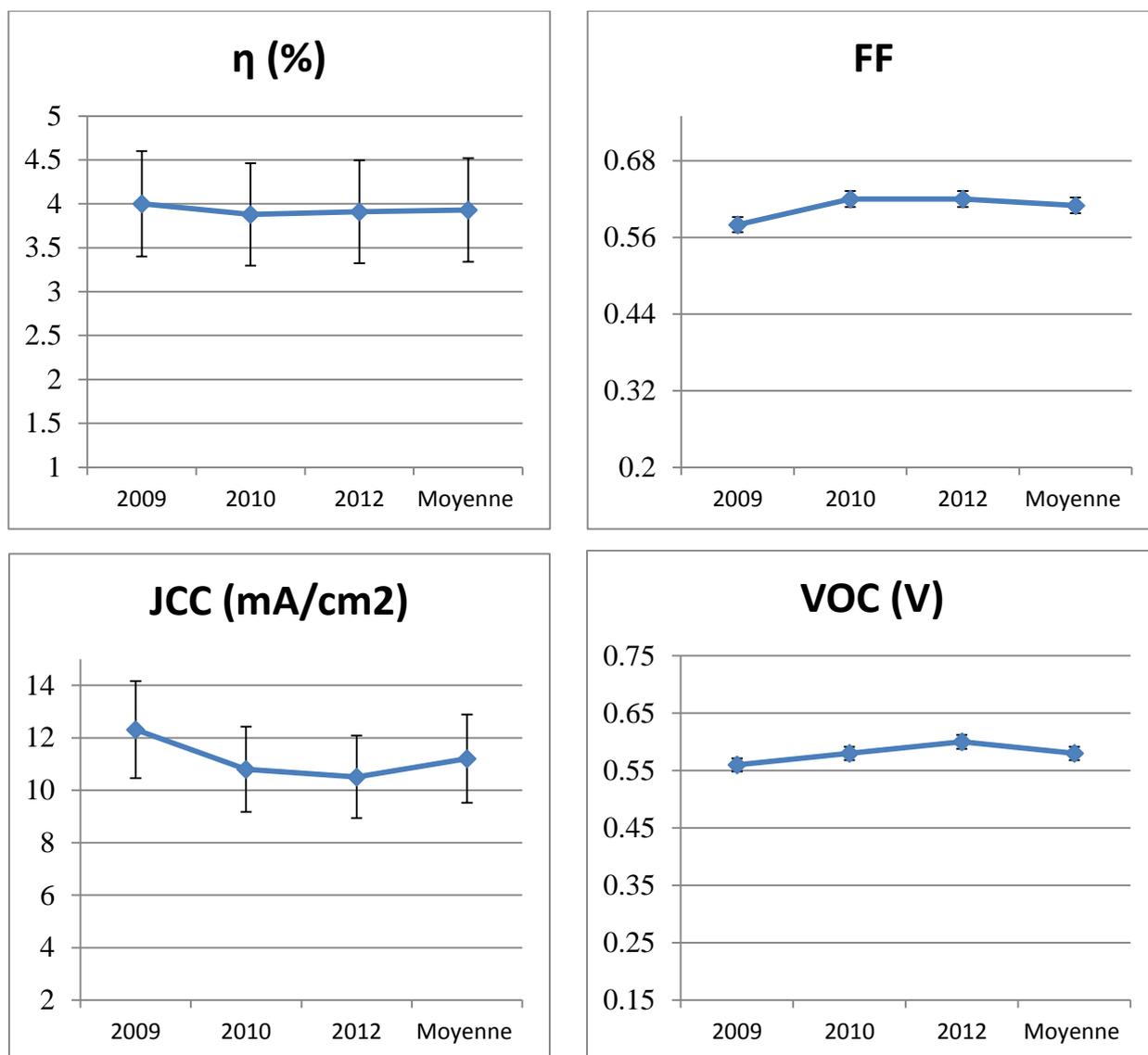


Figure 32: Représentation des paramètres photovoltaïques en fonction d'années d'achat des lots

VI. Amélioration des performances par combinaison de deux P3HT

Nous avons pu observer tout au long de l'étude que des cellules à base du P3HT BA01 possèdent des V_{CO} élevées, alors que celles à base du BA02 atteignent difficilement les 0,6V. Pour profiter des avantages des deux P3HT, c'est-à-dire des fortes densités de courant du système BA02 et des valeurs élevées de la V_{CO} du système BA01, nous avons réalisé simultanément des cellules à base du système BA02 et d'un nouveau système constitué d'un mélange des P3HT BA01 et BA02 (25 mg de chaque P3HT). En effet, la concentration en solution initiale de P3HT est de 50 mg/ml. Les caractéristiques des paramètres PV sont présentées sur la Figure 33 et Tableau 7.

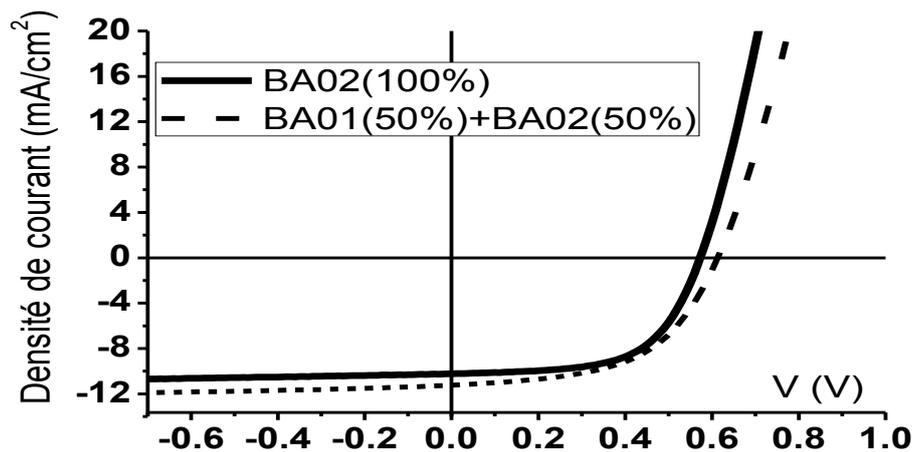


Figure 33 : Caractéristiques J(V) des cellules de BA02 et du mélange de BA02 + BA01 pour une concentration en P3HT initiale de 50 mg/ml, un ratio P3HT : PCBM de 1 :0,8 et une épaisseur de la couche active est de ~ 150 nm
- Recuit des cellules à 150 °C pendant 10 minutes

Composition	η (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{CC} (mA/cm ²)
BA02 (100%)	3.52±0.53	0.59±0.012	0.58±0.011	10.25±1.56
BA01 (50%) +BA01 (50%)	3.72±0.56	0.54±0.011	0.61±0.012	11.23±1.68

Tableau 7 : Paramètres PV associés à la Figure 33

Les résultats de cette réalisation correspondent à l'objectif que nous comptons obtenir, avec une V_{CO} et une J_{CC} supérieures à celles de la cellule du BA02 seule, la nouvelle cellule bénéficiant bel et bien des avantages des deux P3HT. Bien que le raisonnement qui a motivé notre démarche paraît un peu naïf, ces résultats sont à rapprocher des travaux similaires menés par le groupe de Heeger [106]. Leur étude est complétée par une observation par microscopie électronique à transmission des mélanges obtenus avec différentes températures de recuit. Il résulte de cette étude que les domaines cristallins de P3HT de faible masse moléculaire sont interconnectés par la matrice de P3HT de forte masse moléculaire. L'emploi d'une plus forte proportion de P3HT de faible masse moléculaire par rapport à celle de P3HT de forte masse moléculaire (rapport 4:1) conduit à une cristallisation favorable des domaines de PCBM. La faible proportion de P3HT de forte masse moléculaire contribue également à augmenter l'absorption du mélange, du fait de la plus grande longueur de conjugaison qui diminue le gap optique du polymère.

Nous n'avons toutefois pas eu le temps matériel pour optimiser ce nouveau système qui paraît très prometteur pour obtenir des performances améliorées.

VII. Conclusion du Chapitre II

Nous avons dans cette partie essayé de mettre en évidence l'influence des caractéristiques physico-chimiques des polymères sur l'optimisation des paramètres d'élaboration de la couche active, et sur les performances des cellules solaires finalement obtenues. Les deux caractéristiques auxquelles nous avons accès étaient la régiorégularité et la masse moléculaire des quatre polymères étudiés. Parmi les paramètres d'élaboration de la couche active nous avons observé le rapport massique P3HT-PCBM, la concentration des matériaux en solution, la température et la durée du recuit.

Cette étude aboutit aux conclusions suivantes:

- 1°) les polymères régioréguliers sont ceux qui conduisent à des dispositifs ayant les plus hautes performances quels que soient les paramètres d'élaboration ;

- 2°) un polymère ayant un indice de polymolécularité élevé ne permet d'obtenir que des performances médiocres des cellules solaires ;

- 3°) la masse moléculaire ne semble pas influencer le rapport massique optimal polymère-fullerène, tout au moins dans la gamme de masses moléculaires explorée. Ce résultat n'est pas étonnant au regard d'un article publié par N. Stingelin et al.[107] très récemment mis en ligne (octobre 2013), qui montre que les propriétés influençant le diagramme eutectique (température de fusion notamment) évoluent pour les masses moléculaires jusqu'à 20 kDa (*le dalton (Da) est l'unité de masse des atomes*), pour stagner ensuite aux plus hautes masses moléculaires du fait des enchevêtrements croissants de chaînes.

- 4°) les paramètres d'élaboration peuvent être sensibles à la masse moléculaire : les faibles masses moléculaires semblent préférables pour obtenir des solutions visqueuses impliquant de fortes concentrations massiques en solution. L'optimisation de la température de recuit semble également dépendre de la masse moléculaire. En outre, à intervalle d'achat de matériaux d'environ un an, nous avons obtenu des performances de cellules équivalentes, ce qui démontre la fiabilité du process que nous avons mis en place. Enfin, nous avons montré qu'il était possible d'améliorer les paramètres photovoltaïques d'une cellule en associant deux P3HT de faible et de haute régiorégularité. Néanmoins, cette étude mérite d'être approfondie, car tous les paramètres n'ont pas été optimisés, comme notamment les proportions de chacun des polymères, les conditions de préparation de la solution finale et même le traitement de la cellule finale avant sa caractérisation.

**CHAPITRE III : CARACTERISATION A
L'ECHELLE LOCALE DES PROPRIETES
ELECTRIQUES DES COUCHES
ORGANIQUES PAR CAFM**

I. Introduction

Les mécanismes régissant le fonctionnement des cellules solaires organiques à hétérojonction en volume, de la photo-génération au transport et à la collecte des charges, se produisent à l'échelle nanométrique. Par conséquent, la compréhension des propriétés électriques des couches photo-actives des dispositifs à cette échelle de longueur est vitale pour l'amélioration de leurs performances. Cette compréhension passe par l'utilisation d'outils de caractérisation avancés capables d'apporter les informations locales pertinentes recherchées permettant de relier les propriétés électriques locales des couches actives à leur morphologie.

Au cours de ce chapitre, nous présentons un état de l'art des techniques AFM appliquées aux mesures des cartographies de courant mesurées dans l'obscurité, et sous éclairage des mélanges donneur/accepteur. Dans un second temps, nous présenterons le dispositif ayant permis de mesurer ces cartographies, puis le simulateur solaire fibré que nous avons monté pour réaliser des mesures sous éclairage. Enfin, nous discuterons des résultats obtenus sur des structures bicouches, P3HT/C60 et sur des couches actives modèles réalisées à base de P3HT et de PCBM. Ces développements nous permettront de relier la nano-morphologie des couches actives à leurs propriétés électriques locales, permettant d'améliorer la connaissance de ce type de systèmes.

II. La microscopie à force atomique (AFM)

II.1. Principe de fonctionnement d'un AFM

G. Binnig et H. Rohrer, chercheurs dans les laboratoires de recherche et de développement d'IBM reçurent en 1986, le Prix Nobel de Physique pour avoir inventé le Microscope à Effet Tunnel (STM) en 1982 [108]. Servant à la caractérisation des propriétés de surface des matériaux à des échelles allant de quelques nanomètres à quelques dizaines de millimètres, le STM utilise un phénomène quantique, dit l'effet tunnel, pour déterminer, avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes, la topographie et la structure électronique locale des surfaces de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs seulement. Parce qu'il ne permet que l'étude des matériaux semi-conducteurs et conducteurs, Binnig, Quate, et Gerber ont mis au point en 1986 le microscope à force atomique à partir du STM [109], [110]. Ce nouveau microscope a rendu possible la réalisation des cartographies de la topologie locale de la surface d'échantillons aussi bien conducteurs qu'isolants, aussi bien dans l'air que dans un liquide. L'utilisation de l'AFM a été étendue à tous les domaines (Biologie, médical, Chimie, etc.) et de multiples variantes existent aujourd'hui, permettant d'imager localement les forces électriques (EFM), les forces magnétiques (MFM), ou encore les forces de friction (LFM). Plus récemment, le développement des Nanotechnologies et de l'Electronique Organique a conduit au développement d'autres modes, tels que le mode AFM conducteur (CAFM) ou le mode CAFM-photovoltaïque (pcAFM).

Illustré par la Figure 34, le principe de base de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à étudier avec une pointe, par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique permettant des déplacements très précis, de l'ordre de quelques Angströms. La pointe est fixée sur un cantilever mobile (verticalement). En mode contact, la pointe balaie la surface de l'échantillon et la déflexion du cantilever est enregistrée via la réflexion d'un faisceau laser à l'aide d'un photo-détecteur à quatre cadrans. Le caractère local de l'étude dépend du rayon de courbure de la pointe (dimension de son apex, voir Figure 35). Plus le rayon de courbure est faible, meilleure est la résolution.

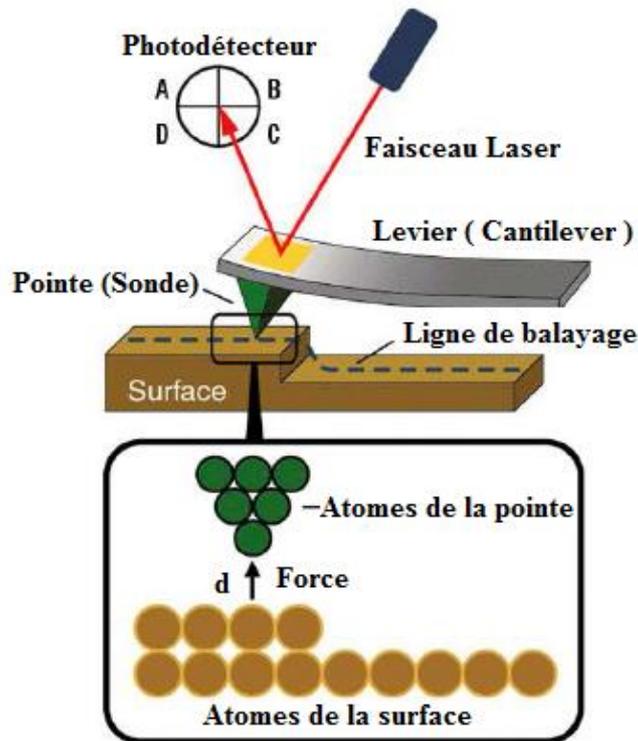


Figure 34 : Schéma de principe de l'AFM

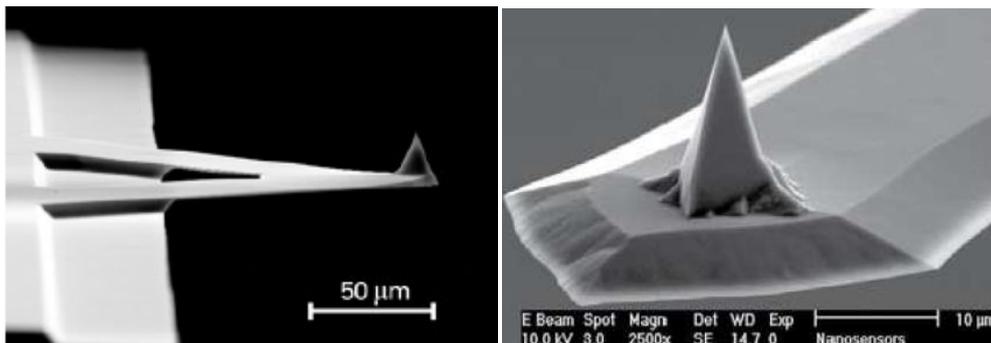


Figure 35 : Allure des micro-leviers et des pointes

Pour permettre la caractérisation des échantillons mous ou liquides, le mode non-contact ou résonant a été développé en 1987. Dans ce mode, la pointe oscille autour de sa fréquence de résonance à très faible distance de la surface (1 à 10 nm), en la touchant éventuellement dans la phase descendante de son mouvement (mode *tapping*) ou sans la toucher (mode non contact). Les forces d'interaction à distance entre la surface et la pointe modifient l'amplitude et la phase des oscillations, donnant des informations locales sur des propriétés physiques variées de l'échantillon. La nature de l'environnement pointe/surface (milieu gazeux, liquide ou sous vide) altère significativement les forces mises en jeu. Plusieurs types de forces conditionnent l'interaction surface/pointe : Forces de friction, Forces de capillarité, Forces électrostatiques de type Van der Waals, etc (Figure 36).

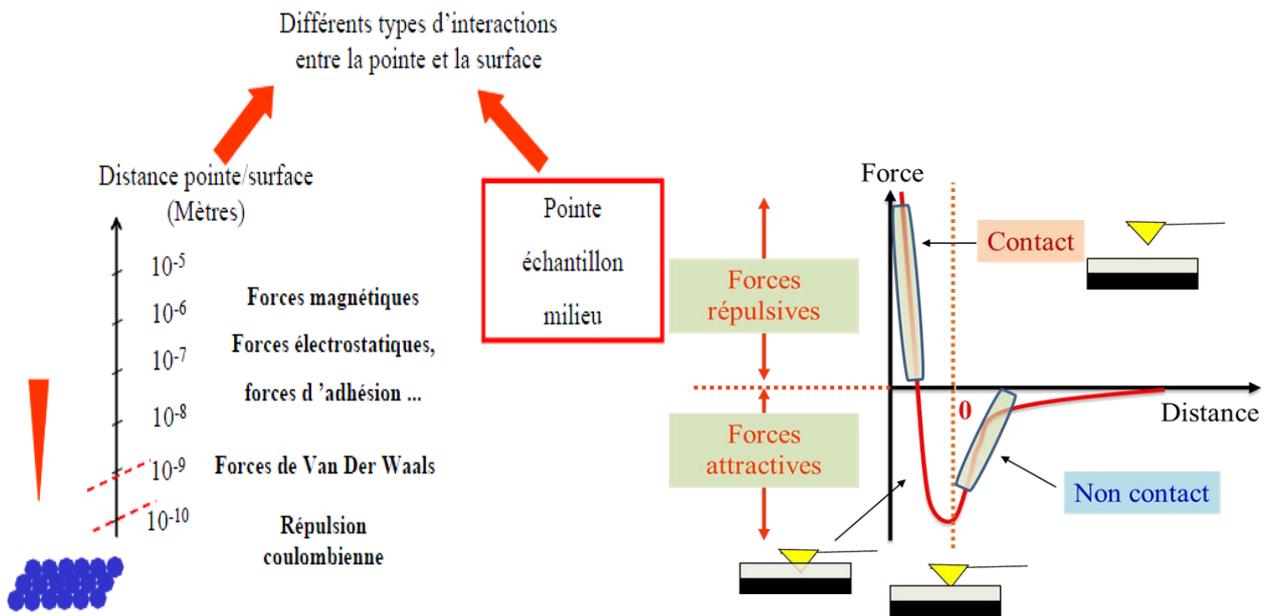


Figure 36 : A gauche : Différentes forces mises en jeu lorsque la pointe (en rouge) se rapproche la surface d'échantillon (en bleu). A droite : Résultante schématique des forces physiques pointe/échantillon.

II.1.1. Mode contact

Dans ce mode de fonctionnement, l'apex de la sonde est mis en contact avec la surface de l'échantillon et la distance d qui les sépare est de l'ordre de quelques Angström (Å). Les forces de contact mises en œuvre sont répulsives et la détection peut se faire suivant deux modes : hauteur constante (déflexion variable) ou force constante (déflexion constante). Le mode à déflexion constante recueille les données d'asservissement de la céramique piézo-électrique de positionnement verticale, et présente généralement une meilleure résolution que le mode à hauteur constante, basé sur la détection du spot laser réfléchi sur le cantilever. L'inconvénient majeur de ce mode de fonctionnement est la détérioration de l'échantillon et/ou de la pointe selon que le balayage s'effectue sur une couche mole ou sur une couche dure. Cette détérioration est en partie provoquée par les forces latérales de friction.

II.1.2. AFM en mode oscillant

Dans le fonctionnement en mode oscillant, on fait vibrer l'ensemble levier-pointe à proximité de la surface d'échantillon à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier. L'image associée à l'amplitude d'oscillation de la pointe représente la topographie de la surface. Le mouvement d'oscillation de l'ensemble levier-pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piézoélectrique qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes. L'image de phase

est obtenue par l'enregistrement du déphasage qui donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon. Elle peut permettre de différencier deux matériaux de nature différente. Globalement, le mode oscillant ne permet pas de mesurer les cartographies de courant à la surface de l'échantillon, car la pointe n'est pas maintenue au contact de la surface. On distingue deux techniques de mesure en mode oscillant :

- Le mode non-contact : la distance pointe/surface est importante (de quelques Å à quelques centaines d'Å) et les forces s'exerçant sont attractives (forces de Van der Waals dont la portée varie de 1 à 10 nm). La pointe est excitée mécaniquement par une céramique piézo-électrique pour vibrer (typiquement à des fréquences comprises entre 10 et 500 KHz) à proximité de la surface avec une amplitude de quelques dizaines d'angströms. Sous l'effet du gradient de la force d'interaction pointe-surface, les propriétés de l'oscillateur sont alors modifiées et une boucle d'asservissement permet de compenser les différences de force vues par la pointe au cours du balayage de la surface. On obtient alors une image de force de la surface. Ce mode est approprié pour l'analyse des échantillons fragiles, déformables tels que les polymères ou les échantillons d'origine biologique.
- Le mode intermittent (mode *tapping*) : c'est un mode intermédiaire entre le mode contact, difficile à mettre en œuvre pour atteindre la résolution atomique, et le mode non contact, souvent de faible résolution. En mode intermittent, la force moyenne exercée par la pointe sur la surface de l'échantillon est environ 1000 fois plus faible qu'en mode contact (de l'ordre de 10 pN). Ce mode permet d'étudier des échantillons fragiles et d'obtenir un résultat d'imagerie excellente.

II.2. Microscopie à champ proche dédiée aux propriétés électriques

Afin d'étudier les propriétés électriques de matériaux divers, deux catégories de techniques basées sur le mode de fonctionnement de l'AFM se sont développées. Certaines faisant appel au mode non-contact et d'autres utilisant le mode contact.

II.2.1. Microscopie à sonde de Kelvin (KFM)

La microscopie à force atomique en mode Kelvin est un mode électrique dérivé de la microscopie à force atomique, sensible aux forces longues distances et notamment aux forces électrostatiques. De manière générale, lorsque deux matériaux sont rapprochés l'un de l'autre, et qu'ils sont par ailleurs non reliés électriquement, il apparaît une différence de potentiel V_k , appelée

potentiel de contact, résultant de la différence des niveaux de sortie de ces matériaux. La Figure 37 illustre la situation dans le cas de deux matériaux en regard. Cette propriété est relativement sensible à l'état de surface des matériaux, et peut être exploitée pour obtenir une cartographie des variations de ce potentiel. On rappelle que la sonde de Kelvin a été utilisée très tôt pour mesurer des travaux de sortie de divers matériaux [111], [112].

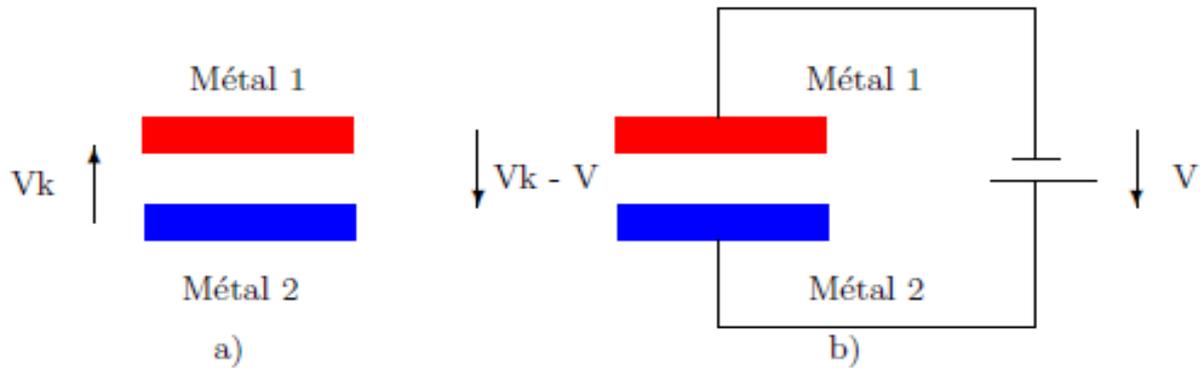


Figure 37 : a) apparition d'une tension V_k entre deux matériaux en regard l'un de l'autre. b) la tension est modifiée lorsqu'une polarisation externe est appliquée.

Le principe de la méthode par microsonde de Kelvin est d'approcher une pointe conductrice de la surface à analyser. Pointe et échantillon se comportent comme les deux armatures d'un condensateur de capacité C . En appliquant une polarisation V externe, on modifie la différence de potentiel entre les deux. Ce principe est exploité en microscopie de champ proche (KFM) en ajustant le potentiel appliqué à la pointe afin qu'il soit égal à celui de l'échantillon. Martin et al. sont les premiers à avoir utilisé cet outil pour des mesures de potentiel de surface [113]. C'est en mode non-contact que l'information sur la topographie ainsi que sur la répartition du potentiel de contact est alors obtenue. Cependant, Nonnenmacher et al. [114] ont introduit de nouveaux concepts pour la mesure de potentiel de contact, en introduisant le « *scanning contact potentiel microscope* » ou le « *Kelvin probe force microscope* » (KPFM). Cette technique permet la mesure simultanée (au cours d'un même balayage) de la topographie et de la différence de potentiel de contact. En 1997, Jacobs et al. ont quant à eux utilisé une autre variante permettant de découpler plus efficacement les informations topographiques et électriques en les obtenant de façon séquentielle [115].

II.2.2. La technique SCM (Scanning Capacitance Microscopy)

Cette technique permet une mesure directe de la capacité existante entre la pointe et la surface. Les premiers appareils ont été conçus sur le principe du STM, afin d'obtenir des cartographies par asservissement de la capacité mesurée. D'autres systèmes sont ensuite apparus,

permettant l'acquisition de manière indépendante de l'image topographique, et de l'image de la capacité. Les expériences sont généralement réalisées en mode contact. Le module de détection de capacité fournit une réponse proportionnelle à la capacité mesurée. Cette technique est surtout utilisée pour caractériser en deux dimensions, et à l'échelle nanométrique des dopants dans les semi-conducteurs [116].

II.2.3. La microscopie à force électrostatique (EFM)

L'EFM est une technique dérivée de l'AFM en mode *tapping* qui permet d'obtenir, en plus de l'image de topographie, une image associée au gradient de champ électrique. Elle est utilisée par exemple pour localiser les charges piégées à la surface ou juste au-dessous, ou pour localiser des défauts sur des circuits imprimés. Cette méthode repose sur l'interaction électrostatique qui existe entre la pointe conductrice et la surface de l'échantillon, formant entre eux un condensateur de capacité $C(x,y,z)$ comme l'illustre la Figure 38 [117].

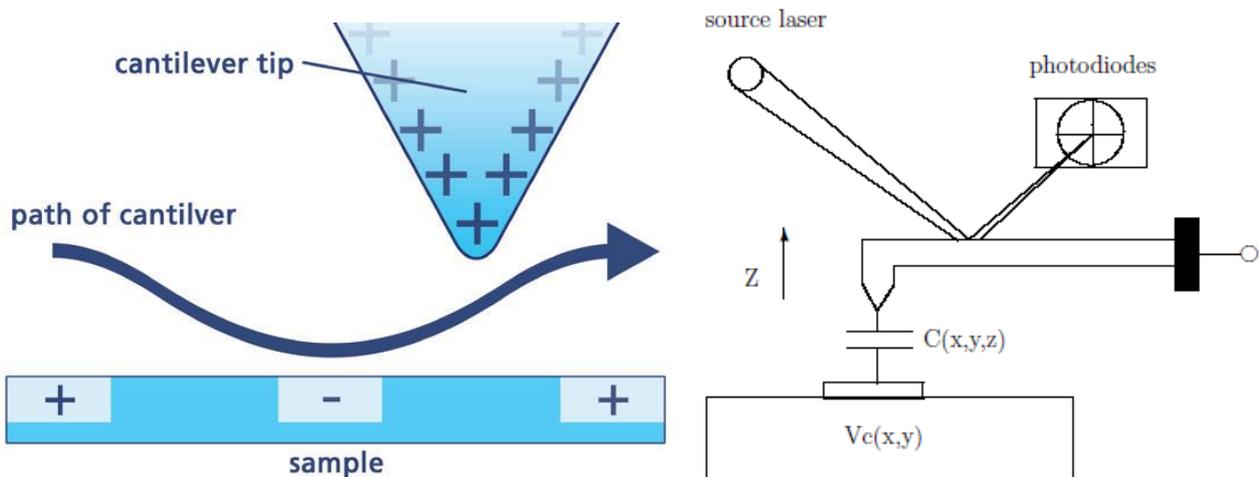


Figure 38 : L'approche de la pointe près de la surface d'un échantillon génère une capacité $C(x, y, z)$

Ici, cependant, c'est la force résultant de l'apparition de charges aux bornes du condensateur créé, qui constitue la grandeur utile. La capacité dépend notamment de la distance pointe-surface et de la géométrie de la pointe. Lorsqu'une différence de potentiel apparaît entre les deux parties, la force électrostatique engendrée peut s'écrire sous la forme mathématique suivante :

$$F_z = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C(x, y, z)}{\partial z} (V_C - V_P)^2$$

Où V_C et V_P sont respectivement le potentiel de la surface en regard avec la pointe et le potentiel de la pointe. Les interactions à longue distance surface/pointe provoquent un changement des

paramètres d'oscillation de la pointe : l'amplitude, la fréquence et la phase. Ces changements sont détectés, mesurés et retranscrits au cours du balayage de la surface pour former les images EFM.

Néanmoins, même si les images obtenues à l'aide de cette technique présentent un bon contraste entre les zones à fort gradient de champ et le fond à plus faible gradient, cette technique présente de nombreux inconvénients. En effet, les sources de champ électrique détectées ne se situent pas obligatoirement exactement à la surface. Ainsi, un champ électrique provenant d'un agrégat enfoui sous la surface de l'échantillon peut être détecté. D'autre part, des agrégats isolés peuvent subir une influence des agrégats voisins connectés, eux, à la source de tension, ce qui les polarise à leur tour et les font apparaître comme source de champ électrique. De plus, le déphasage entre la vibration de la pointe et celle du piézoélectrique d'entraînement dépend de façon très complexe du gradient de champ électrique. Enfin, lorsque les surfaces présentent une rugosité importante, le gradient de champ peut être déformé par ce relief et un « effet de pointe » perturbe la mesure. L'information contenue dans les images électriques n'est pas totalement découplée de la topographie de la surface et l'analyse numérique est rendue difficile.

En résumé, ces différents modes que nous venons de présenter ne sont pas adaptés pour l'obtention des images quantitatives de la conductivité électrique à la surface des échantillons, démontrant l'intérêt du mode décrit dans la section suivante.

II.3. L'AFM à pointe conductrice en mode contact (CAFM)

L'AFM à pointe conductrice (*conductive atomic force microscopy CAFM*) est une technique puissante et sensible qui vise à caractériser électriquement les variations de conductivité électriques des échantillons sondés. La technique permet de mesurer et de cartographier la distribution locale du courant associé à un échantillon, dont les valeurs varient de quelques picoampères (pA) à quelques microampères (μ A), et d'imager simultanément sa topographie. L'étendue de la gamme de courants accessible fait du CAFM une technique utile pour la caractérisation d'une grande variété de matériaux. Il utilise une pointe conductrice que l'on polarise par rapport à l'échantillon (Figure 39). La mesure du courant collecté (ou injecté) par la pointe lors de son balayage à la surface de l'échantillon permet d'obtenir une cartographie de courant qui peut être alors corrélée ou non à sa topologie, celle-ci étant enregistrée simultanément.

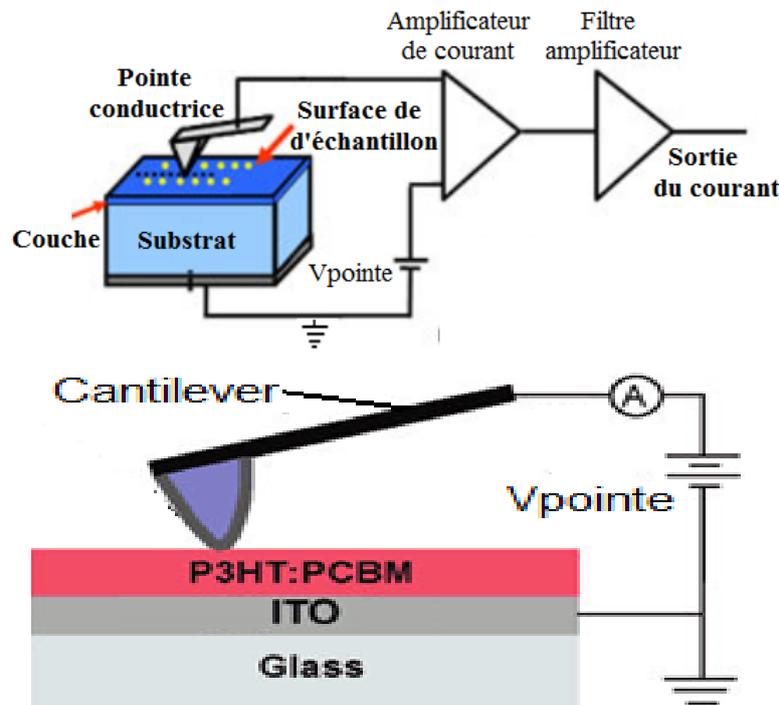


Figure 39 : Schéma de principe du CAFM

II.3.1. Domaines d'applications du CAFM

C'est le besoin de comprendre l'évolution de la conductance locale en fonction de la nature d'échantillons métalliques qui a constitué le premier point de réflexion sur l'utilisation des pointes conductrices en microscopie à force atomique. En 1992, Sakuma et al. [118] ont utilisé pour la première fois des pointes conductrices pour mettre en évidence la présence de couches isolantes sur les surfaces d'Or. Mais, ce n'est qu'un an après que Morita et al. [119] ont visualisé des zones dopées sur des surfaces de Si avec des pointes diamant dopé bore. Ces mêmes pointes ont permis à Shafai et al.[120] d'obtenir les toutes premières cartographies électriques, leurs permettant de différencier des zones dopées n et p sur des surfaces de silicium. En 1997, Nxumalo et al. [121] ont présenté des cartographies électriques très contrastées et présentant une meilleure résolution latérale, en utilisant des pointes de diamant pour l'étude de structures MOSFET. En appliquant des tensions de polarisation entre la pointe et l'échantillon supérieures à 8V, Landau et al. [122] ont utilisé le CAFM en complément de l'EFM pour montrer l'amélioration des courants de fuites dans des couches à base de matériaux diélectriques et ferroélectriques. Depuis, le CAFM est utilisé par de nombreux groupes pour relier les propriétés électriques locales de couches à leurs propriétés morphologiques. En France, on peut noter la contribution importante des chercheurs de SUPELEC à Paris pour l'étude par CAFM de divers matériaux [123], mais aussi des couches de polymères conducteurs [124].

II.3.2. CAFM appliqué aux composites à base de polymères conjugués

Avec le développement des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique, le CAFM et ses dérivées (CAFM en mode photovoltaïque, ou pcAFM ou AFMP) sont devenus indispensables pour étudier les couches actives nanostructurées et leur ségrégation de phase. Le mode pcAFM correspond en effet au couplage d'un CAFM avec un système d'illumination qui permet ainsi d'étudier à l'échelle nanométrique les propriétés de photo-génération des couches actives organiques. La plupart de ces études se sont focalisées sur des mélanges de type polymère/fullerènes dont nous faisons un bref état de l'art ci-dessous.

En effet, Douhéret et al.[125] ont présenté des cartographies de courant montrant une variation de la conductivité des couches de mélanges polymères/PCBM, et mis en évidence une ségrégation de phase, où l'on distingue des amas de PCBM au sein de la matrice polymère.

Une autre étude, ayant permis à Alexeev et Loos [126] de réaliser des cartographies de courant sur des couches à base de MDMO-PPV/PCBM, un des premiers systèmes modèles, leur a permis de corréler les cartographies de courant à la morphologie de surface, mais aussi de souligner que le CAFM fournit de meilleures images de courant lorsque les mesures sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

L'intérêt constant de corréler la morphologie aux propriétés électriques des couches à hétérojonction volumique des OPVs a conduit à d'autres développements du mode CAFM. En 2008, Leever et al. [127] ont mis en place une variante du CAFM, appelé le AFPM (pour *Atomic Force Photovoltaic Microscopy*) ou encore le pcAFM (pour *photoconductive AFM*), qui donne la possibilité de mesurer des courants photo-générés par la couche. En illuminant des échantillons de type verre/ITO/P3HT : PCBM/Or (Au, travail de sortie est de 5,1 eV) avec une intensité de 6,7 sun, ils ont présenté des cartographies montrant une variation de la conductivité différente à la surface, entre les zones recouvertes par l'or et le mélanges P3HT : PCBM.

Des études récentes, comme celle de Dante et al. [128], utilisant le mode CAFM pour étudier les propriétés électriques et la morphologie des mélanges Donneur-Accepteur de type P3HT:PCBM, ont mis en évidence la séparation de phases. Grâce à l'utilisation de deux types de substrat et de pointes différentes, en platine (Pt, 5,6 eV de travail de sortie) et en magnésium (Mg, 3,7 eV de travail de sortie) l'extraction respective des trous et d'électrons a été obtenue. Par contre, en 2010, Groves et al. [129] ont observé par CAFM et pcAFM que les images obtenues sur des

couches P3HT : PCBM à hétérojonctions volumiques n'étaient pas corrélées, montrant la présence des sous-réseaux différents au sein des couches. La même année, Xin et al. [130] ont quant à eux étudié l'influence du recuit par solvant sur les nanostructures des mélanges polymères/fullerènes et établi un lien entre les performances des cellules et à la morphologie des couches. En fait, Yang et Loos [131] avaient déjà, en 2007, mis en évidence l'augmentation de la séparation de phase donneur/accepteur sous l'effet du recuit. Ces résultats sont confirmés quatre ans plus tard par Tsoi et al.[132] qui ont utilisé le pcAFM et montré une amélioration des performances des couches à base de P3HT nanofilaire et de PCBM.

Dans cette même dynamique, en 2011, Rice et al. [133] ont, à partir des mesures faites par pcAFM, montré que l'ajout du PCBM après l'auto-assemblage de nanofils de P3HT améliore de façon significative, l'extraction des charges photo-générées. Enfin, Kamkar et al. [134] ont utilisé le pcAFM pour étudier l'effet de différents solvants sur les performances des couches P3HT : PCBM. Ils ont montré que la morphologie des couches obtenues à partir des solutions préparées avec le dichlorobenzène s'organisent en un réseau fibreux et présentent des photo-courants plus importants. Cependant, Hamadani et al. [135] ont montré, en étudiant l'influence de la morphologie des couches à hétérojonction volumique à base de P3HT : PCBM sur le transport des charges photo-générées, que les cartographies électriques n'ont pas de relation directe avec la morphologie ou le transport des charges. Ils ont montré qu'il y a encore des difficultés à corrélérer les cartographies de courant avec la morphologie des couches.

En conclusion, les études que nous venons de présenter montrent que le CAFM/PCAFM est une technique puissante et la seule aujourd'hui capable d'apporter simultanément les informations sur la morphologie et les propriétés électriques des couches. Force est de constater que le choix de la pointe, jouant le rôle d'électrode supérieure est primordiale pour définir la nature des courants générés ou photo-générés. Donc, une adaptation des niveaux d'énergies correcte est un enjeu important pour les mesures de transport électrique [136]. De plus, pour arriver à extraire des charges photo-générées, la couche observée doit avoir une efficacité de conversion élevée afin de générer un signal mesurable, ce qui n'est pas toujours le cas de la plus part des matériaux organiques testés. C'est ce qui explique l'utilisation des systèmes d'illumination générant des intensités largement supérieures à l'intensité de rayonnement solaire comme l'ont très récemment souligné Berger et al. [137].

III. Objectifs de cette étude

Depuis quelques années, un certain nombre de travaux ont cherché à caractériser les propriétés électriques locales des mélanges organiques donneur/accepteur. D'un point de vue plus fondamental, il est aussi nécessaire de comprendre et de maîtriser la façon dont la morphologie des couches actives s'établit, et son évolution dans le temps. Il est en effet primordial de comprendre la manière dont les différentes phases se séparent et s'organisent au sein de la couche. Dans ce contexte, ce travail s'inscrit dans le cadre du projet CNRS CELASOL (PIE Energie, 2008-2011) qui a visé la caractérisation fine de la nanostructure de composites organiques pour le photovoltaïque. L'un des volets du projet a ainsi été consacré à la caractérisation par CAFM des couches actives, dans l'obscurité et sous illumination solaire simulée, afin de corréler les propriétés électriques locales avec les propriétés physico-chimiques et morphologiques des mélanges donneur/accepteur. Pour ce faire, une forte collaboration avec le laboratoire SPCTS de Limoges a été menée. Nous avons notamment cherché à faire évoluer les microscopes de champ proche du laboratoire pour permettre les mesures des cartographies de courant et de photo-courants de nos composites (ajout d'un mode de détection en courant, couplage à un simulateur solaire fibré).

Dans un premier temps, nous chercherons à caractériser les propriétés locales (topologie, cartographies de courant) de couches de mélanges optimisées à base de P3HT/PCBM, utilisées comme système de référence. On note que dans tous les cas, une structure typique de cellule photovoltaïque sera utilisée, nécessitant la présence d'une couche d'interface classique à base de PEDOT:PSS (la procédure expérimentale est décrite dans les paragraphes suivants).

Cependant, l'interprétation des résultats demeure encore un défi majeur à relever pour ce type de couches où les dimensions caractéristiques des domaines sont de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Plusieurs effets rendent difficiles les études de couches à hétérojonctions en volume par les systèmes CAFM et leurs modes dérivés. En effet, les jonctions donneur/accepteur sont réparties de manière aléatoire, sans orientation particulière. Une pointe nanométrique chargée en approche de la surface va ainsi polariser une ou probablement plusieurs jonctions à la fois. Ceci est d'autant plus vrai que le rayon de courbure de la pointe est grand, c'est-à-dire lorsque la surface de contact entre la pointe et l'échantillon est importante. Le courant enregistré lors d'une mesure est alors la somme algébrique des courants extraits de toutes les jonctions locales en contact avec la pointe. Quel que soit le travail de sortie du matériau constituant la pointe et le signe de la tension de

polarisation, la nature du courant (des trous ou des électrons) restera fatalement complexe à interpréter.

Pour tenter de répondre à cette problématique, nous avons choisi d'étudier plusieurs systèmes modèles de type « bicouche » à base des mêmes matériaux (P3HT, C₆₀ ou PCBM), qui présentent l'avantage de fixer au moins un paramètre lié à l'orientation des jonctions donneur/accepteur (voir Figure 40).

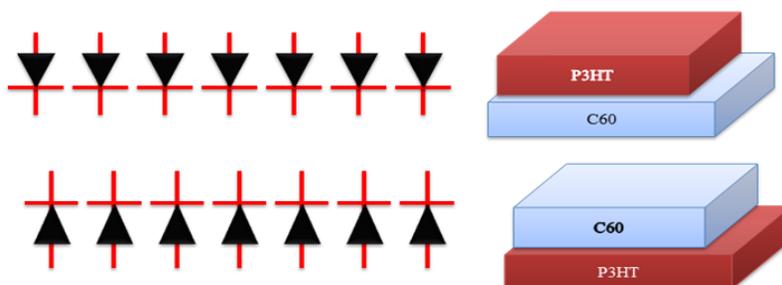


Figure 40 : Structures modèles de type « bicouches » pour l'interprétation des cartographies de photo-courants.

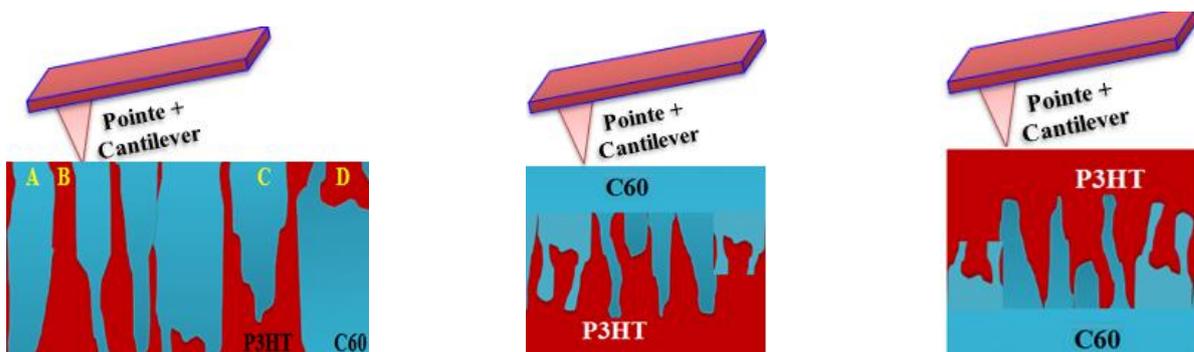


Figure 41 : Mise en évidence des différents cas pouvant être rencontrés lors de l'étude des structures bicouches P3HT/C₆₀. A gauche : inter-diffusion totale des deux matériaux ; au centre et à droite : inter-diffusion partielle.

Dans chaque cas, nous tenterons d'évaluer quantitativement les courants traversant l'ensemble substrat conducteur/couche active/pointe, en fonction des différents paramètres expérimentaux disponibles (propriétés physico-chimiques des échantillons, nature de la pointe, tension de polarisation, etc.) En fonction de la polarisation de la pointe, la détection ou non de courant nous renseignera sur les mécanismes de diffusion et sur la formation des chemins de percolations des charges au sein des couches actives.

De même, il sera possible d'évaluer l'affinité de chacun des matériaux par rapport à l'électrode d'ITO/PEDTOT: PSS. Les épaisseurs des deux matériaux ainsi que la température de recuit des échantillons seront dans certains cas soigneusement choisies de manière à favoriser la miscibilité et l'inter-diffusion des deux composants, permettant des observations plus aisées.

IV. Préparation des échantillons et montage expérimental CAFM

IV.1. Préparation des échantillons

De façon générale, les échantillons sont préparés le jour de leur caractérisation, à partir de matériaux commerciaux utilisés sans purification supplémentaire : PEDOT:PSS (Clevios), P3HT (Rieke Metals Inc., USA), C60 (MER Corporation Tucson, Arizona, USA), PCBM (American Dye Source, USA). Les substrats utilisés sont des substrats d'ITO ($7 \Omega/\square$) fournis par VisionTek Ltd. (UK) et préalablement nettoyés (même procédure que celle décrite dans le chapitre II). Aucune gravure n'est cependant nécessaire pour les analyses par AFM/CAFM.

IV.1.1. Couche de PEDOT:PSS

Une couche de PEDOT:PSS (CLEVIOS) a toujours été intercalée entre le substrat d'ITO et la couche à étudier. Pour ce faire, une couche de 30 nm d'épaisseur est déposée à la tournette puis recuite à 150 °C pendant 30 minutes sous azote en boîte à gants pour éliminer toutes traces d'eau et de solvant.

IV.1.2. Couches organiques : P3HT (AL02) seul, P3HT : PCBM

Les couches de P3HT et de mélange P3HT:PCBM sont préparées et déposées en suivant la procédure décrite en annexe. Nous avons utilisé une concentration de P3HT dans le solvant (chlorobenzène) de 40 mg/ml et un rapport massique P3HT:PCBM de 1:0,8 dans le cas du mélange. L'épaisseur a été adaptée en fonction des besoins de l'étude, en modifiant la vitesse de rotation de la tournette.

IV.1.3. Couche de fullerène (C₆₀)

Les systèmes bicouches ont nécessité le dépôt d'une couche de fullerène seule (sans polymère). Compte tenu du faible caractère peu filmogène du PCBM, nous avons opté pour le dépôt par voie physique du C₆₀ non fonctionnalisé en utilisant un bâti d'évaporation thermique sous vide. Sa mise en œuvre nécessite des températures de sublimation d'au moins 400 °C. La vitesse de dépôt du C₆₀ a été optimisée à 2 nm par minute à l'aide d'une balance à quartz préalablement étalonnée. Le C₆₀ a été déposé soit directement sur le substrat d'ITO/PEDOT:PSS (recuit), soit sur une couche de P3HT seule (non recuit) préalablement déposée sur le substrat à la tournette.

IV.2. Montage AFM/CAFM utilisé

Le montage expérimental utilisé est une solution commerciale originale développée par Scientec sur la base d'un microscope AFM Agilent couplé à un « résiscope ». Cette configuration est utilisée dans un environnement « recherche » par quelques groupes au niveau français et international. Le laboratoire de Génie Electrique de Paris (LGEP/SUPELEC), qui a fortement contribué au développement du module de détection en courant, possède une configuration similaire, dont le principe de fonctionnement est décrit à la Figure 42.

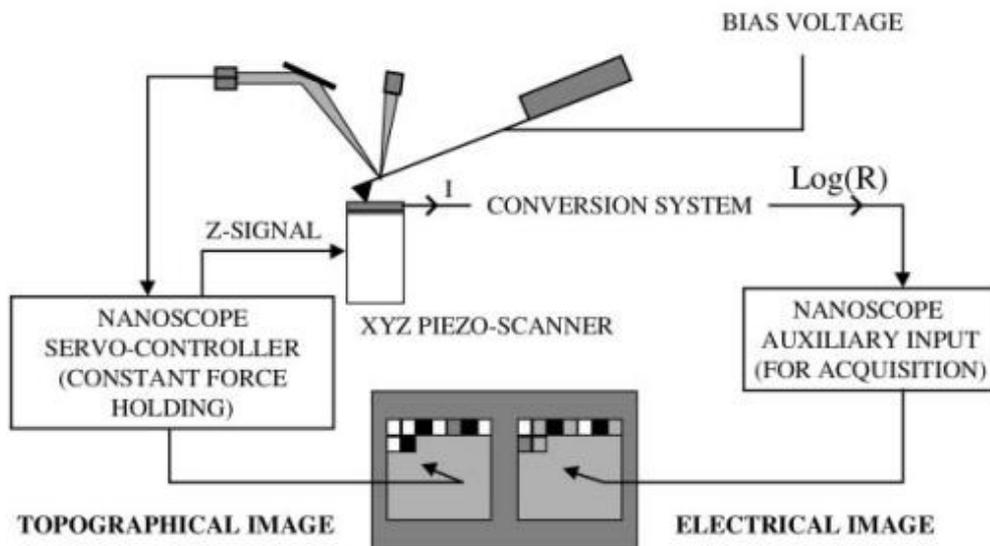


Figure 42 : Schéma de principe du montage utilisé. Le système de conversion est assuré par un module dédié de type « résiscope » (LGEP/SUPELEC) [138]

Ce montage expérimental se différencie des précédents par le mode AFM qu'elle exploite : le mode contact. La partie gauche de la Figure 42 correspond à un AFM standard commercial (AGILENT), la partie droite est une extension spécifique développée au LGEP et dédiée aux mesures électriques. L'ensemble est commercialisé depuis quelques années sous la référence AGILENT 5500 par Scientec. C'est cette chaîne de détection qui a été implémentée au laboratoire SPCTS dans le cadre du projet CELASOL et de ce travail de thèse. La structure du microscope CAFM utilisé est présentée sur la Figure 43.



Figure 43 : Présentation du système AFM/Résiscope (Agilent 5500)

Le module de détection en courant permet d'appliquer une tension continue V entre la pointe conductrice du microscope et l'échantillon. Le courant résultant I traversant l'échantillon est recueilli par un système d'amplification et de conversion qui en déduit la résistance électrique locale ($\frac{V}{I}$). Comme les autres techniques dérivées de l'AFM, elle permet aussi d'obtenir de façon simultanée la topographie et la cartographie des courants (ou des résistances) de l'échantillon. Notre montage expérimental permet d'accéder à une large gamme de courants allant typiquement de 100 fA à 1 mA. Cette dynamique unique qui n'a pas d'équivalence commerciale dans le monde, est un atout pour la caractérisation de matériaux faiblement conducteurs comme les polymères conjugués. Néanmoins, l'utilisation du mode contact devra être maîtrisée pour éviter d'endommager la surface des matériaux à caractériser et la pointe.

IV.3. Choix de la pointe

La forme de la pointe utilisée a un rôle prépondérant dans la qualité des images obtenues et dans la mesure du courant. Tout d'abord, la pointe doit être conductrice. C'est le cas des pointes utilisées en EFM qui sont généralement en silicium dopé (type n) recouvert d'une double couche métallique d'environ 23 nm d'épaisseur de chrome et de Platine-Iridium (PtIr₅). La deuxième caractéristique importante correspond à la raideur du cantilever supportant la pointe qui détermine les paramètres d'interactions de la pointe avec la surface de l'échantillon, et définit donc la sensibilité du système de mesure.

Dans le cadre de cette étude, nous avons testé deux types de pointe conductrice provenant de fournisseurs différents. Les premières pointes, notées P1 (référence : ANSCM-PT – 20), présentent une constante de raideur de 1 N/m. Elles sont en silicium monocristallin (type n) recouvert par une

double couche de Titane (3 nm) et de Platine (50 nm). Les secondes, notées P2 (référence : ARROW CONTPt-20) ont une constante de raideur plus faible de 0,2 N/m. Elles sont aussi basées sur du silicium, mais couvertes successivement par une couche de chrome de 5 nm et une couche de Platine-Iridium de 25 nm d'épaisseur (travaux de sortie du platine et d'Iridium sont respectivement de 6,35 eV et de 5,6 eV). Les caractéristiques principales de ces deux types de pointe sont présentées dans le Tableau 8.

Pointes	Dimensions du levier						Dimensions de la pointe	
	Raideur r (N/m)	Longueur (μm)	Largeur (μm)	Epaisseur (μm)	Forme	Fréquence (KHz)	Rayon de courbure (nm)	Hauteur (μm)
P1	1	215	40	2	Rectangle	50	30 - 40	15
P2	0,2	450	45	2,0		14	33 \pm 10	12,5 \pm 2,5

Tableau 8: Caractéristiques des pointes utilisées

Un rayon de courbure plus grand a directement un impact sur la résolution des images. En particulier, les objets apparaissent plus larges qu'ils ne le sont en réalité, en utilisant une pointe de rayon de courbure trop important (voir Figure 44).

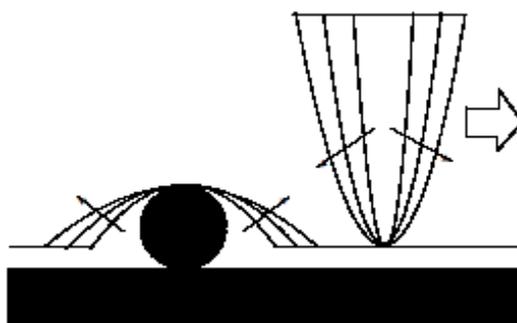


Figure 44 : Représentation de l'effet de grossissement des objets en fonction du rayon de courbure.

En revanche, l'utilisation de pointes conductrices de plus faible rayon de courbure reste technologiquement difficile. Les fabricants sont conscients qu'il faut des pointes de plus en plus souples mieux adaptées aux matériaux mous (polymères ou matériaux d'intérêt biologique), mais il leur est difficile de fabriquer des pointes qui soient à la fois souples et conductrices, et possédant un rayon de courbure inférieure à 30 nm. Le traitement de surface permettant de rendre la pointe conductrice est en effet une des principales limitations. Les pointes conductrices P1 et P2 présentent

ainsi le rayon de courbure minimale de l'ordre de 30 nm, et il n'a pas été possible de tester de plus faibles rayons de courbures.

Afin de vérifier la qualité des pointes pour les mesures proposées, nous avons effectué un premier test en réalisant des cartographies topologiques sur des couches actives classiques à base de P3HT/PCBM (Figure 45).

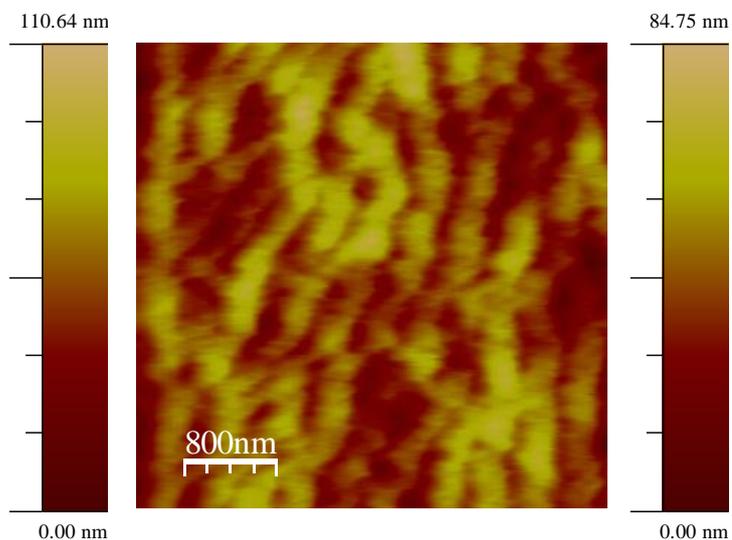


Figure 45 : Topographies mésurées en mode contact sur la structure ITO/PEDOT:PSS/P3HT : PCBM avec la pointe P1 (à gauche) et la pointe P2 (à droite).

La topographie obtenue avec la pointe P1 montre des trainées très visibles qui correspondent à des rayures de la pointe sur le composite. Cet effet indique que la force d'appui est trop importante, même en réduisant les paramètres de contact au minimum. La pointe P2, moins raide, permet l'obtention d'images homogènes sans rayures. Cet effet témoigne de l'influence de la raideur du levier sur la qualité du contact, et donc des images obtenues.

Des essais similaires ont été effectués sur les substrats vierges d'ITO (Figure 46). L'utilisation d'un matériau dur permet de s'affranchir des rayures pour les deux pointes. On constate que la pointe P2 permet d'aboutir à une image plus résolue, qui indique qu'une raideur plus faible permet une détection plus fine des interactions aux échelles nanométriques. Compte tenu de ces observations, les pointes de type P2 ont été utilisées dans la suite de ce travail.

Remarque : des pointes « conventionnelles » dédiées à la caractérisation de la morphologie des couches organiques ont aussi été utilisées. Dans ce cas, le mode intermittent «tapping » a été utilisé de façon classique. Les détails expérimentaux importants seront précisés au cas par cas.

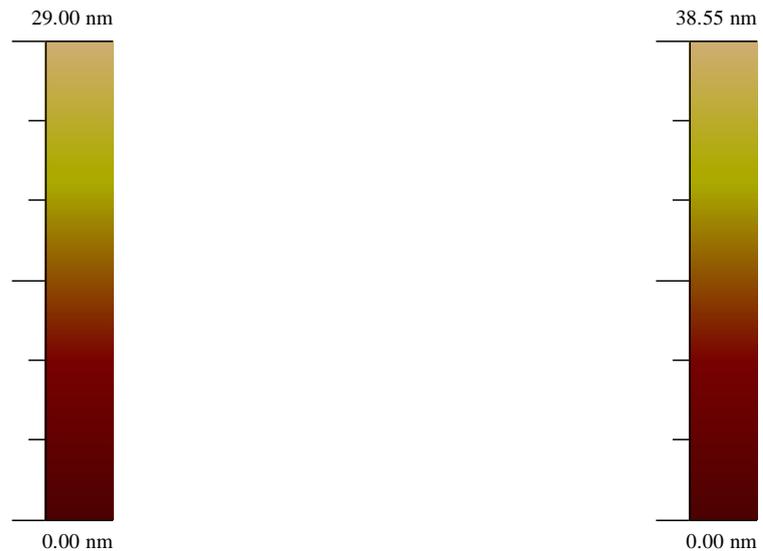


Figure 46 : Topographies obtenues à la surface de la couche d'ITO, P1(gauche) et P2(droite)

IV.4. Paramètres d'acquisition des cartographies

IV.4.1. Force d'appui

La force d'appui influence directement la résistance électrique du contact pointe-échantillon. Il est donc crucial de trouver la valeur minimale de la force d'appui de la pointe qui puisse assurer un bon contact tout au long de la mesure, sans pour autant altérer la surface de l'échantillon. Différents tests ont montré qu'une pression trop faible ne permet pas à la pointe de suivre exactement le relief de la surface et fait apparaître des défauts sur l'image de topographie. De plus, le contraste sur l'image de courant se dégrade assez rapidement et le courant dans les zones conductrices diminue fortement. Une pression trop importante de la pointe déforme localement la surface et fausse les données spatiales obtenues. La valeur de la consigne sur la déflexion du levier de la pointe (le point de fonctionnement) a donc été choisie pour toute l'étude à la valeur minimale garantissant le meilleur contact tout au long de la mesure.

IV.4.2. Fréquence de balayage

Ce paramètre correspond au nombre de lignes parcourues par la pointe par unité de temps. La fréquence de balayage fixe la vitesse linéaire de la pointe sur l'échantillon, ce qui peut influencer fortement la qualité du contact pointe-échantillon. Une fréquence de balayage trop grande provoque une mauvaise qualité d'image. Une fréquence de balayage trop faible entraîne un temps d'acquisition trop important. De plus, en mode CAFM, le courant mesuré attribué à un pixel est la moyenne de plusieurs mesures prises durant le passage de la pointe sur le pixel. Cette fréquence

d'échantillonnage du signal de courant est fixée aux alentours de 60 kHz. Lorsque la fréquence de balayage augmente, le nombre d'échantillons de courant pris pour faire la moyenne sur un pixel diminue et la mesure devient moins précise. Avec une fréquence de balayage de 1 Hz, le système enregistre environ 1000 pixels par seconde (chiffre qui dépend du nombre de pixels par ligne), chaque pixel correspondant à une moyenne sur une quarantaine d'échantillons de courant. Plusieurs fréquences de balayage ont été testées avant de fixer notre choix sur une fréquence de 1Hz qui offre le meilleur compromis qualité des images/temps d'acquisition.

IV.4.3. Gains de la boucle de rétrocontrôle

La déflexion du levier est ajustée en temps réel par un système d'asservissement (boucle de rétroaction) qui contrôle les paramètres de la cellule piézoélectrique qui supporte le système pointe/levier. Cette boucle de rétrocontrôle est ajustée électroniquement (gain proportionnel et intégral) pour aboutir à la meilleure cartographie (topologie et courant) en conservant le signal de déflexion constant. Ces paramètres sont cruciaux pour adapter le suivi du relief par la pointe en fonction de l'état de surface de la zone imagée. Ces gains sont ajustés au cas par cas, en fonction des échantillons et des zones à imager.

IV.4.4. Paramètres d'acquisition des images

La taille des images reste le paramètre expérimental le plus important et le plus difficile à fixer lorsqu'on fait des études statistiques. En effet, cette dernière dépend, non seulement des dimensions caractéristiques des domaines au sein des nanostructures, mais aussi du rayon de courbure de la pointe servant à balayer la surface. Cette taille d'image peut influencer les résultats de deux manières différentes.

- ✚ Plus la surface balayée est grande, plus le nombre d'objets est important. D'autre part, la proportion du nombre d'objets « coupés » par le bord de l'image diminue, améliorant ainsi l'ensemble statistique. Néanmoins, la résolution est réduite, ce qui suscite un impact (le verbe impacter n'existe pas) aussi sur les analyses statistiques.
- ✚ Plus la surface est petite, meilleure est la résolution. Cette augmentation de la résolution vient alors affiner les données pour les éléments détectés.

Il est donc indispensable de trouver le meilleur compromis entre résolution et qualité de la statistique. Pour évaluer ce compromis, nous avons tout d'abord effectué une série d'images à la surface de la couche d'ITO en balayant des surfaces différentes : $1 \times 1 \mu\text{m}$, $2 \times 2 \mu\text{m}$, $4 \times 4 \mu\text{m}$ et $8 \times 8 \mu\text{m}$ (vitesse de balayage de 1 ligne par seconde). Chacun des pixels a respectivement une dimension

d'environ 2 nm, 4 nm, 8 nm et 16 nm. La Figure 47 présente l'image AFM correspondant à la surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$.

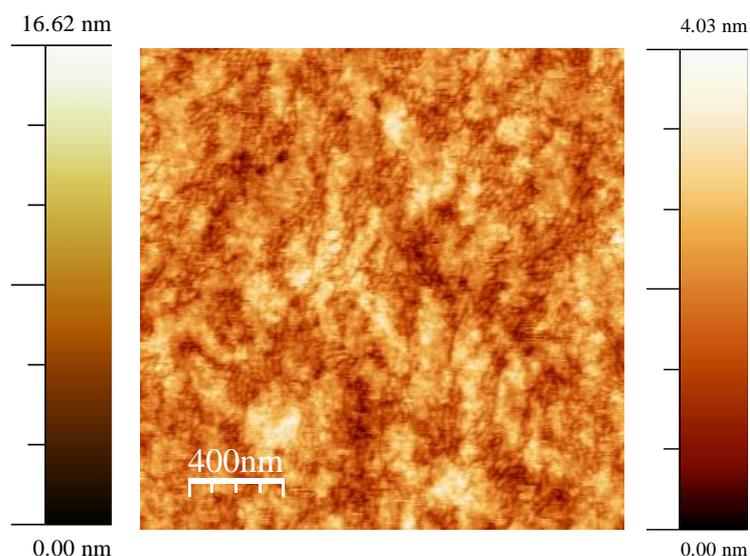


Figure 47 : (A gauche) Topologie d'une électrode d'ITO imagée sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ (fréquence de balayage de 1 ligne/s). (A droite) Topologie d'une couche de P3HT:PCBM imagée sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ (512 x 512 pixels). Dans les deux cas : pointe P2 en mode contact.

Une diminution notable de la résolution apparaît pour des surfaces supérieures à $2 \times 2 \mu\text{m}$, rendant délicate l'observation des domaines de petite taille. Cette remarque a été confortée par la même série d'images réalisées sur des couches actives de P3HT/PCBM. Une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}$ permet le meilleur compromis entre résolution et statistique. D'autre part (on ne peut parler d'autre part, que si l'on a déjà parlé d'une part), pour que l'information recueillie soit la moins faussée, il faut que la taille du pixel ne soit pas trop grande par rapport à la taille du plus petit élément à détecter. La taille minimale d'un pixel, indépendamment de la taille du pixel de l'image finale, dépend à la fois du rayon de courbure de la pointe (l'apex, qui conditionne la résolution latérale), mais aussi de la fréquence de balayage et de la surface imagée. Globalement, une surface balayée de $2 \times 2 \mu\text{m}$ à la fréquence de 1 ligne/s est associée à une dimension de pixel de l'ordre de 2 nm de diamètre, ce qui semble adapté à nos études. Ces paramètres seront privilégiés dans la suite de ce travail, même si certaines observations utiliseront des paramètres spécifiques dépendant des échantillons. D'autre part, nous avons fixé le nombre de pixels par image à 512×512 (262 144 pixels en tout), qui est un bon compromis entre la résolution finale de l'image et la durée d'acquisition. Cette dernière est en effet un paramètre critique puisqu'il faut assurer un bon contact entre l'échantillon et la pointe pendant toute la durée d'acquisition. La Figure 47 présente l'image topologique d'un film de P3HT/PCBM enregistré dans ces conditions.

Ces considérations générales concernant l'acquisition des cartographies AFM seront utilisées dans la suite de ce travail, aussi bien pour imager la topologie des échantillons, que pour obtenir les cartographies de courant et de photo-courants. Dans le paragraphe suivant, nous discutons de la nécessité de considérer les données liées aux images de la déflexion (en mode contact) ou de l'amplitude (en mode « *tapping* ») du cantilever pour corrélérer les grandeurs locales mesurées aux données morphologiques, plutôt que d'utiliser les topographies.

IV.4.5. Intérêt des images de déflexion et d'amplitude du levier

Les analyses morphologiques sont souvent illustrées au travers des cartographies présentant la topologie des couches analysées. En revanche, l'interprétation des valeurs de rugosité reste délicate, car ces dernières sont évaluées à partir des images d'amplitude de l'oscillation de la pointe en mode « *tapping* » (mode utilisé classiquement pour évaluer la morphologie de couches de semi-conducteurs organiques) et/ou de déflexion en mode contact (en particulier lorsque les mesures de courant sont effectuées simultanément). Ce sont ces deux images qui mettent directement en évidence les interactions pointe-surface à l'endroit où la mesure est effectuée, alors que l'image de topographie ne permet généralement pas de visualiser de façon fine les caractéristiques les plus locales des surfaces puisqu'elle illustre le profil topographique global de la surface. Les images de déflexion et/ou d'amplitude révèlent quant à elles les détails présents sur toute la surface de l'échantillon, incluant les zones sombres et difficiles à analyser des images topographiques (ceci est d'autant plus vrai que le film présente des zones épaisses et des zones creuses représentant une fraction significative de la surface totale balayée). La Figure 48 illustre très schématiquement cet aspect.

Les signaux d'amplitude et de déflexion sont en effet liés aux variations locales du mouvement de l'ensemble cantilever/pointe, alors que la topographie reproduit à la fois les caractéristiques locales, mais aussi les caractéristiques de plus grandes dimensionnalité de la surface analysée. On note que le signal de déflexion correspond à la dérivée première de l'image de topographie. Cet aspect est illustré à la Figure 49, qui présente les images de topographie, de dérivée de la topographie, et de déflexion d'une électrode d'ITO vierge. La Figure 50 présente les profils correspondants. Le traitement des images est réalisé avec le logiciel « WSxM »¹, spécialisé dans le traitement des images de microscopie.

¹ WSxM 5.0 Develop 5.2 (et Develop 6.2)

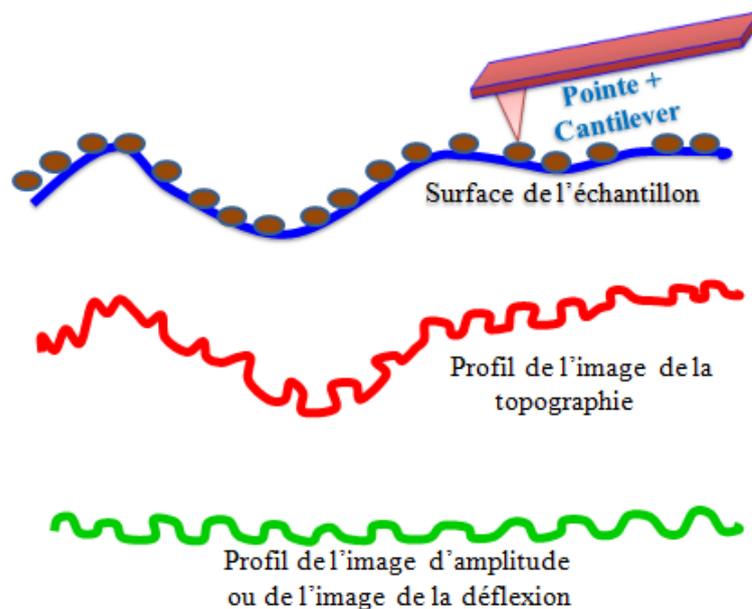


Figure 48 : Mise en évidence des caractéristiques des profils AFM de topographie, de déflexion (mode contact) ou d'amplitude (en mode « tapping »). Les profils d'amplitude et de déflexion renseignent plus finement sur les interactions locales pointe/surface.



Figure 49 : de gauche à droite - topographie, dérivée de la topographie, et déflexion d'une couche d'ITO

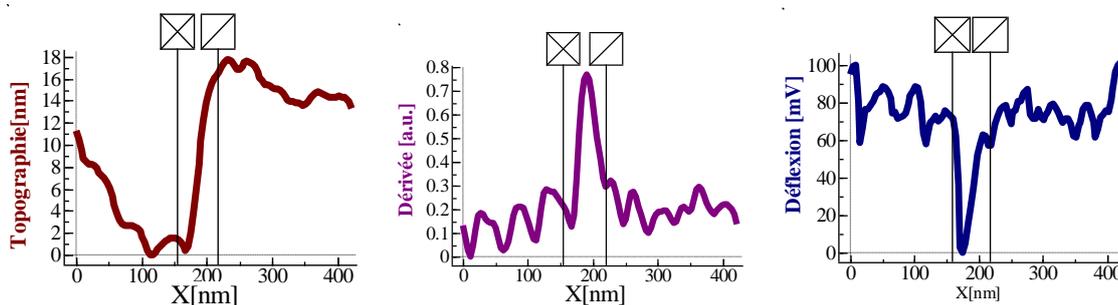


Figure 50 : Profils correspondant aux images de la Figure 49

Les caractéristiques des images déduites à partir de la topographie sont similaires aux images de déflexion mesurées, seul un effet d'angle de vue est introduit dans l'opération. Le profil de topographie est clairement lissé comparé au profil de déflexion. De plus, la rugosité est

généralement estimée à partir des caractéristiques locales des images, donc à partir des données d'amplitude ou de déflexion. La problématique s'étend à la mesure des cartographies de courant, qui portent une information locale intrinsèquement similaire (mais de nature différente) que celle portée par les images de déflexion et/ou d'amplitude. L'interprétation des données (rugosités, profils de courant) est de ce fait généralement mieux adaptée en discutant les images de déflexion et d'amplitude qu'en discutant les images de topographie.

En résumé, nous venons de montrer par ces explications que l'image de topographie ne suffit pas à elle seule, pour interpréter de façon fine la morphologie (et la répartition du courant, comme nous le verrons dans les sections suivantes) à la surface d'un d'échantillon. Nous aurons parfois besoin de l'image de la déflexion, qui viendra en complément de la topographie, apporter des précisions sur la morphologie de la surface, mais aussi permettre de la corrélérer aux cartographies de courant.

V. Méthode d'analyse des images de courant

L'utilisation du mode CAFM nécessite quelques considérations afin d'exploiter de façon adaptée les informations obtenues. Les cartographies de photo-courant doivent nous indiquer, en fonction de la polarisation de la pointe par rapport au substrat conducteur d'ITO, lequel des deux constituants du mélange favorise le transport et la collecte des charges (positives ou négatives), permettant ainsi de préciser l'influence de la nano-morphologie des couches sur leurs propriétés électriques. La configuration typique du montage pour la mesure des cartographies est illustrée à la Figure 51, pour une couche d'ITO vierge et un système P3HT:PCBM déposé sur ITO/PEDOT:PSS.

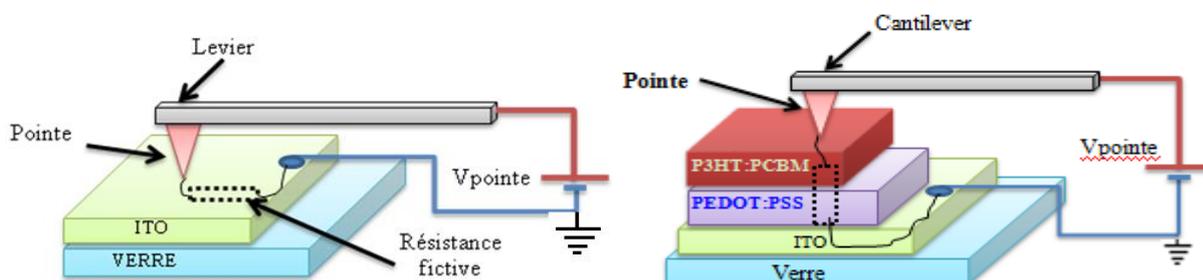


Figure 51 : Schéma synoptique du montage de mesure de cartographies des courants à la surface de l'ITO (à gauche) et d'un composite P3HT:PCBM (à droite).

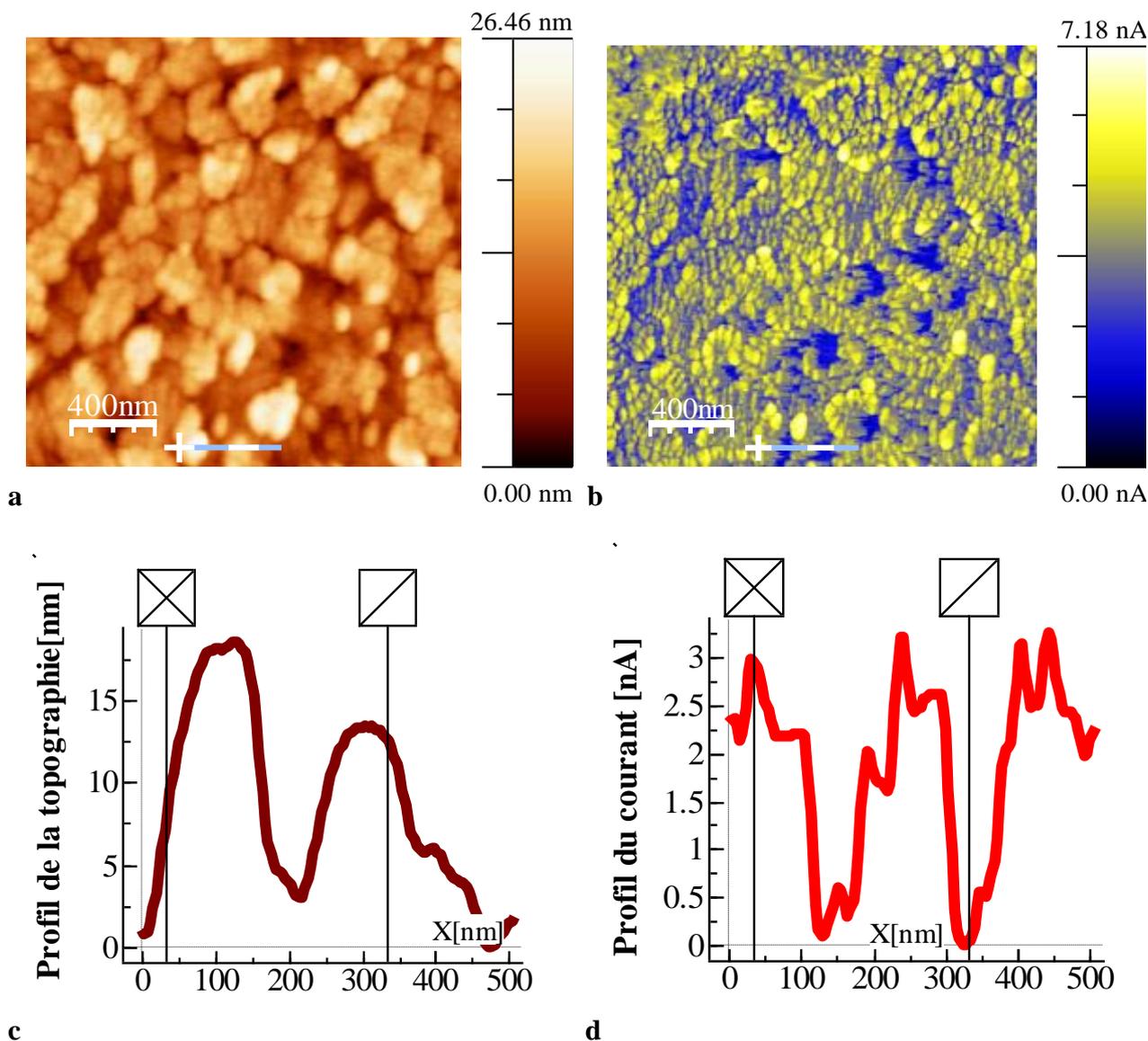


Figure 52 : Topographie (a) et cartographie (b) de courant mesurées dans le noir à la surface d'une couche d'ITO. La tension de polarisation de la pointe est de 10 mV, la masse étant connectée à l'ITO. Deux profils particuliers de topographie et de courant sont donnés en (c) et (d) respectivement.

Afin d'exploiter au mieux ces informations, il est nécessaire de réfléchir dans un premier temps à la nature des pixels des cartographies de courant obtenues à l'aide du résiscope et l'influence de la géométrie de la pointe sur les niveaux de courant détectés. La difficulté provient du fait que deux pixels voisins présentant de forts niveaux de courant (pixels conducteurs) ne sont pas forcément associés à deux domaines conducteur de l'échantillon connectés entre eux ou appartenant aux mêmes agrégats. A l'opposé, deux pixels non voisins conducteurs peuvent néanmoins correspondre à un seul et même domaine conducteur partiellement enfoui sous la surface du composite.

Un exemple de cartographie de courant, ainsi que la topographie associée est donné à la Figure 52 pour un film d'ITO vierge.

Les images de courant montrent un contraste de courant important entre les zones de faible résistance, correspondant aux zones jaunes sur la cartographie de courant et les zones de forte résistance (en bleu) où aucun courant significatif n'est détecté.

V.1. Influence du contact pointe/surface sur les niveaux de courant détectés

Dans la mesure où les pointes utilisées possèdent un rayon de courbure relativement important (environ 30 nm), la surface de contact pointe-échantillon est grande devant la taille d'un pixel des images de topographie/déflexion (4×4 nm pour une image en 2×2 μm). La Figure 53 illustre la nature du contact supposé entre la pointe et la surface d'un échantillon. Le rayon de contact (r) ainsi que la surface de contact (calotte sphérique de rayon r et de profondeur h) peuvent être calculés à partir des équations de Hertz en assimilant la pointe à une sphère de rayon R (rayon de courbure de la pointe).

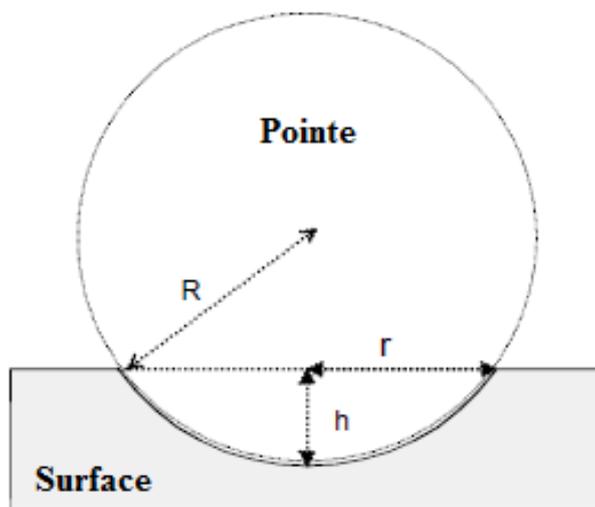


Figure 53 : Représentation du contact pointe-surface

Géométriquement, les paramètres R , r et h (indentation de la pointe) sont reliés par la relation [139]:

$$|R| = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

Qui implique : $h^2 - 2Rh + r^2 = 0 \rightarrow \Delta = 4R^2 - 4r^2$

$$h = R + \sqrt{R^2 - r^2}$$

R et r sont également liés aux paramètres mécaniques du contact : le module de Young E de la surface et la force d'appui F de la pointe sur la surface. La force d'appui s'exprime par :

$$F = kdz$$

dz étant la déflexion verticale du levier et k sa constante de raideur. Il est possible de montrer que le rayon r s'exprime alors par :

$$Er^3 = F.R$$

Qui conduit à :

$$r = \left(\frac{F.R}{E}\right)^{1/3}$$

A partir de ce rayon r, il est possible de remonter à la surface de contact pointe/échantillon et d'en déduire la densité de courant traversant réellement la surface sondée. Pour un échantillon donné, le paramètre qui influence donc directement les niveaux de courants détectés correspond donc à la force d'appui de la pointe. Les courbes de forces typiques représentant la déflexion du levier en fonction de la distance pointe-surface sont données à la Figure 54, et illustrent l'influence de l'approche de la pointe sur la surface de contact de type ITO/P3HT : PCBM.

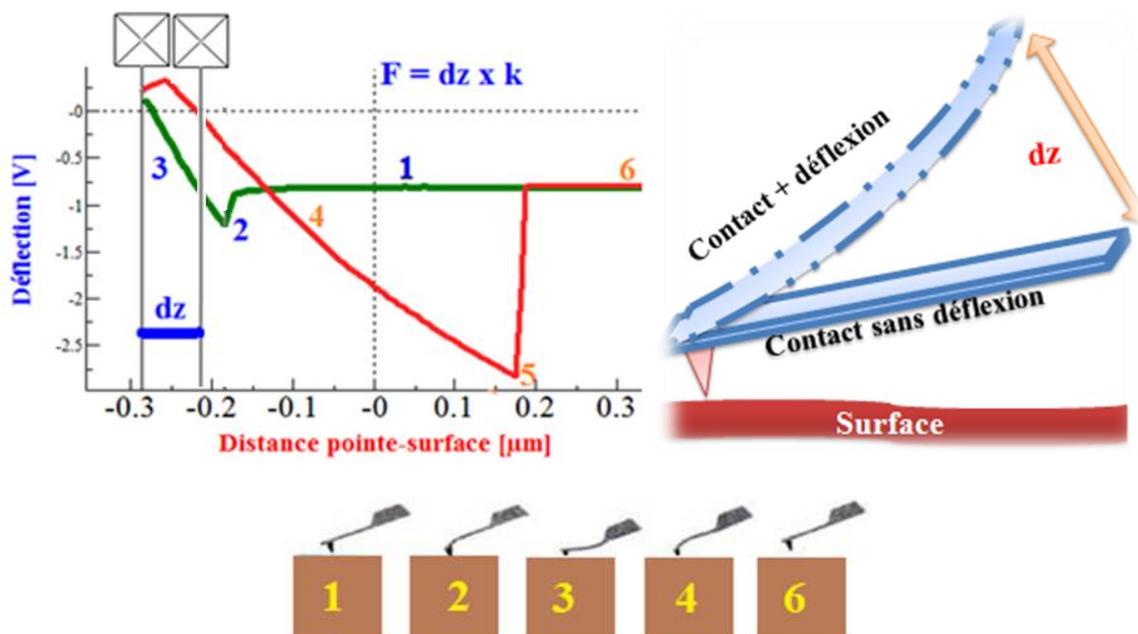


Figure 54 : Courbe de force représentant la déflexion du micro-levier en fonction du déplacement en z de la surface par rapport à la pointe

Lorsque le cantilever est loin de la surface, la déflexion est nulle (cas 1, Figure 54). En se rapprochant, la pointe subit les interactions à longue distance attractives, comme les forces électrostatiques et la force de Van der Waals, et le cantilever est défléchi jusqu'à la valeur limite fixée par sa constante de raideur k . A une distance très proche de la surface, lorsque le gradient des forces devient supérieur à la valeur de k , une instabilité apparaît : la pointe entre brusquement en contact avec l'échantillon (cas 2). Si la distance pointe-échantillon est encore réduite, la déflexion du cantilever est inversée sous l'effet de la force d'appui en augmentation, conduisant à une augmentation de l'indentation (h) dans le cas de matériaux mous. Lorsque le mouvement s'inverse et que le cantilever s'éloigne de la surface (cas 3), la pointe montre une certaine adhérence sur la surface et une hystérésis est généralement observée. La pointe peut ainsi rester collée à la surface lorsque l'on dépasse le point de contact (cas 4). Lorsque la force de retrait est supérieure à la force d'adhésion ou force de « pull off » qui est donnée par la déflexion négative maximale atteinte (5), la pointe est subitement libérée de la surface, puis de toute interaction (6) une fois que la distance est suffisamment grande.

Des courbes d'approche et de retrait de la pointe, il est ainsi possible de déduire la déflexion moyenne du cantilever en contact à la surface de l'échantillon. Nous estimons cette valeur à $dz \approx 100 \text{ nm}$ pour notre système (échantillon, pointe, raideur du cantilever), conduisant à une force d'appui $F \approx 20 \text{ nN}$. Les pointes utilisées étant basées sur du silicium (pointes pour les mesures en mode « tapping » et pointes conductrices pour le mode CAFM), leur utilisation en mode contact nécessite l'emploi des forces ne pouvant généralement pas excéder 30 nN [140]. Notre système vérifie donc bien cette condition. A partir de cette valeur de force, nous déduisons un rayon de contact moyen $r \approx 4.3 \text{ nm}$ et une indentation $h = 0.3 \text{ nm}$.

Finalement, nous pouvons en déduire que la surface de contact S vaut environ 58 nm^2 dans notre cas, ce qui signifie que l'extension latérale du contact pointe/échantillon est environ quatre fois plus grande que la taille d'un pixel de l'image (en utilisant les paramètres de balayage identifiés dans la partie précédente). De ce résultat, nous déduisons que le courant mesuré pour un pixel comporte la contribution de pixels voisins. Cet aspect sera à prendre en compte dans l'interprétation des cartographies de photo-courant.

V.2. Un mot sur le signe des courants mesurés

La polarisation de la pointe par rapport à l'échantillon, ainsi que la configuration énergétique du système substrat/échantillon/pointe conditionne la nature (électrons ou trous, ou les deux) et le

nombre de charges collectées. La chaîne de mesure utilisée, couplée au résiscope, permet d'évaluer la résistance électrique du système analysé et génère un courant qui peut être positif ou négatif, en fonction du signe de la tension de polarisation. Cependant, les cartographies de courant présenteront toujours une échelle en courant positif, du fait que le logiciel de traitement des cartographies utilisé (logiciel libre WSxM) ne permet d'afficher que les valeurs absolues des amplitudes. Enfin, il sera nécessaire de considérer la configuration énergétique du système pour évaluer si les conditions sont plus favorables à la collecte des trous ou des électrons, ou si les deux types de porteurs peuvent contribuer au courant détecté.

VI. Résultats expérimentaux – mode CAFM

Suite aux considérations techniques liées à l'acquisition des cartographies (morphologie et propriétés électriques), nous présentons dans la suite de ce chapitre l'ensemble des résultats expérimentaux associés au système à hétérojonction en volume à base de P3HT et de PCBM. Pour ce faire, nous présentons, étape par étape, les résultats obtenus en commençant par le substrat d'ITO, puis la couche d'interface de PEDOT:PSS, pour enfin décrire le système P3HT:PCBM. Nous ferons de plus appel à quelques systèmes modèles de type bicouches, qui nous permettront d'interpréter de façon plus complète les observations expérimentales.

L'objectif est de préciser les phénomènes d'inter-diffusion des matériaux, de percolation des charges, et pour décrire les relations existants entre les propriétés électriques à l'échelle nanométrique et les performances des dispositifs correspondants.

VI.1. Observations du substrat d'ITO

Les premières cartographies de courant que nous avons obtenues ont été mesurées sur un substrat d'ITO commercial, afin de valider le bon fonctionnement du système CAFM couplé avec le résiscope et sa capacité à imager des courants en fonction de la polarisation de la pointe. La Figure 55 montre les images de topographie, de déflexion, et de courant d'une électrode vierge d'ITO pour une polarisation de 0 V de la pointe.

Clairement, aucun courant significatif n'est détectable pour une polarisation nulle. Dès l'application d'une différence de potentiel, même faible, un courant est détecté à la surface de l'électrode. Dans ce cas, il est possible d'estimer la fraction des zones très peu conductrices à la

surface de l'ITO en choisissant un seuil de courant arbitraire, et en utilisant le logiciel « WSxM » (Figure 56). Les zones peu conductrices ne correspondent ainsi qu'à environ 2% de la surface totale de l'électrode. L'ITO possède donc de bonnes caractéristiques électriques, qui ne viendront pas perturber de façon significative les observations effectuées sur les couches déposées à sa surface (dans la mesure où ces dernières seront moins conductrices). L'influence du signe de la tension de polarisation est illustrée à la Figure 57.

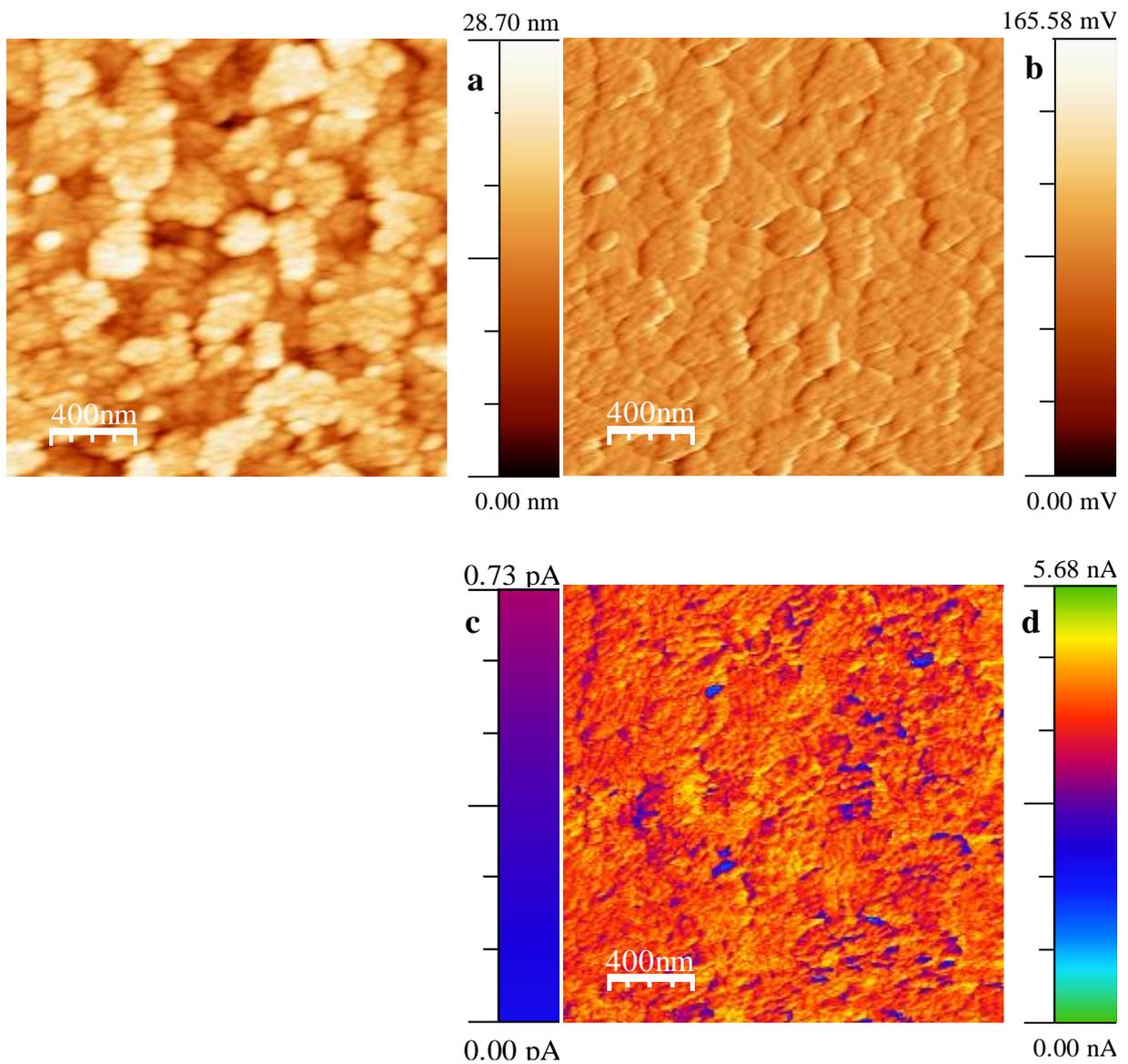


Figure 55 : Images de topographie (a), de la déflexion (b) et de courant obtenues directement à la surface de la couche d'ITO, déposée sur un substrat en verre, pour une polarisation de 0V (c) et de 10 mV (d).

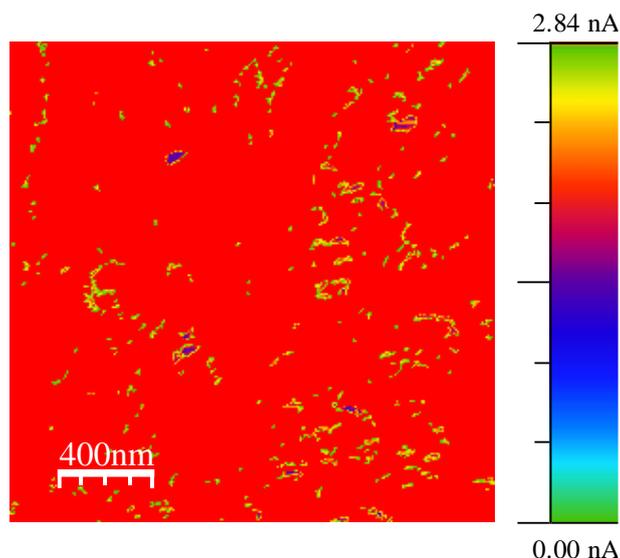


Figure 56 : Séparation des zones de faible conduction (vertes) de la cartographie de courant de la

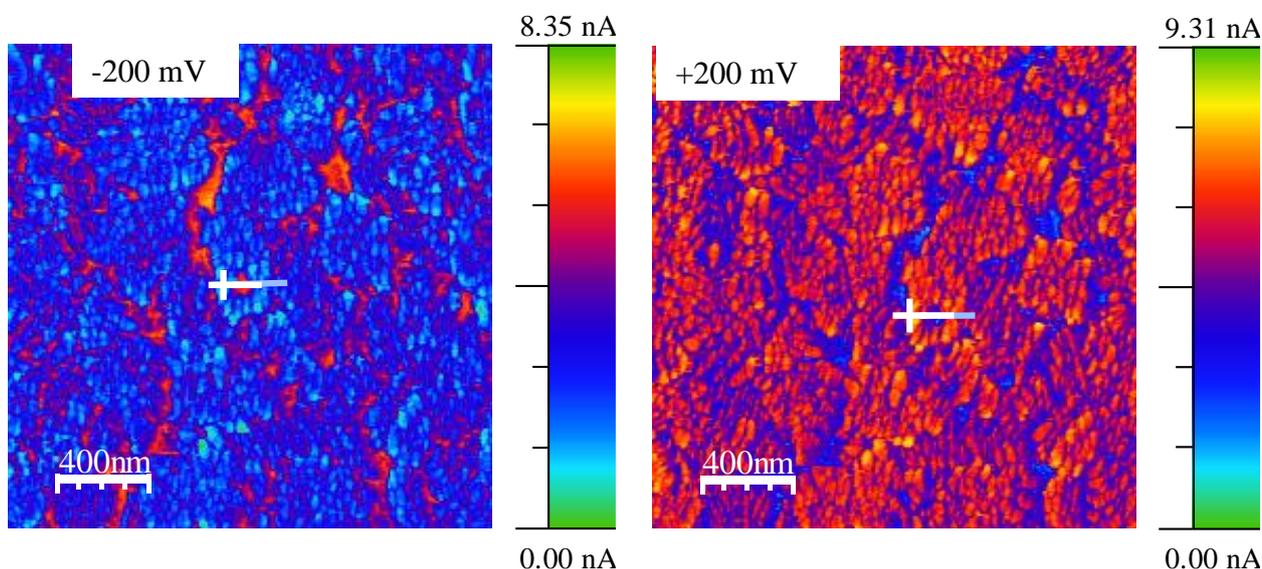


Figure 57 : Effet du signe de la tension de polarisation sur la cartographie de courant mesurée sur une couche d'ITO vierge: -200 mV à gauche et 200 mV à droite

On constate que les images présentent des contrastes inversés. Compte tenu du caractère purement résistif de l'ITO, on s'attend en principe à mesurer un courant opposé lorsque la polarisation s'inverse. Le courant attendu en polarisation négative devrait donc être négatif (signe opposé à celui de la polarisation positive de la pointe). Cette apparente contradiction est due au fait que le logiciel de visualisation des cartographies utilisé ne permet d'afficher que les valeurs absolues des amplitudes. L'échelle de l'image associée à la polarisation négative (-200 mV) doit donc être corrigée à -8.35 nA. Les deux cartographies sont donc cohérentes avec la nature de l'électrode d'ITO.

D'autre part, compte tenu de la surface de contact pointe/échantillon et de la dimension des pixels de l'image (4×4 nm), la pointe collecte un courant qui correspond aux contributions d'au moins 4 pixels voisins. Cet aspect reste à garder à l'esprit lors des interprétations des niveaux absolus de courant, comme ce sera le cas pour les composites P3HT:PCBM décrit dans les sections suivantes.

Afin d'aller plus loin dans la quantification des courants mesurés, nous représentons la distribution des courants mesurés pour chaque polarisation (Figure 58), ainsi que la distribution des surfaces d'équi-amplitude de courant (Figure 59).

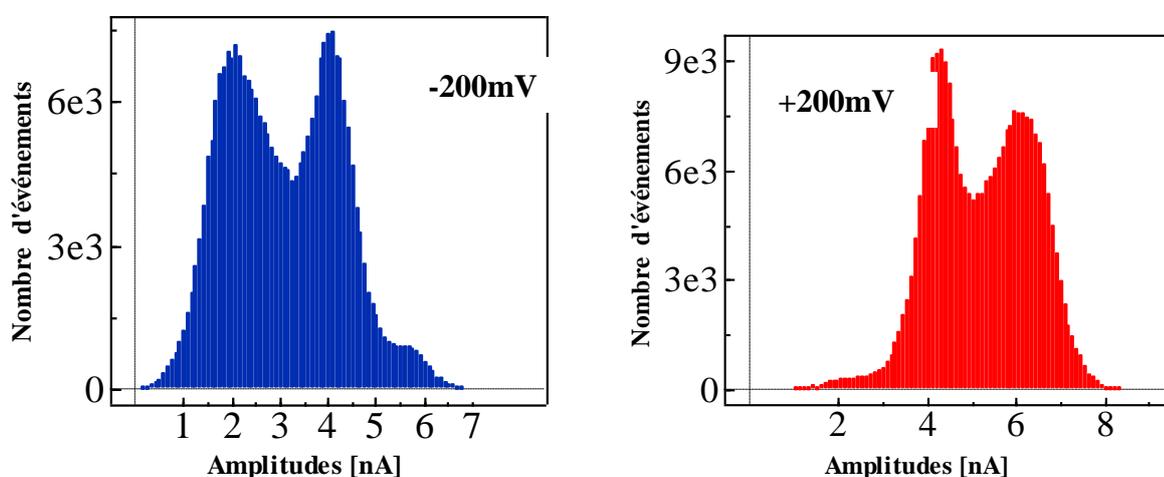


Figure 58 : histogrammes des courants cumulés extraits des cartographies de la Figure 57 (polarisation de -200 mV à gauche et 200 mV à droite)

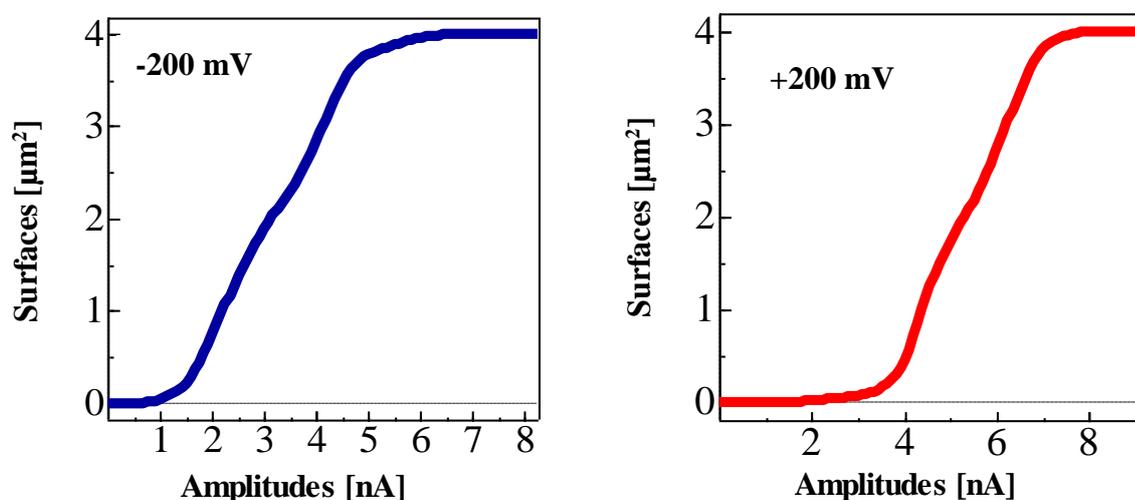


Figure 59 : Polygones des effectifs cumulés extraits des cartographies de la Figure 57.

Les deux polarisations sont associées à une double distribution. La distribution associée à la polarisation négative semble plus large que dans le cas de la polarisation positive. Elle semble aussi centrée sur une valeur plus faible du niveau de courant mesuré. La valeur absolue du courant total associé à la surface imagée est obtenue en intégrant les histogrammes de la Figure 58, ou à partir des données de la Figure 59. Une normalisation par rapport à la surface balayée permet dans certains cas une comparaison entre cartographies obtenues sur des surfaces différentes. Dans les cas des cartographies de $2 \times 2 \mu\text{m}$ obtenues pour les polarisations de -200 mV et 200 mV , les courants totaux associés à la surface totale imagée sont estimés à -344 nA et $+304 \text{ nA}$ respectivement, soit des niveaux très comparables. La mise en évidence d'une légère dissymétrie dans les distributions des courants peut indiquer une certaine facilité à la collecte d'un type de porteur (les trous dans ce cas), qui peut tirer son origine de la nature des contacts ITO/Pt-Ir/Cr (pointes P2 recouvertes de chrome/platine-iridium) où la présence d'une légère barrière de potentiel conduit à un comportement sensiblement différent pour une polarisation par rapport à l'autre.

Finalement, le tracé du courant total intégré mesuré à la surface de la couche d'ITO en fonction du potentiel appliqué (Figure 60), en corrigeant le signe pour la polarisation négative, illustre un comportement relativement ohmique entre $-0,2 \text{ V}$ et $+0,2 \text{ V}$, et une saturation pour des polarisations plus importantes en amplitude.

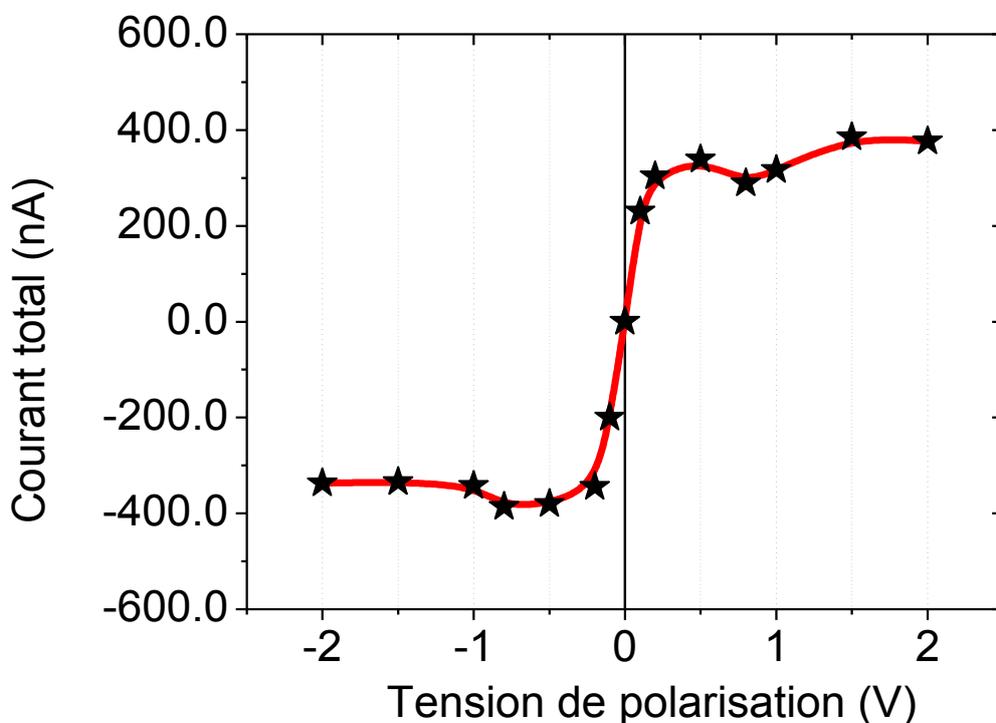


Figure 60 : Evolution du courant total en fonction de la polarisation

Cette saturation peut être due à deux effets :

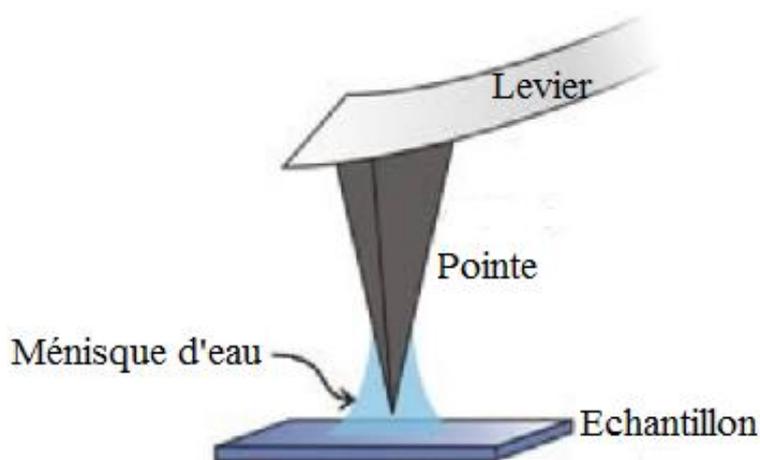


Figure 61 : Mise en évidence du ménisque d'eau à la surface d'une couche

Premièrement, nous pensons que la formation d'un ménisque d'eau (voir Figure 61) entre la pointe et la surface de l'échantillon limite le passage du courant en raison d'une résistivité importante estimée à environ $2 \times 10^4 \Omega \cdot m$ [141]. Cet effet est observé lorsque les caractérisations sont menées en conditions ambiantes sous air et peuvent dans certains cas conduire à perturber les interprétations liées aux mesures électriques [126]. Il semble que cet effet se produise dans notre cas lorsque la polarisation de la pointe est trop importante en valeur absolue.

Dans un second temps, il est probable que cette observation soit aussi liée aux pointes. Nous constatons en effet une dégradation de l'image de topographie lorsque des tensions de polarisation deviennent trop importantes, comme l'illustre la Figure 62. Cette dégradation peut indiquer un fonctionnement non adapté des pointes pour une polarisation importante ($> \pm 6 \text{ V}$).

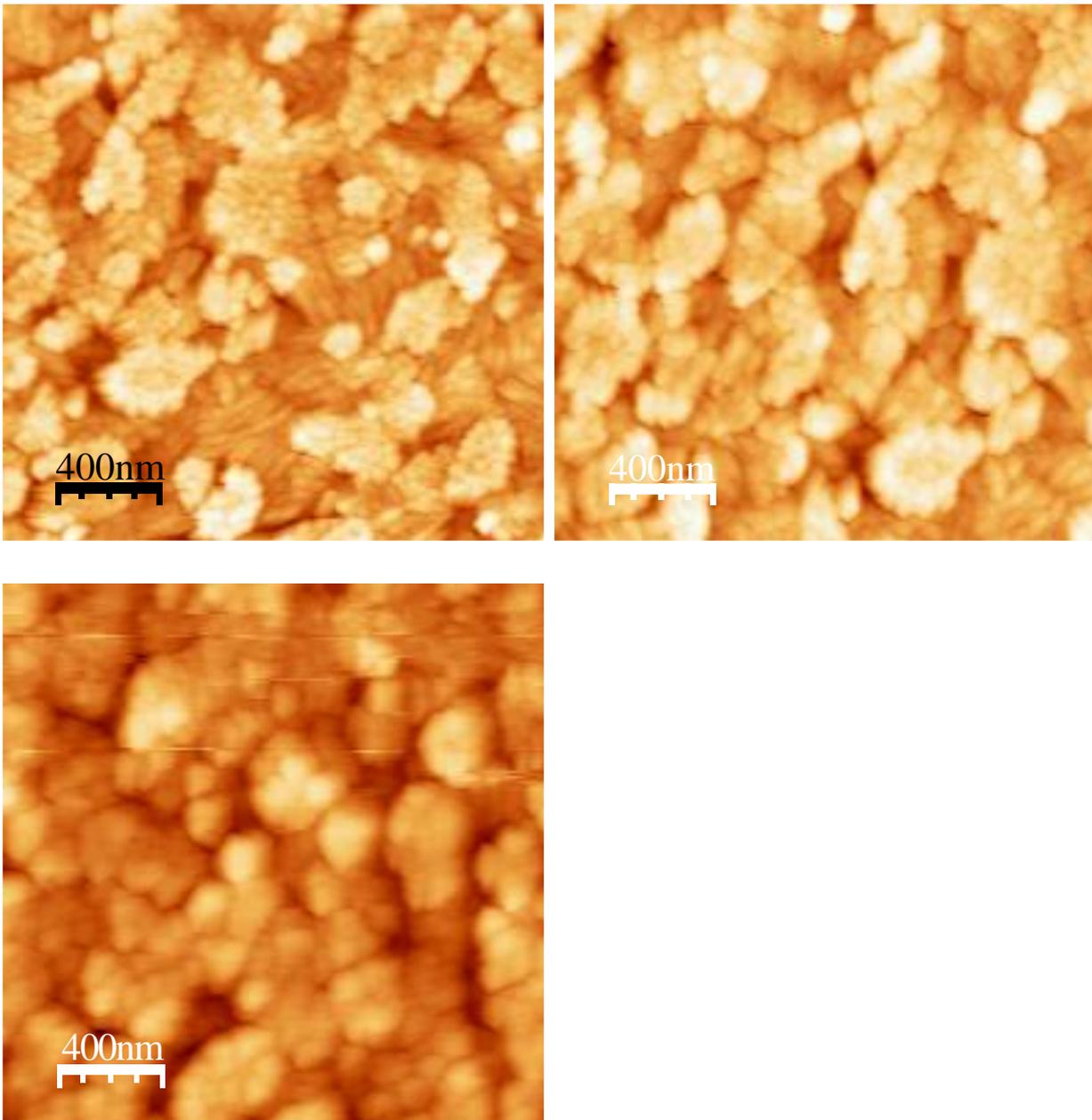


Figure 62 : Images de topographie d'une couche d'ITO pour une polarisation de la pointe de 0, 4, 6, et 8 V respectivement (de gauche à droite et de haut en bas). Une dégradation de la résolution est observée pour $V > 6$ V.

Dans la suite du travail, la différence de potentiel entre le substrat conducteur et la pointe sera donc limitée à 4 V au maximum afin d'éviter cette difficulté.

VI.2. Observations de la couche de PEDOT:PSS

Plusieurs cartographies ont été enregistrées sur la couche intermédiaire de PEDOT:PSS déposée sur ITO afin de vérifier qu'elle n'entrave pas les observations CAFM, et qu'elle est adaptée à son utilisation comme couche d'interface de type p en configuration de cellules. La Figure 63 présente la topographie et la cartographie de courant pour une polarisation de 0,5 V. Nous constatons que des

courants du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur l'ITO seul sont détectés (pour une grande plage de polarisation), témoignant des bonnes propriétés électriques du PEDOT:PSS utilisé. La rugosité moyenne de cette couche est inférieure à 2 nm, illustrant le rôle important de cette couche sur l'interface avec la couche active (lissage de la couche d'ITO). Le courant total cumulé sur la surface imagée correspond à 315 nA, valeur très proche de celle déduite sur le substrat d'ITO.

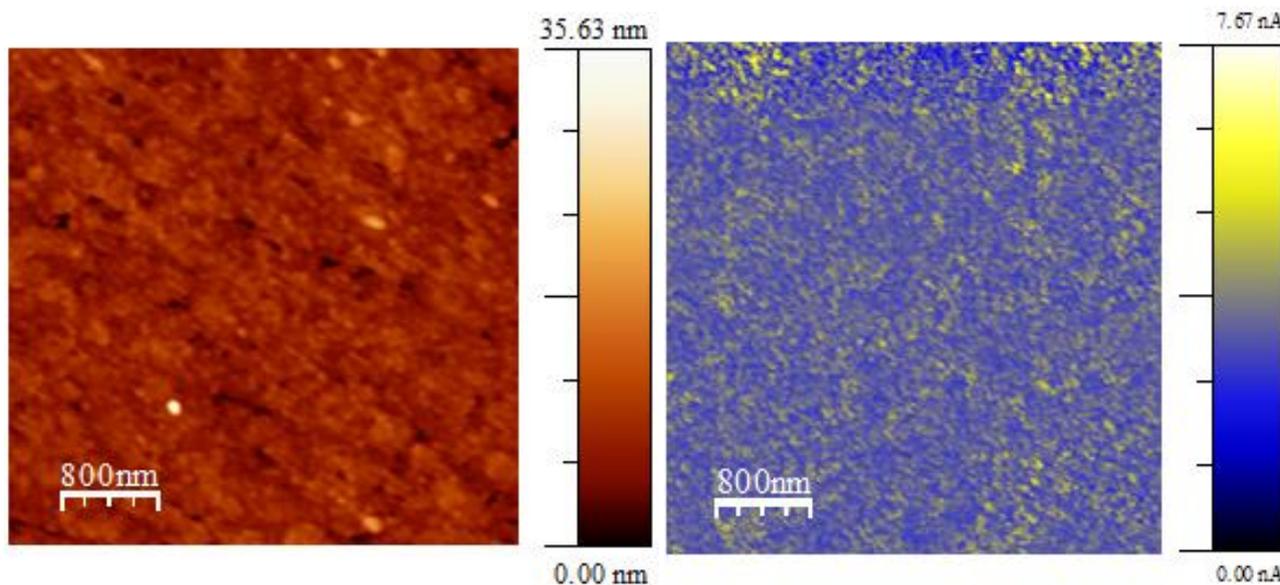


Figure 63 : Topographie et cartographie de courant (polarisation de 0,5 V) obtenues à la surface de la couche de PEDOT:PSS de 30 nm d'épaisseur déposée sur un substrat d'ITO et recuit à 150°C/30min

VI.3. Premières observations sur le P3HT seul

La Figure 64 présente les cartographies de courant mesurées à la surface de couches de P3HT seul, déposées à la tournette à partir d'une solution concentrée à 30 mg/ml dans le chlorobenzène directement sur un substrat d'ITO, pour une polarisation de la pointe de -1V et +1V. Les profils de courant correspondant aux segments définis sur les cartographies sont donnés sur cette même Figure 64. L'échantillon a été placé une nuit dans une boîte de pétri en boîte à gants pour assurer l'évaporation complète du solvant. L'épaisseur de la couche est de 30 nm. A partir de l'image de topographie (non présentée), on constate que la rugosité de la couche de P3HT sur ITO est de l'ordre de 5 nm seulement dans ces conditions.

A polarisation identique (Figure 64), on constate une baisse significative du niveau de courant détecté par rapport aux substrats d'ITO et de PEDOT:PSS (valeur maximale de l'ordre de 1.7 à 1.8 nA contre 8 à 10 nA dans le cas du PEDOT:PSS). Le courant total cumulé sur la surface de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ est estimé à 46.5 nA et 48.1 nA (en valeur absolue) pour les polarisations de -1V et

+1V respectivement. Cette observation est compatible avec le caractère semi-conducteur du P3HT, dont la résistivité est dans tous les cas très supérieure à celle du PEDOT:PSS (de 100 à 1000 $\Omega.m$ contre 2 à 200 $\Omega.m$) [142]–[146].

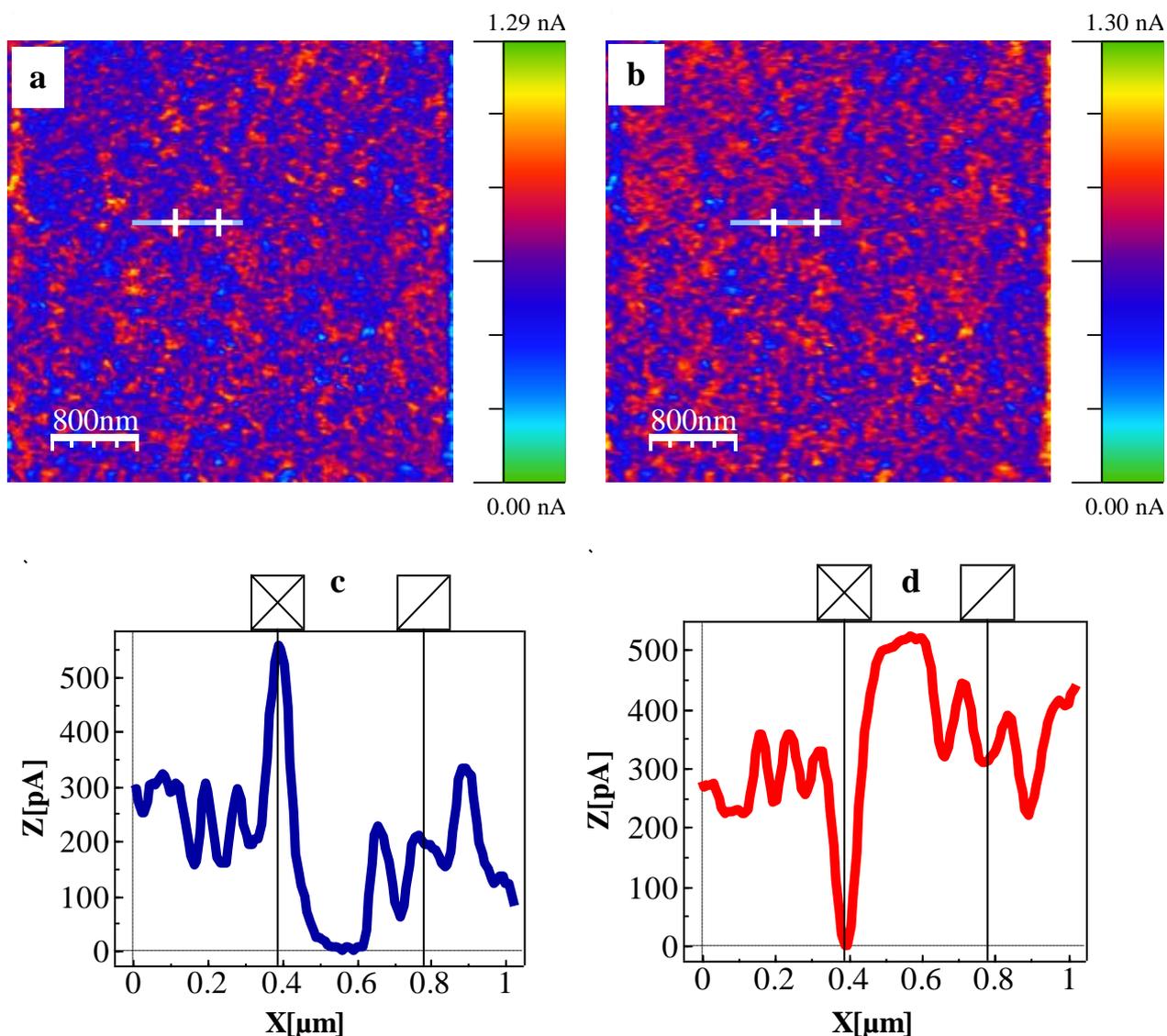


Figure 64 : Cartographies de courant obtenues à la surface de la couche de type Verre/ITO/P3HT seul, sans recuit et sous deux polarisations différentes : (a) -1V et (b) +1V. Les profils de courant correspondants sont donnés en (c) et en (d) respectivement.

On constate qu'entre une polarisation de -1V et de +1V, les contrastes s'inversent, indiquant que les zones peu conductrices deviennent conductrices (les cartographies sont réalisées sur la même zone). Cet effet est très visible sur les profils de courants (Figure 64c et d). Comme sur les cartographies mesurées directement à la surface de l'ITO (Figure 57 : Effet du signe de la tension de polarisation sur la cartographie de courant mesurée sur une couche d'ITO vierge: -200 mV à gauche et 200 mV à droite Figure 57). Le contact de type Ohmique, entre la pointe et la couche de

P3HT, à cause du faible écart des niveaux d'énergies peut expliquer cette similitude. Nous pensons qu'il s'agit alors du signe du courant qui change avec le signe de la tension de polarisation, bien que les études menées par Rice et al.[133] et par Dang et al. [147] attribuent cette inversion du signe à la nature du courant extrait par la pointe.

Finalement, deux balayages successifs, de tailles différentes ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$ et $8 \times 8 \mu\text{m}^2$) ont réalisés au même endroit sur le film, ce qui illustre l'influence de la mesure réalisée en mode contact sur la couche (Figure 65). La mesure avec un balayage de $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ a été effectuée en premier et on en voit les traces (matérialisées par un carré plus petit) lors du balayage de $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$. Même en travaillant avec des forces d'appui très faibles, il est difficile d'éviter la dégradation de la surface par la pointe (effet de « labourage »). Ainsi, lorsque l'on travaille sur des couches molles (polymères conjugués par exemple) comme c'est le cas ici, il est nécessaire de changer la position d'analyse afin de limiter les erreurs d'enregistrement.

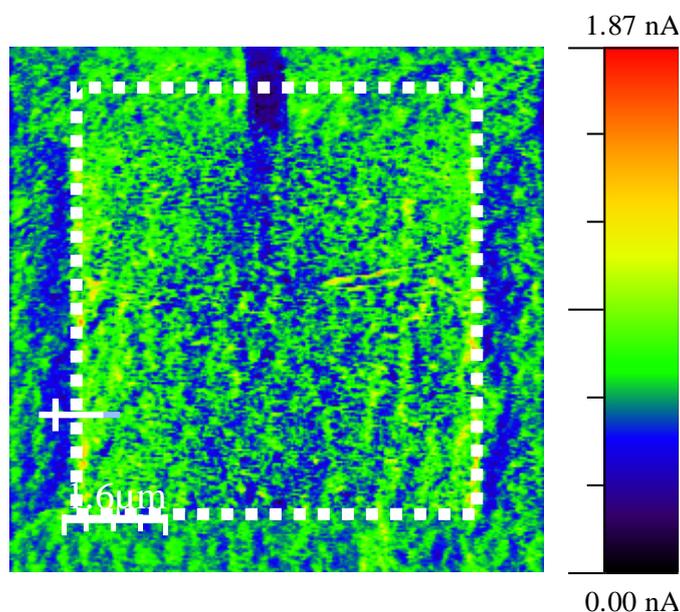


Figure 65 : Mise en évidence de l'effet de la dégradation de la surface de la couche pendant le balayage de la pointe : le premier scanne en $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$, puis le second de taille $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$

Dans le cas de couches dures, on note que c'est aussi souvent la pointe qui se dégrade en raison de l'arrachement du revêtement conducteur. Il peut ainsi se produire, soit une augmentation de courant, lorsque l'épaisseur du revêtement conducteur de la pointe diminue légèrement, soit une impossibilité de détecter le courant, lorsque le revêtement s'arrache complètement. Dans la suite de ce travail, nous prendrons les mesures nécessaires pour éviter la dégradation des couches et des pointes, mais il est néanmoins important de noter qu'une analyse comparative des cartographies est souvent plus adaptée qu'une discussion sur la valeur absolue des courants détectés.

VI.4. Mélanges P3HT:PCBM

VI.4.1. Morphologie en mode « tapping »

Avant l'analyse et l'interprétation des images de courant associées aux couches à hétérojonction volumique à base de mélange P3HT:PCBM, nous présentons tout d'abord les caractéristiques morphologiques des couches. Pour ce faire, les images ont été enregistrées en mode *tapping* en utilisant des pointes spécifiques (non conductrices) en silicium de rayon de courbure de 6 nm et de raideur 1,6 N/m (fréquence d'oscillation voisine de 60 KHz). Dans cette partie, nous cherchons à discuter l'évolution de la morphologie des couches actives composites en fonction des conditions de post-traitement (recuit thermique). Dans un second temps, nous mettrons en relation les propriétés électriques locales et la morphologie des couches. Les couches d'environ 100 ± 10 nm ont été obtenues à la tournette à partir d'une concentration de P3HT dans le chlorobenzène de 50 mg/ml pour un ratio P3HT (AL02):PCBM de 1:0,8. Les substrats utilisés correspondent à un empilement ITO/PEDOT:PSS similaire à celui utilisé en cellules.

La Figure 67 présente les images AFM de topographie, d'amplitude, et de phase (phase entre l'oscillation du cantilever et le cristal piézoélectrique d'excitation) des films de P3HT:PCBM en fonction de la température de recuit. Le recuit thermique des échantillons a été réalisé sous azote (boîte à gants) pour une durée de 10 min, et pour différences températures.

Les images topographiques présentent des motifs assez bien définis (dimension caractéristique d'environ ~ 20 nm) pour les recuits à 50°C et 110°C (Figure 67.a et b). Ces motifs semblent disparaître pour les températures plus élevées (130°C et 150°C, Figure 67c et d). L'augmentation de la température a provoqué un changement des propriétés morphologiques d'un et/ou des deux matériaux, induisant une réorganisation des différentes phases au sein la couche. Ce changement est visible sur les histogrammes issus des images de phases (Figure 66).

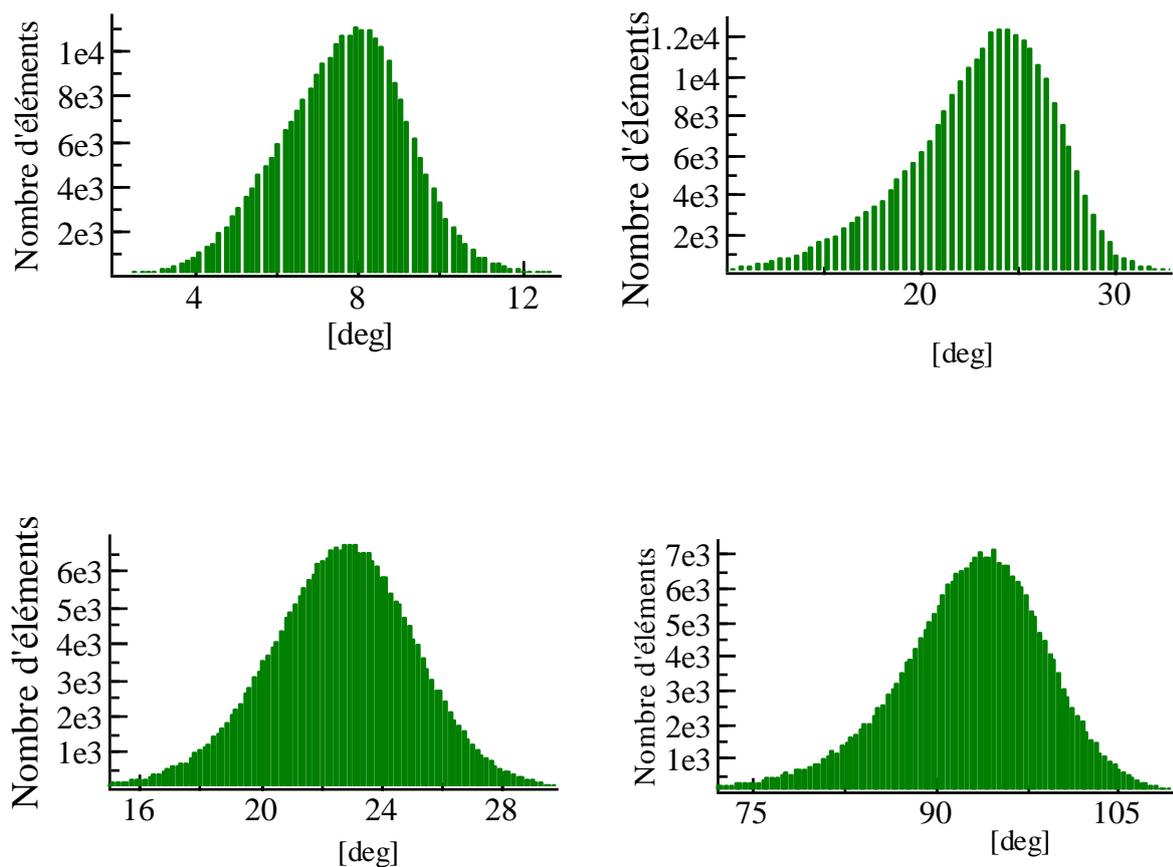


Figure 66 : Histogramme des images de phase montrant l'évolution de la morphologie de la couche en fonction de la température de recuit : de la plus faible température (50 °C) à gauche à la température la plus élevée (150 °C) en bas à droite.

Sur les images de phase, deux phases distinctes sont visibles pour les faibles températures de recuit, correspondant vraisemblablement aux zones riches en P3HT et en PCBM. La dimension caractéristique de la ségrégation de phase est estimée à quelques dizaines de nanomètres seulement dans ce cas. Lorsque la température passe de 110°C à 130°C, la séparation des phases évolue. Cette évolution peut être liée à une migration ou une diffusion d'une des deux espèces aussi bien horizontalement que verticalement, conduisant à l'apparition de domaines plus larges. Pour le recuit à 150°C, il est possible d'observer la prédominance en surface de l'un des deux matériaux [148]. Cette observation est cohérente avec celles de Vaynzol et al [149], qui montrent que la décomposition spinodale du mélange, qui s'effectue pendant l'évaporation du solvant, entraîne la démixtion des deux constituants, conduisant à la séparation des matériaux donneurs et accepteurs près des interfaces avec les électrodes. Ce phénomène peut conduire finalement à la formation d'une structure bicouche. Dans d'autres travaux, l'inter-diffusion du PCBM dans le P3HT amorphe

est mise en évidence. Ce second mécanisme peut alors conduire à des effets opposés sur la morphologie du mélange. Il est par exemple possible d'observer la formation d'une structure interpénétrée à partir d'une structure bicouche après un recuit à 150 °C [150], [151].

Les rugosités (RMS) des couches analysées à la Figure 67 donnent des valeurs de 0,79 nm, 1,04 nm, 0,86 nm et 0,88 nm respectivement pour 50°C, 110°C, 130°C et 150 °C. Cette évolution, qu'on retrouve dans les images d'amplitude, témoigne d'une évolution significative de la morphologie du mélange. Une réorganisation efficace semble se produire pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse du P3HT (environ 120°C), conduisant à une relaxation des contraintes au sein du film et à la diffusion du PCBM. Ce comportement est corrélé aux performances des dispositifs observées au chapitre II, et illustre un comportement bien décrit du système P3HT:PCBM [152], [153]. On peut comparer ces images AFM avec l'étude effectuée sur la température de recuit au chapitre II (Figure 8) dans le cas du mélange AL02:PCBM pour une concentration massique de 50 mg/mL de P3HT en solution. Nous avons trouvé une température optimale de recuit de 130 °C, qui correspondait à un maximum du rendement, la densité de courant décroissant régulièrement pour les recuits effectués de 110 °C à 150 °C. Nous sommes conduits à penser que la texturation des domaines et leur taille sont optimales pour cette température. Au-delà, la séparation de phase est trop importante et conduit à des zones majoritaires d'un élément en surface (probablement des zones de P3HT cristallisée) qui doivent nuire à l'extraction des électrons, puisque cette surface est celle qui reçoit la métallisation d'aluminium. Un facteur aggravant pour les dispositifs, non visible ici, a été mis en évidence dans le cadre de la thèse d'Aurélié Dupuis [86], et concerne l'effet de confinement thermique qu'apporte la cathode lors de l'étape de recuit. Par spectroscopie UV-visible et par micro-fluorescence, il a été possible d'observer sur des cellules vieilles, et après "épluchage" de la cathode, un dépeuplement significatif du PCBM sous la métallisation.

Cette évolution de la morphologie des composites est en fait généralisable à tous les différents P3HT testés, quelles que soient leurs propriétés physico-chimiques. Les différences sont principalement liées à la température et à la durée nécessaire pour qu'une relaxation efficace ait lieu. Nous confirmons par ces observations que les couches actives issues de mélanges P3HT:PCBM présentent généralement un état métastable après le dépôt, et que la morphologie, notamment liée à la décomposition spinodale des deux constituants et à leur diffusion, évolue en fonction du post-traitement appliqué. Ces observations sont compatibles avec les multiples publications de la littérature mentionnées au chapitre I et avec les résultats expérimentaux présentés précédemment [154].

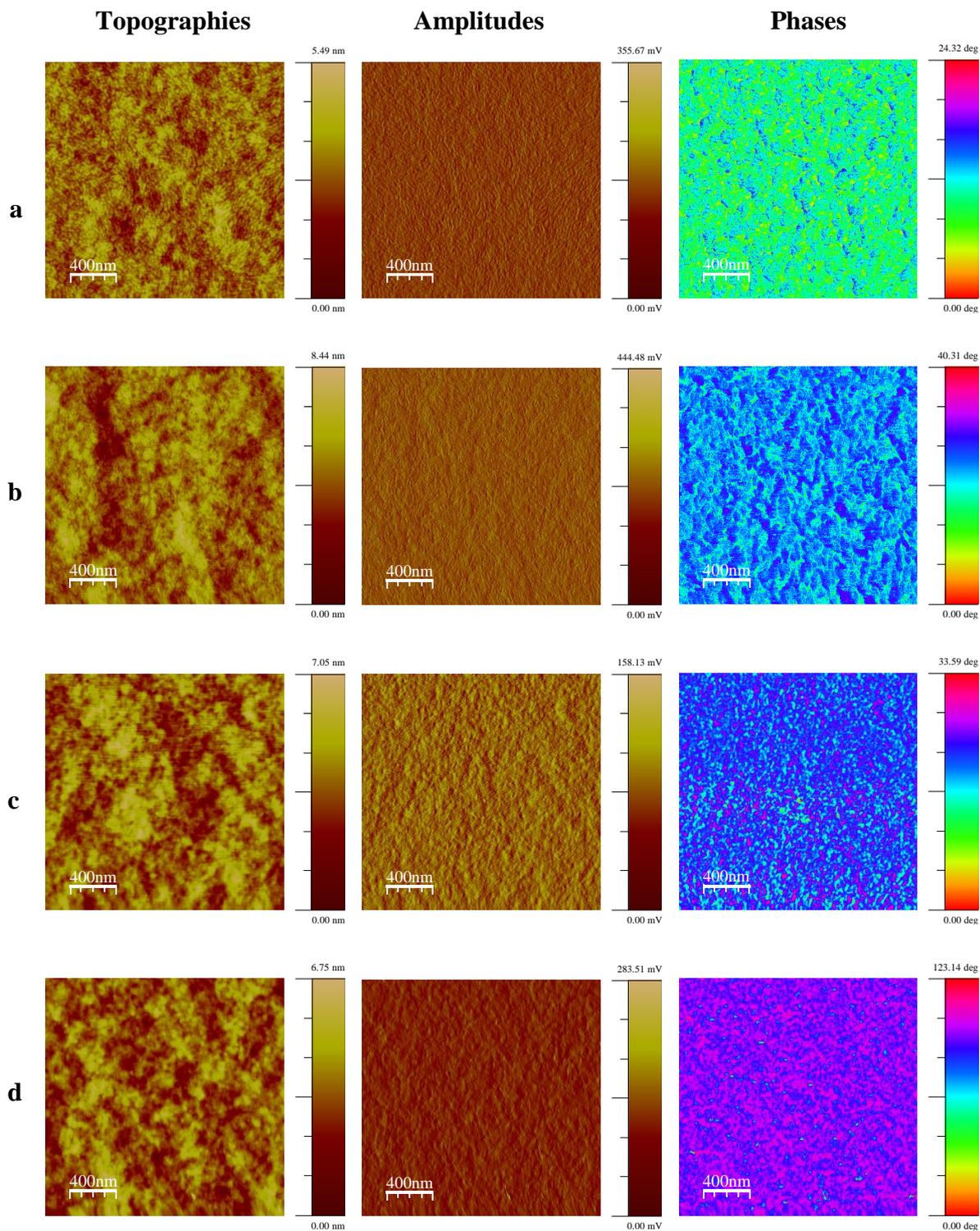


Figure 67 : Images de topographie, de phase, et d'amplitude des couches de P3HT (AL02):PCBM en fonction de la température de recuit : a), b), c) et d) sont respectivement recuits à 50, 110, 130 et 150 ° C.

VI.4.2. Cartographies de courant des mélanges P3HT:PCBM

Afin d'illustrer les corrélations entre les cartographies de courant et les images liées à la morphologie (images de topographie et de déflexion de la pointe enregistrée de façon simultanée aux cartographies de courant), nous présentons dans un premier temps les données associées au film de P3HT:PCBM recuit à 150°C (images de topographie, de déflexion, et de courant de la Figure 68). Les profils correspondants sont donnés à la Figure 69.

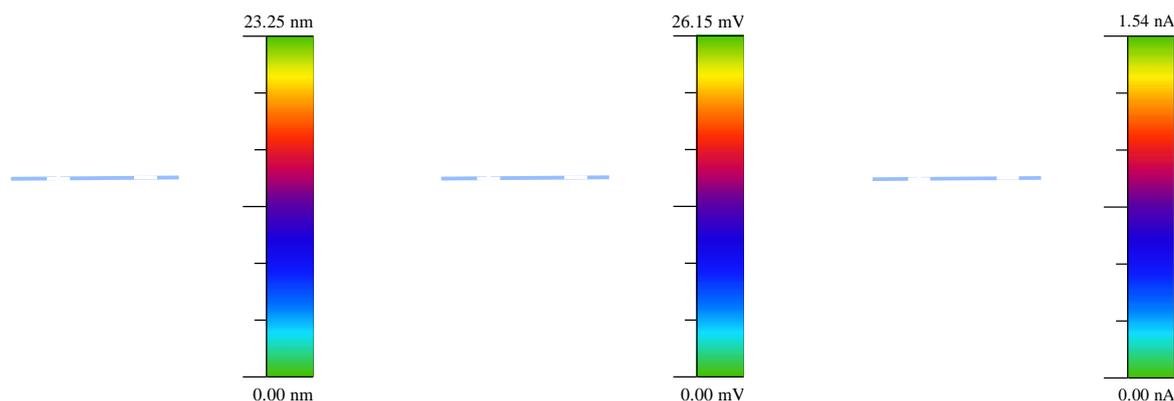


Figure 68 : Topographie (à gauche), déflexion de la pointe (au centre), et courant (à droite) enregistrés à la surface d'une structure ITO/PEDOT:PSS (30nm)/P3HT:PCBM (110 nm) après recuit à 150°C. La polarisation de la pointe est de +2V.

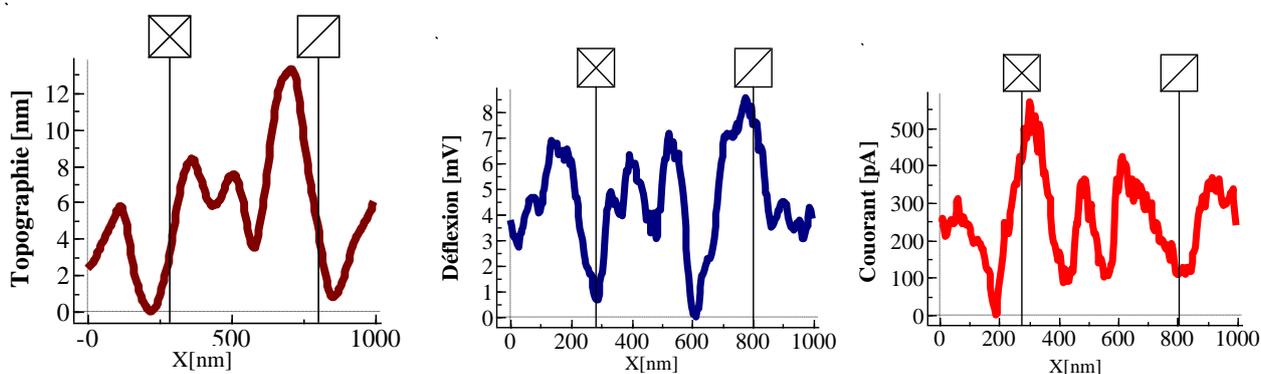


Figure 69 : Profils extraits des images de la Figure 68 (topographie à gauche, déflexion au centre, courant à droite)

Comme nous l'avons déjà introduit dans les sections précédentes, nous constatons une forte corrélation entre la cartographie de courant et l'image de déflexion. Ainsi, les zones de faible courant (en bleu sur la cartographie des courants) correspondent à des endroits où le levier est fortement défléchi (en rouge sur l'image de la déflexion). Ce constat est clair sur les profils

correspondants. Inversement, les zones où le levier n'a pas été défléchi sont celles qui présentent des courants importants.

A partir de cette analyse, nous pouvons déjà penser qu'il existe un lien important entre la déflexion du levier et le courant mesuré. Néanmoins, l'interprétation reste délicate, car il est difficile d'attribuer les zones de faible déflexion à la présence de l'un ou l'autre des constituants (P3HT ou PCBM). Les images de courant peuvent alors présenter certaines spécificités permettant de distinguer l'une ou l'autre phase. En effet, quelle que soit la polarisation, la pointe Pt-Ir injecte des trous dans la couche, et le courant imagé est dans la plupart des cas caractéristique des zones où l'injection et le transport des trous est dominant [128], [155].

Ainsi, les zones de faible déflexion (de forts courants) semblent correspondre aux zones riches en P3HT sur la cartographie de la Figure 68. Cette observation est cohérente avec la littérature [155]. Néanmoins, le travail de sortie de la pointe conductrice couverte d'alliage de platine-iridium (5,6 eV) influence l'efficacité d'injection, et peut moduler les niveaux de courants mesurés d'une polarisation à l'autre, rendant délicates les interprétations.

Afin de contourner cette difficulté, nous proposons d'étudier un ensemble de structures modèles plus simples basées sur des empilements de type bicouche. Les structures bicouches sont en effet de bons candidats pour l'étude des propriétés d'inter-diffusion des constituants du mélange en fonction de la température de recuit, et le suivi de leurs propriétés est généralement plus simple que dans le cas des mélanges à hétérojonction volumique [156], [157].

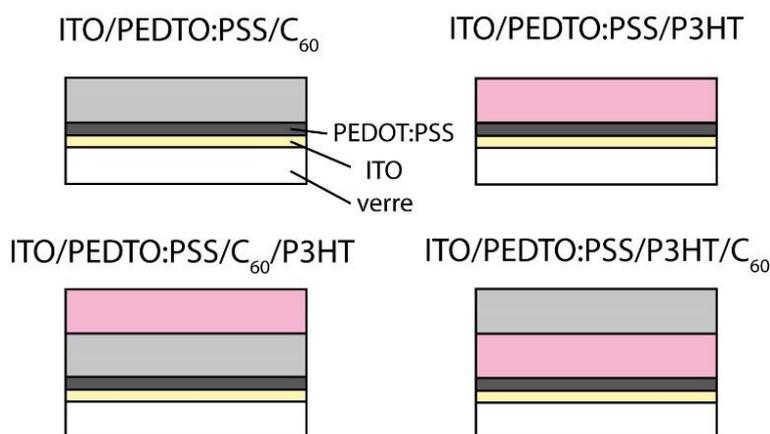


Figure 70 : Structures modèles de type bicouches analysées.

Ces systèmes permettent dans un premier temps d'analyser de façon fine l'influence de la structuration verticale des deux matériaux du mélange, en observant par exemple les niveaux de courants mesurés à la surface du P3HT déposé en surface sur le PCBM, ou inversement. Compte

tenu du caractère peu filmogène du PCBM déposé seul à la tournette, nous nous sommes orientés vers le dépôt par évaporation thermique sous vide de molécules de C₆₀, garantissant de ce fait une structure bicouche bien définie où les épaisseurs sont relativement bien contrôlées. Les structures modèles analysées sont schématiquement présentées à la Figure 70. Les résultats obtenus renseigneront sur les grandes tendances susceptibles de gouverner les couches actives mélanges à base du fullerène soluble PCBM.

VII. Caractérisation des structures bicouches à base de P3HT et de C₆₀

Dans tous les cas présentés ci-dessous, les couches de PEDOT:PSS ont été déposées sur ITO à la tournette et recuite sous azote pour aboutir à une épaisseur de 15 ± 5 nm. Les films de C₆₀ ont été évaporés thermiquement sous vide secondaire pour aboutir à des épaisseurs de 20 ± 5 nm, et les films de P3HT sont déposés à la tournette en conditions ambiantes pour aboutir à des épaisseurs de 20 ± 8 nm. La concentration de P3HT dans le chlorobenzène a été de 30 mg/ml. Les épaisseurs des couches ont été minimisées afin de travailler au plus près des interfaces et de faciliter la mise en évidence des phénomènes d'inter-diffusion entre les différentes couches.

VII.1. Morphologie à grande échelle

Avant d'étudier finement les structures bicouches et leurs propriétés électriques locales, nous présentons dans un premier temps leur morphologie sur une surface plus importante (image de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$) à la Figure 71. Les films ne sont pas recuits dans ce cas. La morphologie des dépôts est fortement conditionnée par la nature du substrat. En effet, le C₆₀ se dépose sous la forme d'amas ou de grains (compte tenu de la faible épaisseur déposée), dont la taille moyenne dépend fortement du substrat de dépôt : des domaines d'une taille dans la direction xy d'environ 100 à 250 nm de diamètre déposés sur PEDOT:PSS contre environ 500 nm sur P3HT. La rugosité est de ce fait très différente dans les deux cas (~ 1.6 nm sur PEDOT:PSS contre environ 23 nm sur P3HT). On note que les couches n'étant pas recuites, les films de P3HT présentent une rugosité relativement élevée. Dans le cas du P3HT, on observe également une morphologie dépendante de la nature du substrat, avec la présence de larges domaines allongés de type « vagues » sur PEDOT:PSS, et une morphologie moins structurées sur C₆₀. Pour ce dernier cas, la présence des grains de C₆₀ sous la couche de P3HT brise de façon relativement attendue la structuration naturelle du polymère lors du

dépôt. La structuration sous forme de vaguelettes micrométriques est quant à elle parfois observée à grande échelle sur les dépôts de matériaux organiques à la tournette, témoignant de conditions non optimisées.

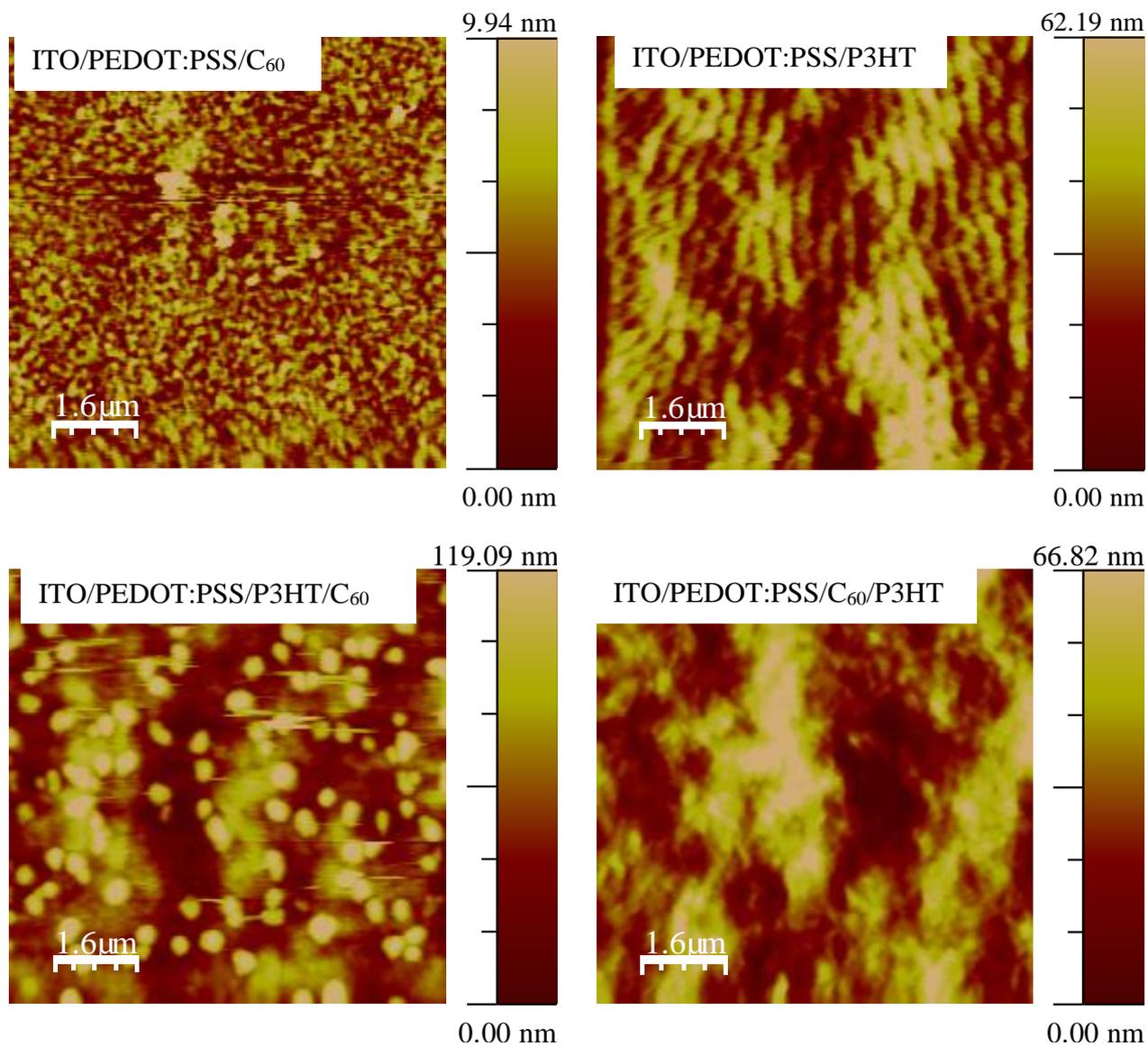


Figure 71 : Topographie des structures bicouches imagées sur des surfaces de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$.

VII.2. Morphologie et propriétés électriques locales

Les quatre systèmes précédents sont maintenant analysés par CAFM sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Les images de topographie, déflexion, et courant, enregistrées simultanément, sont présentées à la Figure 72. Pour ces observations, les couches sont recuites à 150°C pendant 10 min. Le but étant de favoriser le transport des charges dans les couches afin d'optimiser le signal de courant, et permettre des discussions plus aisées. La polarisation de la pointe (de type P2) par rapport au substrat d'ITO est dans ce cas de +3 V. L'influence du recuit est observée de façon assez directe sur la rugosité des couches déposées. Pour le P3HT, une rugosité environ 4 fois plus faible est observée, comparativement à la couche non recuite (3 nm pour la couche recuite à 150°C contre environ 12 nm sans recuit), traduisant une nouvelle fois la relaxation de la morphologie pour des températures de recuit supérieures à 120°C .

De façon générale, nous observons une corrélation directe entre la morphologie (image de déflexion) et la cartographie de courant des couches. L'utilisation de structures modèles présentant une séparation de phase entre le P3HT et le C_{60} très marquée (présence de grains de C_{60} isolés facilement identifiables) permet une interprétation relativement aisée des observations. En effet, quelle que soit la polarisation et avec un revêtement Pt-Ir, la pointe injecte principalement des trous. Le courant mesuré reflète donc les zones où l'injection et le transport des trous est favorable. Les zones riches en P3HT doivent ainsi se caractériser par les niveaux de courant les plus importants. Sur les images de la Figure 72 associées au P3HT déposé seul directement sur le PEDOT: PSS, on constate des niveaux de courant en moyenne assez élevés sur l'ensemble de la surface imagée. Le courant cumulé total est estimé à 47 nA. Il est à comparer à la valeur de 32 nA associée à la couche de P3HT déposée sur l'empilement PEDOT:PSS/ C_{60} . Pour cette dernière, on constate la présence de zones ponctuelles très peu conductrices, réparties de façon homogène à la surface. Ces zones sont compatibles avec la présence d'agrégats de C_{60} sous la couche de P3HT, qui limitent par leur présence le niveau du courant de trous pouvant circuler entre le substrat d'ITO et la pointe.

Topographies

Déflexions

Courants

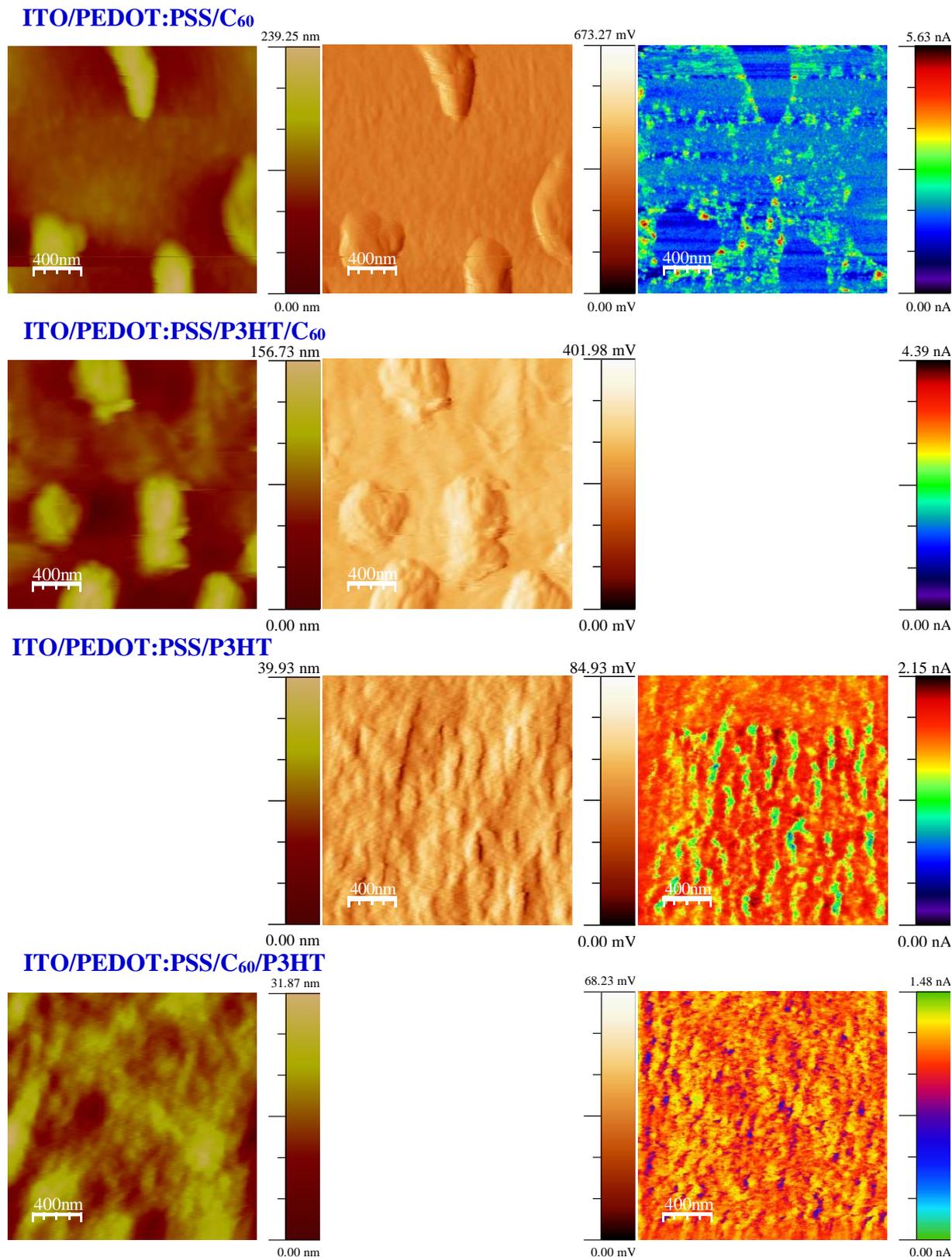


Figure 72 : Images de topographie (à gauche), de déflexion (au centre), et de courant (à droite, polarisation de +3V, dans le noir) des systèmes modèles bicouches à base de P3HT et de C₆₀.

De façon cohérente, les cartographies associées au C_{60} déposé sur PEDOT: PSS ou sur PEDOT:PSS/P3HT montre un comportement similaire. Déposés seuls, les amas de C_{60} apparaissent clairement comme les zones les moins conductrices de l'image. Les zones inter-grains, quant à elles, génèrent un courant de trous important, traduisant la conductivité importante de la couche de PEDOT:PSS utilisée généralement comme couche de transport de trous en dispositif. Le courant cumulé total est estimé à 232 nA, et est bien supérieur à celui mesuré pour la couche de P3HT seule, en cohérence avec la plus faible mobilité du P3HT. Lorsque le C_{60} est déposé sur le P3HT, le contraste entre les zones conductrices et moins conductrices est plus marqué, traduisant le contraste important entre les propriétés électroniques des C_{60} , qui jouent le rôle de molécules accepteurs d'électrons, et du P3HT, qui joue le rôle de matériau donneur au sein des hétérojonctions en volume. Le courant est favorisé lorsque la pointe se trouve au voisinage du P3HT, l'injection des charges étant favorable. Ces observations peuvent être mises en relation directe avec les travaux effectués par Zhang et al.[158] sur l'alignement des niveaux d'énergie et la morphologie aux interfaces entre des semi-conducteurs organiques polymères et moléculaires. En particulier, les auteurs montrent que l'ordre d'empilement des matériaux des structures bicouches déposées sur des substrats d'ITO/PEDOT:PSS a un impact direct sur la configuration énergétique des interfaces, et donc l'efficacité d'injection et de transport des porteurs. Il est reporté que la barrière d'injection des trous pour le C_{60} est considérablement plus grande (1.7 eV) quand celui-ci est déposé sur une couche intermédiaire de P3HT comparé à un dépôt direct sur le PEDOT:PSS (barrière de 1.0 eV dans ce cas). La configuration énergétique du système est représentée à la Figure 73. L'effet observé est attribué en partie à la présence d'un moment dipolaire important formé à l'interface PEDOT:PSS/P3HT, sous la couche de C_{60} .

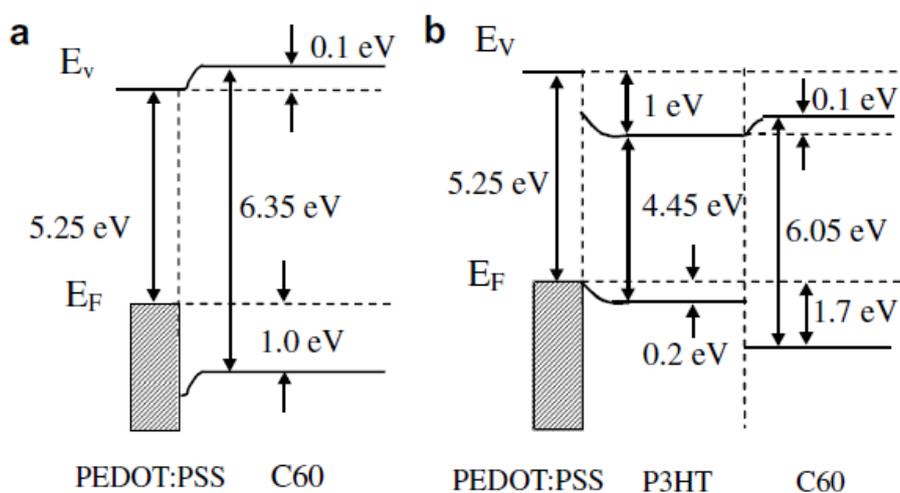


Figure 73 : Représentation schématique de la structure énergétique des interfaces PEDOT:PSS/C₆₀ et PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀ [158]

Ces différentes observations corroborent de façon directe les tendances suggérées à la section précédente sur l'observation des mélanges optimisés. Le courant de trous est favorisé en présence de matériaux de type donneur tel que le P3HT, et les systèmes modèles permettant sans grosse ambiguïté d'assigner les niveaux de courant mesurés à la présence de l'un ou l'autre des matériaux du mélange.

VII.3. Influence du recuit sur les propriétés du système PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀

L'évolution des propriétés locales du système bicouche PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀ en fonction du recuit thermique peut permettre de préciser encore davantage les tendances gouvernant la réorganisation de la morphologie des mélanges interpénétrés à base de PCBM. Pour ce faire, des couches plus épaisses de matériaux ont été utilisées afin de nous rapprocher des conditions en cellules. La Figure 74 présente la structure schématique de l'échantillon analysé dans cette série.

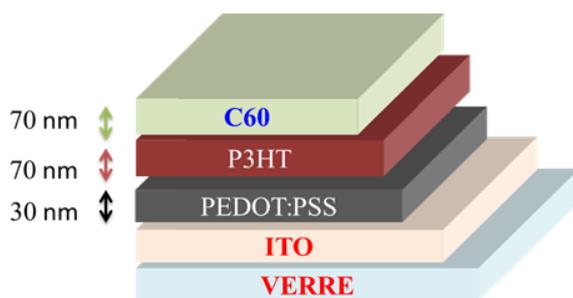


Figure 74 : Structure du dispositif modèle bicouche utilisé pour l'étude de la morphologie en fonction de la température de recuit.

Propriétés morphologiques

Les images de topographie et de déflexion mesurées par AFM en mode contact en fonction de la température de recuit sont données à la Figure 75. A faible température de recuit (80 °C et 120 °C), les images topographiques et de déflexion présentent des caractéristiques assez similaires avec des domaines (grains) d'environ 60 nm de dimension latérale. Les couches semblent régulières. Ces caractéristiques sont comparables à celles de l'échantillon non recuit. Compte tenu des observations précédentes, ces domaines correspondent a priori à du C₆₀, dans la mesure où la couche a été déposée après celle de P3HT. En revanche, pour le recuit à 150 °C, on constate que les grains sont plus larges (80 nm environ) et que la surface semble plus rugueuse.

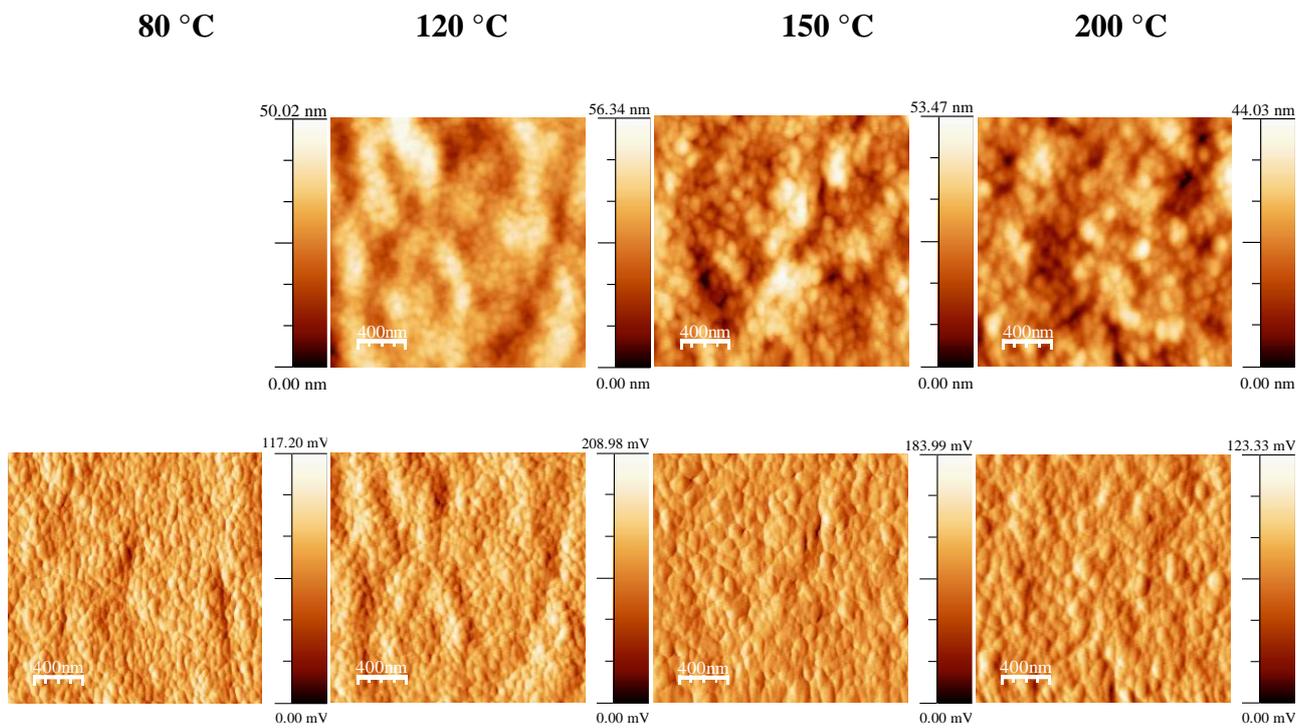


Figure 75 : Images de topographie (en haut) et de déflexion (en bas) obtenues à la surface d'une structure bicouche de type ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C60 pour différentes températures de recuit (de gauche à droite) : 80°C, 120°C, 150°C et 200°C pendant 5 minutes.

Après le recuit à 200°C, la morphologie de la surface a relativement évolué. A certains endroits, les grains ne sont plus visibles, alors qu'à d'autres ils apparaissent clairement. Leur taille a évolué de façon significative, avec des grains pouvant présenter des dimensions jusqu'à 140 nm de diamètre environ. Ces observations sont compatibles avec plusieurs phénomènes généralement observés dans ce type de couche [159]. Dans un premier temps, la température permet la diffusion du C₆₀ qui tend à former des cristallites dont la taille augmente avec la température de recuit. Dans un second temps, on assiste à la diffusion du C₆₀ dans la couche de P3HT sous-jacente, cette inter-diffusion étant généralement observée dans la littérature pour des températures de recuit suffisantes, conduisant à la formation d'une couche supérieure riche de P3HT [133], [160]–[162]. On note que les zones amorphes du polymère sont généralement favorables pour la diffusion du fullerène. Ces éléments sont à corréler aux propriétés électriques locales du paragraphe suivant.

La rugosité des films (Figure 75) est évaluée à 6.0 nm pour l'échantillon non recuit, et à 7.8 nm, 6.3 et 5 nm après recuits à 120 °C, 150 °C, et 200 °C respectivement. Cette évolution accompagne de façon attendue celle de l'amplitude de la déflexion de la pointe, et témoigne d'une réorganisation de la couche au cours du recuit.

Relation morphologie/propriétés électriques locales

La relation entre la morphologie de la couche et ses propriétés électriques locales peut être mise en évidence en comparant les cartographies de déflexion et de courant. La Figure 76 présente ces données pour l'échantillon recuit à 80°C.

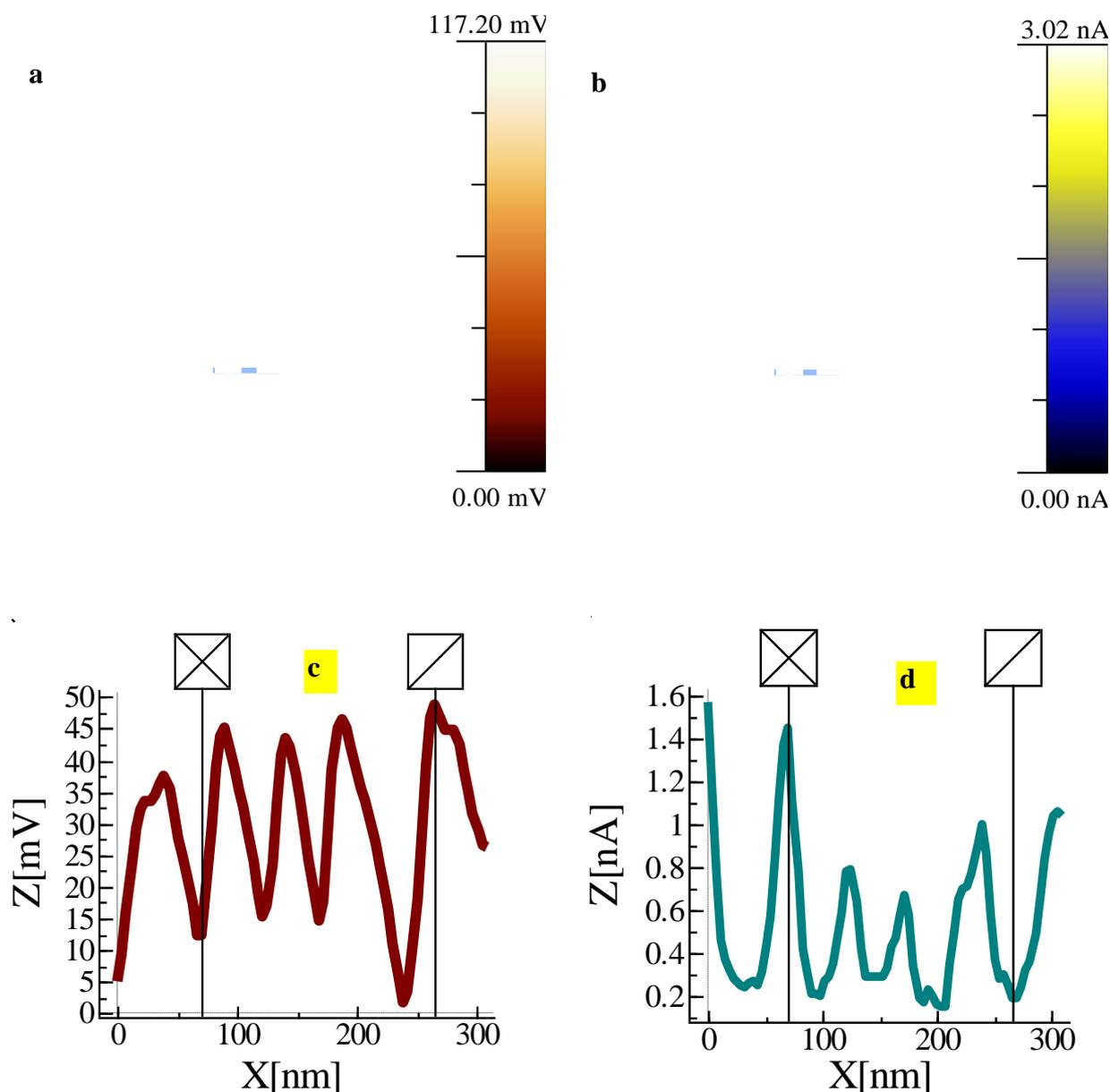


Figure 76 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀ recuite à 80°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.

Il est de toute importance de montrer que la cartographie de courant montre d'une part, une réponse électrique homogène sur l'ensemble de la surface imagée compatible avec la présence majoritaire en surface du C₆₀. D'autre part, les zones de plus fort courant correspondent aux zones

de faible déflexion, donc aux zones les plus profondes par rapport à la surface de l'échantillon. Ces zones correspondent aux joints de grains entourant les domaines de C_{60} . Ce comportement est compatible avec la nature de la pointe, qui favorise l'injection et le transport des trous. Les zones de forts courants correspondent ainsi aux zones inter-grains, où le P3HT est plus proche de la pointe. Cette interprétation est compatible avec les mesures effectuées sur d'autres systèmes à hétérojonctions en volume, qui montrent que la ségrégation verticale de phase influence fortement le niveau de courant mesuré, comme dans le cas de mélanges MDMO-PPV:PCBM [163].

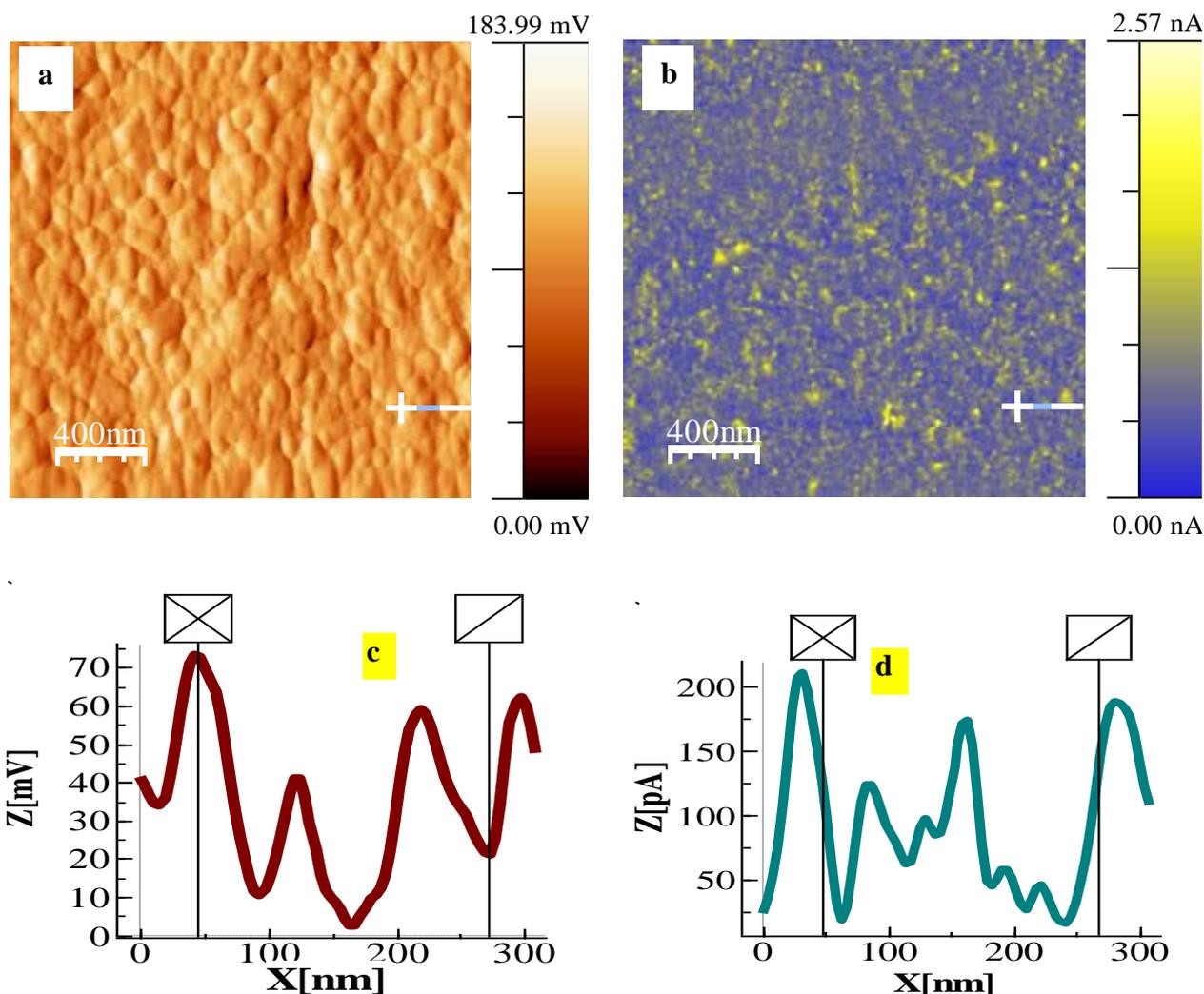


Figure 77 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/ C_{60} recuite à 150°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.

Les images correspondant au recuit à 120°C (non présentées) montrent une morphologie identique (rugosité de l'ordre de 1, 5 nm), associée à des caractéristiques en courant très similaires. Les choses commencent à évoluer de façon significative pour le recuit à 150 °C présenté à la Figure 77.

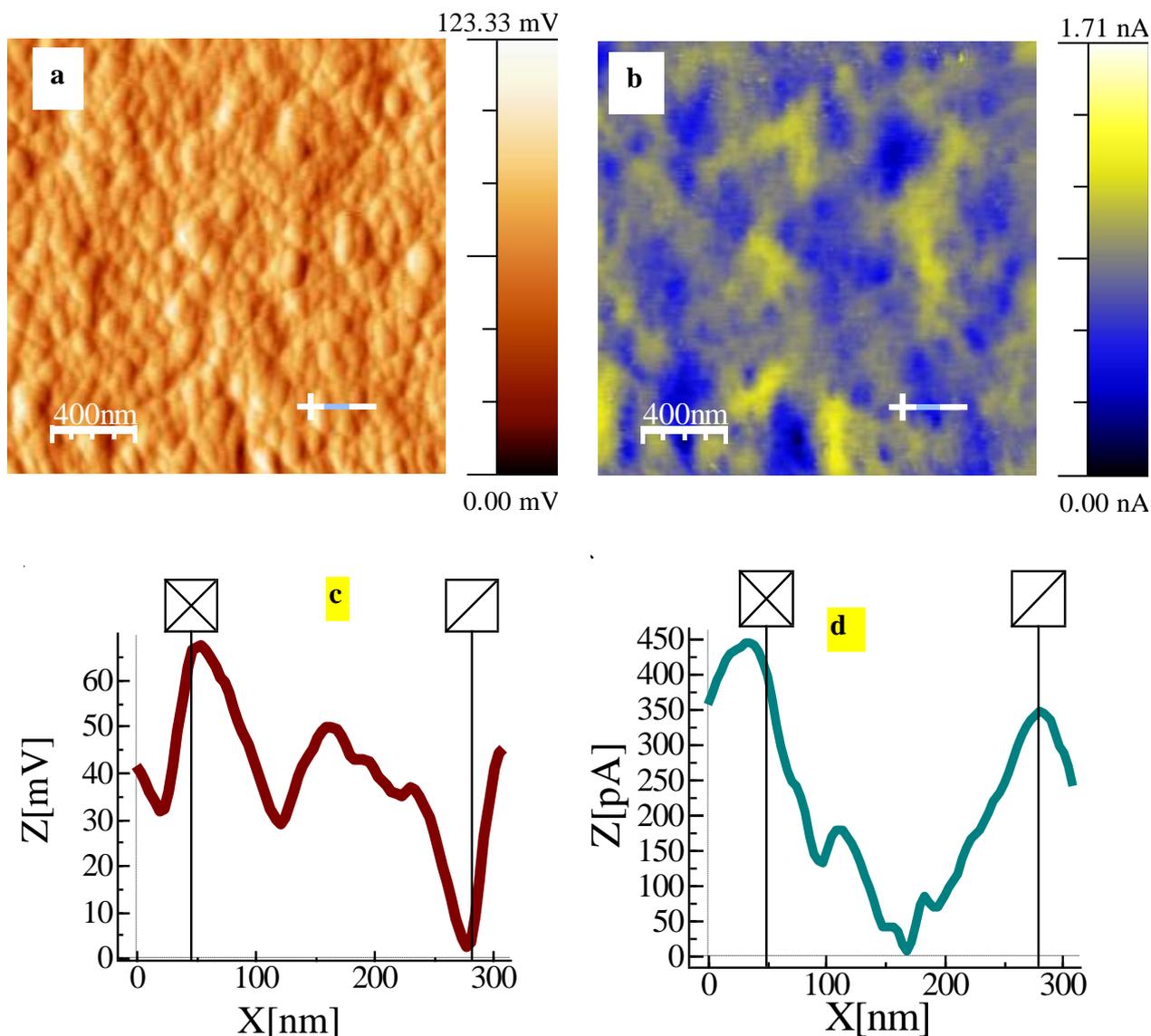


Figure 78 : Images de déflexion (a) et cartographie de courant (b) de la structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/P3HT/C₆₀ recuite à 200°C sous azote (5min). Les profils correspondants sont donnés en (c) et (d). La pointe est polarisée à +3 V par rapport au substrat d'ITO.

On observe que la morphologie n'est plus directement corrélée aux courants mesurés (les zones de fortes déflexion ne correspondent plus directement aux zones de faibles courants, comme le montrent les profils correspondants). En outre, la rugosité de la surface évolue, et il est plus difficile de visualiser les joints de grains comparés au recuit à 80°C (Figure 76). On peut émettre l'hypothèse qu'à partir de cette température, le C₆₀ tend à diffuser dans la couche de P3HT. Cette hypothèse est confortée par les cartographies associées au recuit à 200°C et présentées à la Figure 78. On notera également la décroissance uniforme du niveau du courant collecté en passant de la Figure 76 à la Figure 78, qui semble conforter notre raisonnement, puisque la diffusion du C₆₀ va probablement limiter l'arrangement du P3HT, comme cela est cité dans la bibliographie".

On constate une cartographie de déflexion où les domaines apparaissent plus larges et moins bien délimités, associés à une cartographie de courant fortement modifiée par rapport aux cas précédents. Bien que les niveaux de courant soient réduits, les zones les plus conductrices apparaissent beaucoup plus vastes que pour les recuits à plus faible température. La cartographie de courant présente des similitudes avec celle associée au mélange P3HT:PCBM présentée à la Figure 68. Dans ce cas, l'analyse par CAFM est compatible avec la diffusion du C_{60} au sein de la couche de P3HT, conduisant à une structure non plus bicouche, mais interpénétrée. La surface s'est ainsi enrichie en P3HT, qui correspond aux zones de forte conductivité de la cartographie de courant (en jaune sur la Figure 78), alors que le volume et l'interface avec le PEDOT:PSS se sont enrichis en C_{60} . Parallèlement, les domaines associés au C_{60} voient leur dimension augmenter avec la température de recuit, et la rugosité de la surface, dont la signature est observable sur l'échelle des cartographies d'amplitude de la déflexion est réduite.

Ainsi, les différents éléments mis en évidence par la technique CAFM permettent de comprendre et de corréler la morphologie et les propriétés électriques locales des couches interpénétrées à base de mélanges P3HT:PCBM. Conformément aux observations de la littérature, des phénomènes de diffusion des matériaux donneurs et accepteurs se produisent au cours des phases de recuit des couches actives, traduisant une évolution irréversible de la séparation de phase après le dépôt. Cette évolution est à corréler aux performances photovoltaïques des systèmes étudiés (voir Chapitre II), qui montrent qu'un post-traitement est nécessaire pour l'obtention de rendements de conversion de puissance optimale. Les analyses de champ proche montrent ainsi que le recuit facilite la diffusion du fullerène au sein de la matrice polymère, conduisant à la migration verticale des matériaux, mais aussi à la coalescence des domaines donneurs et accepteurs. Ce grossissement des domaines jusqu'à une taille optimale correspond à une température de recuit optimale. Un lien entre le grossissement de domaines et l'augmentation de la mobilité des porteurs a été établi [164].

Dans ce contexte, la microscopie atomique en mode de détection de courant (mode CAFM) constitue un outil puissant d'analyse. Cette campagne de mesure, pour la première fois réalisée au sein de l'institut XLIM de Limoges, en forte collaboration avec le SPCTS, valide le montage expérimental et l'utilisation du résiscope, et permet d'envisager de multiples études sur les relations existant entre la nano-structuration et les propriétés électriques locales de systèmes hétérogènes variés pour le photovoltaïque organique et hybride.

VIII. Caractérisations en mode pcAFM – résultats préliminaires

Extension naturelle du mode CAFM, le mode CAFM sous illumination ou pcAFM s'est montré particulièrement adapté à la caractérisation des propriétés électriques locales de couches organiques à hétérojonction en volume [127]. Dans ce travail, nous avons donc cherché à coupler le montage expérimental CAFM décrit précédemment à une source lumineuse fibrée présentant des caractéristiques spectrales proches de celles du spectre solaire standard, afin de sonder les composants en conditions réalistes de fonctionnement.

Il est important de noter que ce travail et les résultats associés que nous présentons dans ce chapitre correspondent aux premiers essais du système. Les analyses effectuées présentent un caractère préliminaire très marqué. L'objectif a été principalement de valider le couplage entre l'AFM de la plateforme de microscopie du SPCTS et une source d'illumination. En particulier, ces essais ont été réalisés avant le renouvellement des microscopes AFM du laboratoire et avant l'achat du résiscope. Le montage expérimental de l'époque (2010-2011, microscope de type Pico LE équipé d'un scanner de 10 μm) et sa chaîne de mesure électrique (mode CAFM) n'ont pas pu être calibrés et les signaux électriques mesurés ne permettent pas d'aboutir à une mesure absolue du courant traversant les échantillons. De plus, et en raison du calendrier de réception des nouveaux microscopes AFM et du calendrier de la thèse, nous n'avons pas été en mesure de réaliser des tests sous illumination avec le résiscope.

VIII.1. Montage expérimental

Dans le cadre du projet CELASOL (Programme Interdisciplinaire Energie CNRS), nous avons fait l'acquisition d'une source d'illumination de type APEX basée sur une lampe à vapeur de Xénon de 150W que nous avons couplée à un guide de lumière à cœur liquide présentant une bonne transmission dans le visible et le proche infra-rouge (voir Figure 79). Le spectre d'émission du système a été enregistré à l'aide d'un spectromètre intégré (BTC112E, 16 bits, BWTEK Inc.) couplant un système de dispersion et un détecteur CCD linéaire. Le spectromètre a été préalablement calibré à l'aide d'une source large bande et d'un analyseur de réseau vectoriel de réponse linéaire. La fonction de correction déterminée permet ainsi de tracer la réponse spectrale de la source fibrée (Figure 79).

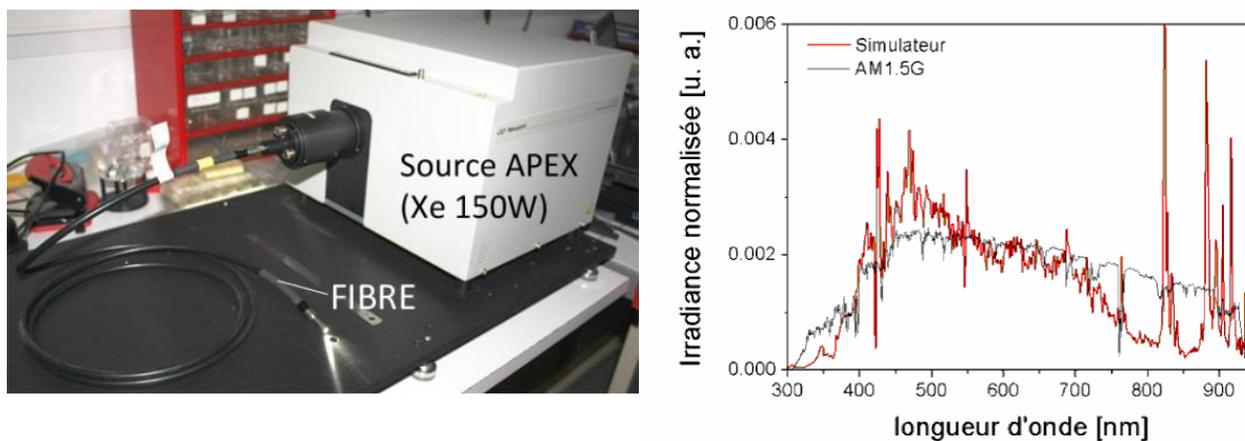


Figure 79 : (à gauche) Photographie du système d’illumination comprenant une source APEX couplée à une fibre optique à cœur liquide. A droite : comparaison des spectres d’émission du système d’illumination fibré (nommé « Simulateur » sur la légende) et du spectre solaire standard AM1.5G. Les spectres sont normalisés à 1 sur la gamme spectrale présentée.

On constate le système d’illumination présente en sortie de fibre des caractéristiques spectrales proches de celles du spectre solaire standard AM1.5G. Le système s’apparente à un simulateur solaire conventionnel, ce qui était attendu compte tenu de l’utilisation d’une lampe au Xénon.

La densité de puissance disponible en sortie de fibre est d’environ 20 mW/cm², soit une illumination de 0.2 *sun*. Le faisceau lumineux, divergent en sortie de fibre, doit ensuite être focalisé pour illuminer les échantillons par le dessous afin de permettre les observations en mode CAFM. L’utilisation d’un système de focalisation adapté doit ainsi permettre l’obtention de densités de puissance conséquente de l’ordre de 1 à plusieurs *sun*s sur un spot lumineux de l’ordre de 1 mm² de diamètre.

Le montage expérimental d’illumination sous AFM est décrit schématiquement à la Figure 80. Un premier travail a consisté à valider le processus d’acquisition des premières cartographies de courant mesurées dans l’obscurité sur ce système initial (non équipé du résiscope). Puis, les premières cartographies de courant sous illumination solaire standard ont pu être mesurées. Ces résultats sont présentés dans la suite de cette section.

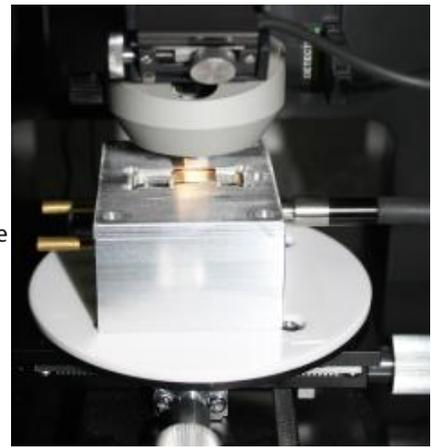
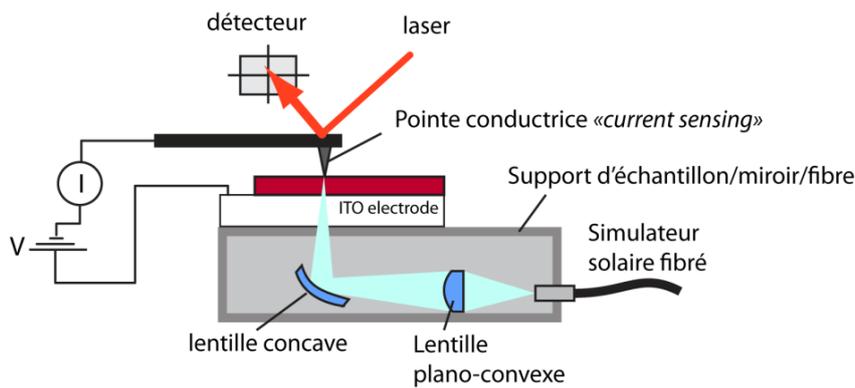


Figure 80 : (Gauche) Principe de la mesure de cartographies de photo-courant par CAFM. (Droite) Photographie du montage réalisé.

VIII.2. Validation du banc de mesure CAFM dans l'obscurité

Le système AFM utilisé pour développer le mode pcAFM, de même que le système CAFM couplé au résiscope présenté précédemment, a dû être optimisé pour permettre l'enregistrement de cartographies fiables et reproductibles (on rappelle que les résultats préliminaires associés au mode pcAFM décrit dans cette section ont été obtenus sur un microscope AFM différent de celui utilisé avec le résiscope pour le mode CAFM décrit dans la partie précédente). Pour ce faire, plusieurs contraintes ont dû être levées concernant le choix de la pointe (platine irridié, raideur 0.35 N.m^{-1} , rayon de courbure de l'ordre de 10 nm), ou encore les paramètres d'approche. Pour cette phase de validation, des couches actives P3HT:PCBM présentant des domaines caractéristiques plus larges ont été réalisées, afin de mettre en évidence de façon plus nette les paramètres sensibles à optimiser. Un rapport massique P3HT:PCBM de 1:1,2 a donc été choisi. Les échantillons sont dans tous les cas déposés sur les substrats ITO/PEDOT:PSS selon le protocole décrit dans les sections précédentes. Les échantillons sont recuits à 120°C pendant 10 min sous azote après le dépôt des couches. La topologie typique de ces couches, obtenue en mode *tapping* classique, est comparée à la Figure 81 à celle de cellules optimisées à l'aide d'un rapport 1:0,8.

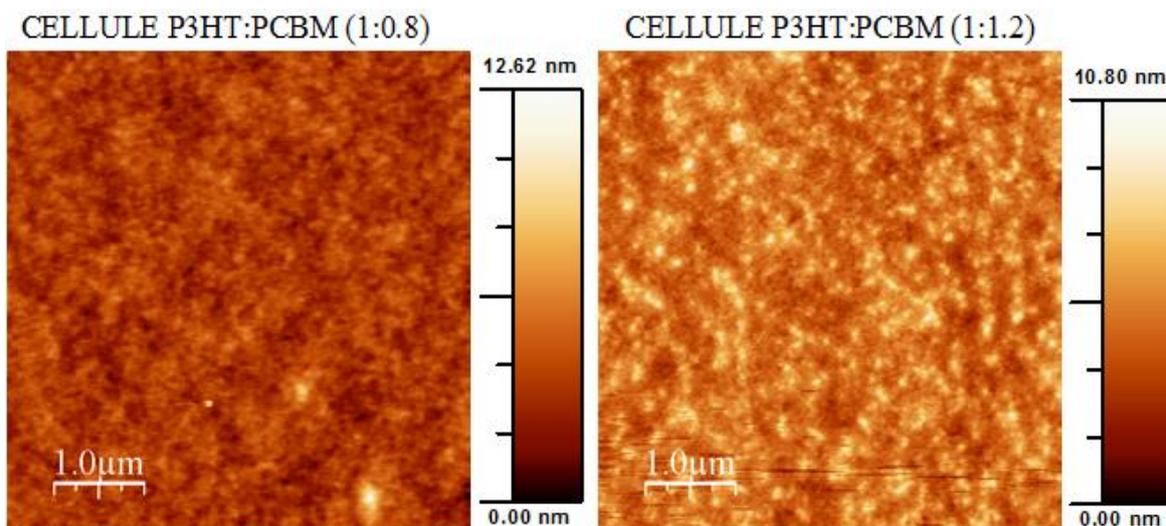


Figure 81 : Topographie mesurées en mode *tapping* de couches actives P3HT:PCBM élaborées avec un rapport P3HT:PCBM de 1:0,8 (à gauche) et de 1:1,2 (à droite).

On observe clairement la présence de domaines étendus lorsque la fraction de PCBM par rapport à celle du P3HT est plus importante. Ces domaines, d'un diamètre moyen estimé à environ 50 nm, correspondent à des domaines riches en PCBM formés au cours du recuit thermique, lors de la relaxation de la morphologie décrite dans la partie précédente.

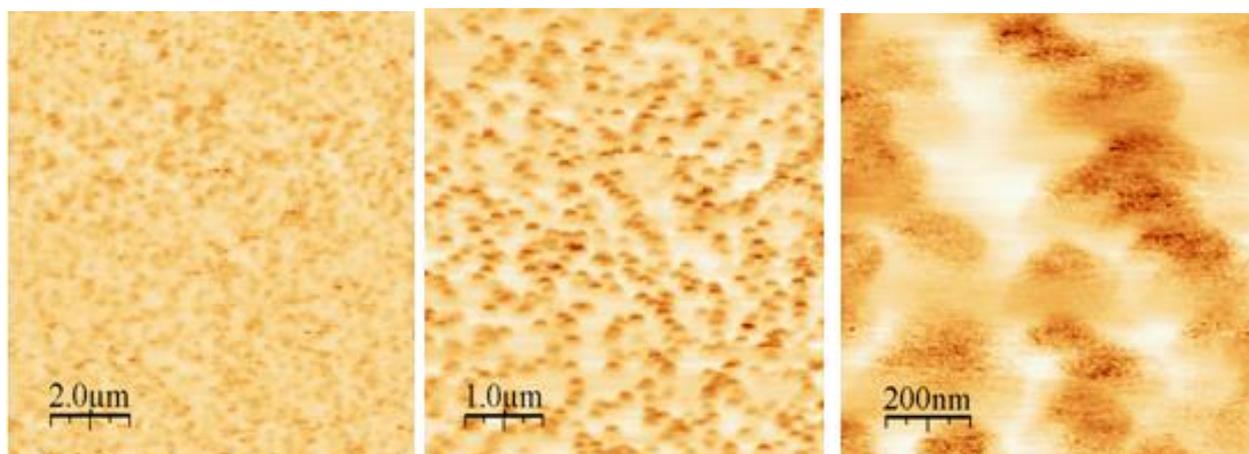


Figure 82 : Cartographies de courant dans le noir de la couche active de P3HT:PCBM (1:1,2) obtenues sous une polarisation de la pointe de +2 V, pour différentes surfaces analysées : (gauche) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, (centre) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (droite) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Les premières cartographies (Figure 82) de courant dans le noir associées aux couches ont ainsi pu être enregistrées en mode CAFM avec cette configuration (microscope AFM sans résiscope).

Les zones claires correspondent aux zones de forts courants, les zones sombres correspondent aux zones plus résistives. On constate la présence de larges domaines moins

conducteurs de 150 à 300 nm de dimension caractéristique. Compte tenu de la polarisation positive de la pointe, ces domaines de faible courant sont logiquement associés aux zones riches en PCBM découlant des processus de diffusion s'opérant au cours du recuit thermique des couches.

Remarque : le système initial n'ayant pas été calibré en courant, il n'est pas envisageable de présenter les valeurs absolues du courant mesuré, mais seulement de comparer de façon qualitative les zones les plus conductrices aux zones les moins conductrices.

Ces premières données ont été consolidées par une campagne de mesures effectuée dans les locaux et sur les instruments du support technique du microscope AFM utilisé (SCIENTEC), sur les mêmes couches, à l'aide d'un système d'acquisition et de mesure calibré (résiscope, voir Figure 83).

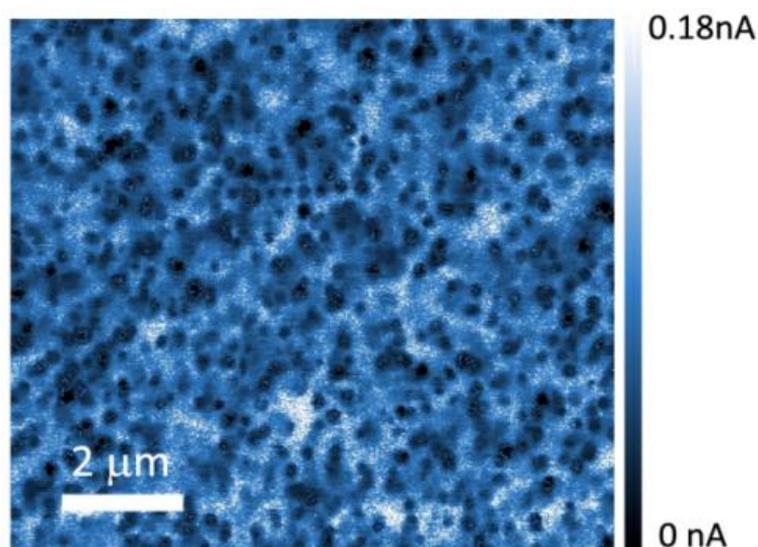


Figure 83 : Cartographie de courant dans le noir en mode CAFM d'une couche de P3HT:PCBM (1:1,2) obtenue sur les équipements du service technique Scientec, sous une polarisation de +2V à l'aide du résiscope.

L'observation d'une cartographie très comparable montrant les mêmes caractéristiques ont permis de valider le montage expérimental en mode CAFM. Dans la suite de ce travail, nous présentons les résultats associés au couplage du microscope avec la source d'illumination fibrée.

VIII.3. Premières cartographies de photo-courant sous illumination

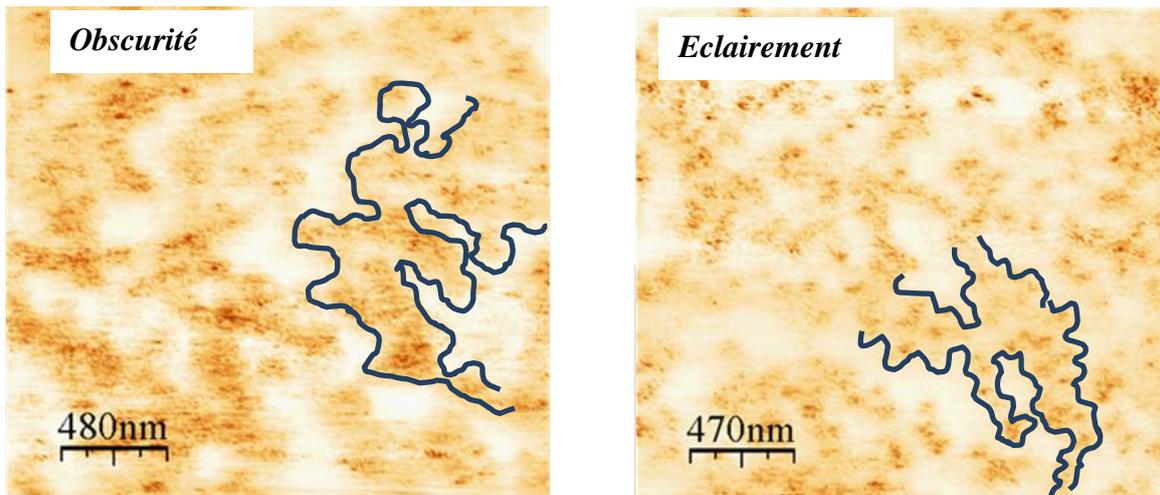


Figure 84 : Cartographies de photo-courants obtenues dans le noir et sous éclairement solaire simulé sur une couche active P3HT:PCBM présentant un rapport massique de 1:1.2 (tension de polarisation de -2V)

Pour obtenir des conditions d'illuminations par le dessous, bien adaptées à l'application visée, un premier système de couplage a été développé, utilisant un système de miroir concave pour la focalisation du faisceau lumineux issu de la fibre optique (voir Figure 80). Les cartographies de courant mesurées dans le noir et sous éclairement sont reportées à la Figure 84.

On constate visuellement une réduction de la surface occupée par les zones les moins conductrices (zones sombres des cartographies). Ces zones voient en effet leur dimension moyenne réduite sous éclairement. En d'autres termes, les zones de fort courant s'étendent sous illumination et pour la polarisation utilisée. Cette observation est généralement observée dans la littérature et peut être corrélée à un gain de photoconductivité de la couche sous illumination, conduisant au transport de porteurs positifs supplémentaires générés suite à la dissociation des excitons formés au sein du P3HT [165].

Une seconde série d'analyses effectuées à l'aide du même montage expérimentale a été menée afin d'illustrer les relations pouvant exister entre la morphologie des couches et la réponse en courant (dans le noir) et en photo-courant (sous illumination) des couches mélanges. La Figure 85 présente les images de topographie et de courant enregistrées pour le même film de P3HT:PCBM (1:1,2) déposé sur ITO/PEDOT:PSS, pour différentes valeurs de polarisation de la pointe. Les couches ont été recuites à 100°C pendant 10 min sous azote.

Important : le signal associé au courant représente en fait une différence de potentiel arbitraire, dans la mesure où la chaîne de détection n'a pas été calibrée dans ce cas.

On constate dans un premier temps qu'il existe peu de corrélation entre les domaines conducteurs et non conducteurs observés sur l'image de courant, par rapport à la topographie des couches. Dans ce cas, bien que le rapport P3HT:PCBM puisse favoriser la diffusion du PCBM en agrégats de taille significative au cours du recuit (si la température est suffisante), la morphologie du mélange n'indique pas de séparation de phase significative. Le mélange présente donc un caractère interpénétré marqué, difficile à mettre en évidence sur les cartographies topologiques effectuées sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Sur les cartographies de courant dans le noir et sous illumination, on constate néanmoins l'existence de domaines faiblement conducteurs répartis de façon assez visible dans une phase plus conductrice. Cette observation reste valable pour les deux polarisations de la pointe utilisées, aussi bien dans le noir que sous éclairage. Cette absence de corrélation entre la topographie et la réponse en courant reste rarement observée de façon aussi nette dans la littérature. Il est probable que la sensibilité du système (sans résiscope) reste faible, et limite la dynamique de mesure, conduisant à des zones soit franchement conductrices, soit franchement résistives.

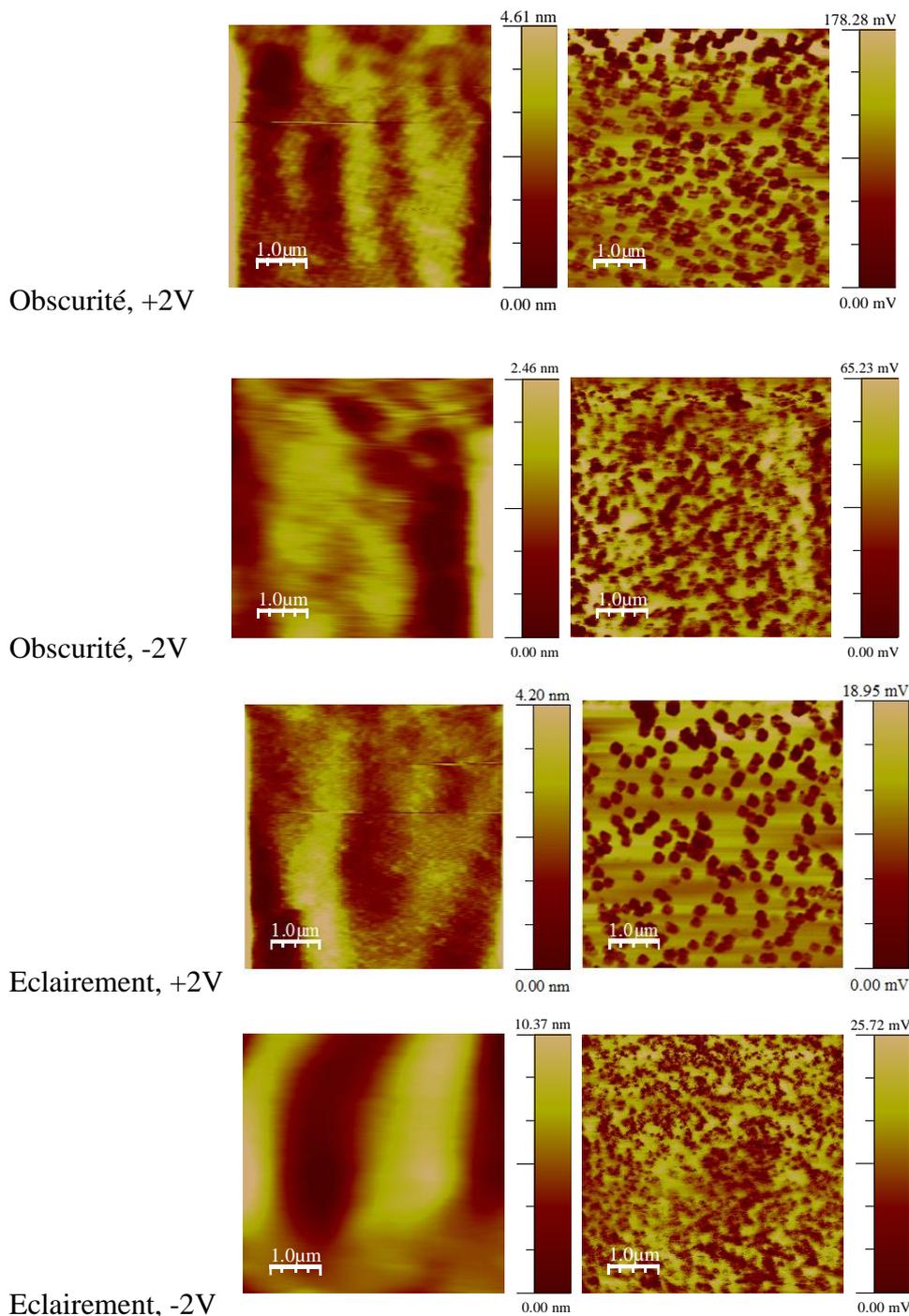


Figure 85 : Images de topographie (à gauche) et du canal de détection en courant (à droite) associées à des structures ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM (1:1,2), dans le noir et sous éclairant et pour différentes tensions de polarisation de la pointe par rapport à l'électrode d'ITO.

De plus, la faible résolution latérale des images présentées rend difficile l'observation de caractéristiques plus locales sur les images de topographie. Les domaines observés sur le canal de détection en courant semblent néanmoins témoigner de la présence de grains plus résistifs que l'on peut associer à des domaines riches en PCBM, comme nous l'avons vu dans les sections précédentes. L'influence de l'éclairant se traduit, aussi bien sous polarisation positive que

négative, par une augmentation de la contribution relative des zones claires, donc des zones associées au courant le plus important en amplitude. Pour la polarisation de +2 V, les zones peu conductrices représentent environ 46 % de la surface totale imagée dans le noir, cette portion étant ramenée à environ 36 % sous éclairage. La même tendance est observée pour la polarisation négative de la pointe (-2 V), mais de façon beaucoup moins marquée (passage de 45 % à 42 % pour la contribution des zones les moins conductrices).

Cette observation est à corréler à la nature du revêtement de la pointe et à son travail de sortie important (5.5 eV). Le système ITO/PEDOT:PSS/couche active/Pointe constitue ainsi une structure plutôt « à trous » (*hole only device*), rendant l'injection, la collecte et le transport des électrons plus défavorables. L'influence de la photoconductivité de la couche active est donc de ce fait logiquement mieux révélée pour une polarisation positive de la pointe.

IX. Conclusion du Chapitre III

En conclusion, ce premier ensemble d'images constituent les premières données enregistrées en AFM photoconducteur (pcAFM) au sein de l'institut XLIM de Limoges, en collaboration avec le laboratoire SPCTS. Néanmoins, malgré les premiers effets mis en évidence, un travail important reste à accomplir pour véritablement pouvoir exploiter de façon fine et avec une bonne résolution, les cartographies de courant sous illumination.

En particulier, le couplage du système d'illumination fibré avec le très récent système AFM/Résiscope est maintenant une priorité pour permettre la détection des courants sur une chaîne calibrée, et avec une sensibilité très importante.

D'autre part, le système de focalisation initialement développé ne permet pas d'illuminer localement l'échantillon de façon à permettre la génération efficace des porteurs. L'intensité lumineuse est trop faible, en raison de la difficulté à focaliser le faisceau de façon convenable sous l'échantillon. Les effets observés, bien que reproductibles, restent donc peu marqués.

Ces travaux doivent permettre à très court terme des études plus fondamentales sur la relation existant entre les propriétés morphologiques et électriques locales des couches actives à hétérojonctions volumiques en conditions réelles de fonctionnement (sous illumination solaire simulée).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

En laboratoire, les performances de cellules OPVs ne cessent de s'améliorer. Mais, la transition vers une production industrielle n'est pas encore garantie, car la production à grande échelle de matériaux organiques ayant les mêmes caractéristiques reste difficile à assurer. Il est donc primordial d'une part, de mettre en place les process donnant la possibilité d'anticiper les paramètres optimisés d'élaboration des OPVs et d'autre part, de mettre en place de nouveaux moyens permettant l'étude de l'évolution morphologique de la couche active, afin d'assurer le développement d'une filière robuste à l'échelle industrielle.

Le travail que nous avons effectué et présenté dans cette thèse est le développement de composants photovoltaïques organiques et l'étude de la morphologie des couches à l'échelle nanométrique.

Nous avons dans un premier temps optimisé le process en étudiant l'influence des paramètres d'élaboration de cellules (la concentration en solution de matériaux, le ratio, la température et la durée de recuit postproduction, et les épaisseurs des différentes couches) sur les paramètres photovoltaïques de cellules P3HT :PCBM à hétérojonction en volume. Ensuite, nous avons étudié la corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques du matériau donneur d'électrons (P3HT) et les paramètres photovoltaïques de cellules. Dans ce cas, nous avons trouvé qu'on a bien une influence et fixé les paramètres optimaux de réalisation, garantissant la reproductibilité des performances de cellules. L'optimisation de ces paramètres nous ont permis d'aboutir à des conclusions suivantes :

- La morphologie de la couche active est belle et bien dépendante des paramètres structuraux du P3HT. Nous avons montré que, pour un même process, les performances des cellules dépendaient de paramètres physico-chimiques du P3HT. Donc, en fonction de ces paramètres, la morphologie va évoluer différemment selon la température et la durée de recuit. Ce qui explique l'inhomogénéité des paramètres PV des différents P3HT commerciaux testés.
- Le rapport massique P3HT : PCBM ne semble pas évoluer significativement pour le domaine de variation des propriétés physico-chimiques des polymères que nous avons étudiés.

- A régiorégularités similaires, le matériau de masse moléculaire faible exige une concentration en solution plus dense qu'un matériau avec une masse moléculaire élevée.
- La masse moléculaire semble avoir de l'influence sur le traitement thermique. Une masse moléculaire élevée, entraîne une diminution de la température de recuit de la couche active.
- L'étude a révélé que l'indice de polydispersité élevé entraîne une baisse signification des performances alors que la régiorégularité élevée est plutôt une caractéristique importante pour un fonctionnement optimal de cellules.
- Nous avons montré que l'association de deux P3HT : de faible et de régiorégularité élevée permettait d'améliorer les paramètres PV de cellules.

Ce qui nous permet de valider dans un premier temps, l'influence des paramètres physico-chimiques de P3HT sur la morphologie, car d'elle, dépend les performances de cellules.

Le process mis en place nous a permis d'obtenir des rendements avoisinant les 4 %, sous l'illumination AM1.5 de 100mW/cm², qui sont à l'état de l'art pour ce système modèle.

Dans une deuxième partie et dont le but est d'étudier la morphologie des couches organiques, nous avons montré qu'en utilisant l'image de la déflexion au lieu de l'image représentant la topographie de surface, cela permettait de corrélérer de manière efficace la morphologie des couches à leur cartographie de courants ou de photo-courants. De cette façon, nous avons pu identifier les différents matériaux, donneur et accepteur d'électrons au sein de la couche active de cellules. De plus, nous avons mis en évidence l'effet de la température sur la morphologie. En effet, l'augmentation de la température engendre un accroissement de domaine au sein de la couche. Cette accroissement de domaines jusqu'à une taille optimale améliore la percolation au sein de la couche ce qui favorise le transfert de charge jusqu'aux électrodes où elles sont collectées pour produire du courant électrique. Nous avons également montré que l'effet du recuit thermique permettait si les épaisseurs sont bien contrôlées, d'obtenir une couche à hétérojonction en volume à partir d'une structure bicouche de type P3HT :C₆₀. Enfin, les images préliminaires de cartographies de courants mesurées sous illumination ont montré une réduction des zones peu conductrices et un changement significatif de la morphologie de la couche. Ce changement de morphologie est également observé sous l'effet de la tension de polarisation entre la pointe conductrice du CAFM et l'électrode d'ITO.

.....

Perspectives

.....

Perspectives

Il est important de constater que l'étude de la morphologie des couches actives reste relativement vaste à cause de l'influence de nombreux paramètres. Une étude exhaustive de ces paramètres semble impossible pour un seul travail de recherche. Ainsi, comme dans tout travail de recherche, nous avons dans cette étude déblayé le terrain en mettant en place des éléments tangibles qui devraient aiguiller les prochains travaux, et faciliter la compréhension et l'analyse des résultats des travaux en cours et à venir.

En perspective, il serait sans doute important de définir un polymère (P3HT) optimal pour aboutir à un process optimal unique. Pour y parvenir, on pourrait envisager d'étudier les paramètres PV de cellules issues de deux séries de P3HT, dont la première constituerait de P3HT qui auraient la même régiorégularité et de masses moléculaires différentes tandis que, la deuxième série comprendrait des P3HT de même masse moléculaire mais de régiorégularité diverse (phrase trop longue, et difficilement compréhensible). Cela permettra de croiser les courbes des paramètres PV en fonction des caractéristiques du P3HT, afin de repérer le meilleur compromis entre la masse moléculaire, la régiorégularité et les paramètres de traitement de cellules. Dans ces conditions, on sera à mesure de cibler directement l'effet de chacun des caractéristiques, pour en déduire les paramètres physico-chimiques optimaux du matériau donneur. De plus, on étudierait de façon précise l'influence de ces mêmes paramètres structuraux du P3HT sur le recuit de cellules, en apportant des éléments sur le choix, soit du recuit à basse température avec certainement de durées de recuit longues soit de recuits flash et à de températures plus élevées.

Ensuite, après la fixation du P3HT optimal, il faudra alors procéder à des études qui relierait directement les paramètres PV de chaque cellule caractérisée à la morphologie de sa couche active. Pour que les études soient strictes, toutes les mesures (J(V) et CAFM) devront être effectuées dans le même lapse de temps et sous atmosphère contrôlée en boîte à gants pour s'affranchir de toutes contaminations et pollutions qui pourraient modifier la structure morphologique à la surface de la couche active. De cette façon, on pourrait envisager d'étudier la morphologie de la couche active avant et après la caractérisation J(V). Ce qui nous permettra de conforter les observations du Paragraphe VIII.3 mettant en évidence l'influence de l'éclairement sur la morphologie.

Notre simulateur solaire fibré doit être optimisé, car l'intensité de lumière issue de ce dernier est très faible (0,2 sun). L'utilisation d'une source laser serait l'idéale dans la mesure où le

faisceau laser peut être facilement guidé et mieux contrôlé pour éviter l'éblouissement du système de détection (photodiodes) du CAFM. Ce qui peut fortement altérer la qualité des images obtenues.

Enfin, le couplage des paramètres PV de cellules et la morphologie des couches actives est une étape cruciale pour le développement industrielle de la filière OPV. Car de ce couplage, il sera possible de cibler au mieux les étapes d'optimisation des mélanges en fonction du polymère utilisé.

J'ai compris qu'en recherche, il n'y a pas de solutions définitives, mais il existe des réponses temporairement adaptées.

Annexe expérimentale

Annexe expérimentale

I. Réalisation des cellules solaires

Les composants que nous avons réalisés tout au long de cette thèse sont basés sur une couche active à hétérojonction volumique à base de P3HT:PCBM. Ces couches sont déposées à la tournette sur des substrats de verre/ITO/PEDOT:PSS, et parfois couvertes d'une électrode métallique d'aluminium déposée par évaporation sous vide. Les détails expérimentaux sont décrits dans cette section. Toutes les étapes d'élaboration des composants sont cruciales, car elles conditionnent généralement, à différents niveaux, la morphologie du mélange finale, et donc les performances.

I.1. Préparation des solutions mères P3HT:PCBM

La première étape concerne le pesage des matériaux avant de les dissoudre de façon séparée avec une quantité appropriée de chlorobenzène (CB) dans des flacons de 4 ml. Les étapes suivantes sont résumées sur la figure ci-dessous :

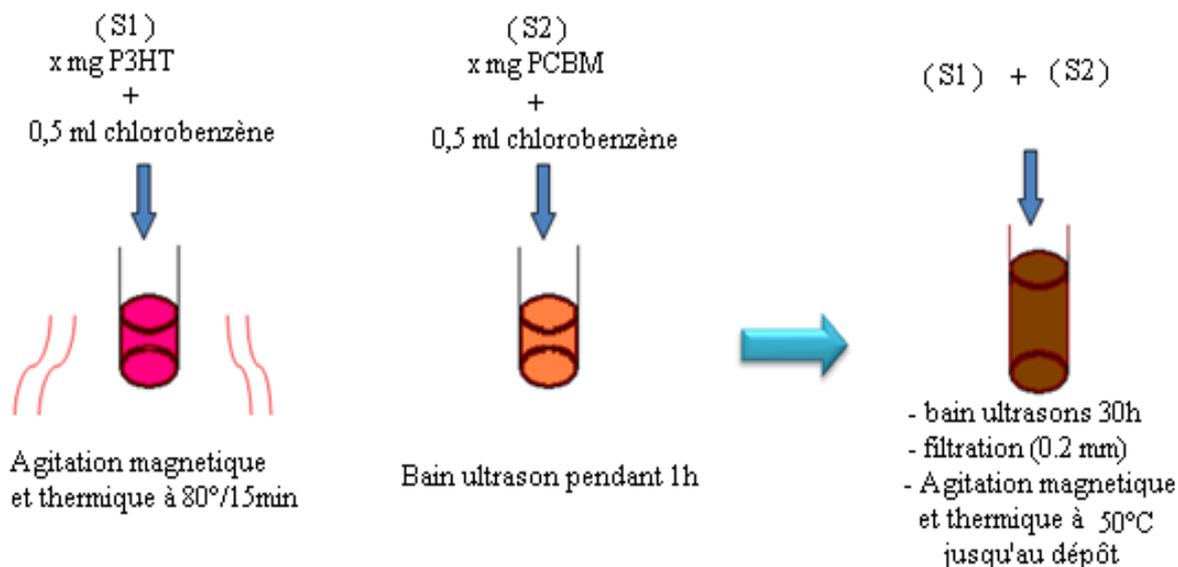


Figure 86 : Préparation des solutions à base de P3HT : PCBM

Le tableau ci-dessous présente un descriptif des différentes concentrations et Ratios utilisés au cours de ce travail.

Concentration de x mg de P3HT pour X ml de Chlorobenzène (CB)	Rapports massiques ou Ratio P3HT : PCBM		
	1 : 0,8	1 : 1	1 : 1,2
60 mg	A	B	C
40 mg	D	E	F
30 mg	G	H	I
20 mg	J	K	L

Tableau 9 : descriptif des différentes concentrations et Ratios

Par exemple, pour une concentration de 40 mg de P3HT dans 1 ml de CB, on prépare :

- une solution mère de P3HT ($40 \times 3 = 120$ mg dans $1 \times 3 = 3$ ml ce qui équivaut à 120 mg de P3HT dans 3 ml de CB) pour les trois ratios (D, E et F).
- De même, une solution mère de PCBM est préparée en dissolvant 120 mg de PCBM dans 3 ml de CB.

Les 10 mg de chaque matériau ajoutés en plus permettent de compenser les pertes résultant du filtrage des solutions (description dans la suite du paragraphe).

Par exemple, pour obtenir les solutions D, E et F, on fait un mélange en fonction du ratio souhaité.

Solutions Ratio	Quantité prélevée de la solution mère de P3HT (ml)	Quantité prélevée de la solution mère de PCBM (ml)
D (1 :0,8)	0,5 ml (= 40 mg de P3HT)	0,4 ml (= 32 mg de PCBM)
E (1 :1)	0,5 ml (= 40 mg de P3HT)	0,5 ml (= 40 mg de PCBM)
F (1 : 1,2)	0,5 ml (= 40 mg de P3HT)	0,6 ml (= 48 mg de PCBM)

Tableau 10 : Exemples de définition de différents ratios

I.2. Gravure et nettoyage du substrat verre/ITO

L'ITO est un semi-conducteur composé d'un mélange de In_2O_3 (90%) et de SnO_2 (10%) dont le gap optique est de l'ordre de 3.7 eV, ce qui le rend semi-transparent. La position du niveau de Fermi de l'ITO est peu uniforme selon les fournisseurs (Visiontek systems Ltd) et les procédés utilisés, mais la valeur communément admise est de 4.8 eV. Il transmet 77 % de la lumière incidente en 300 et 900 nm.

La gravure de l'ITO, rendue nécessaire pour réaliser la géométrie des cellules souhaitées, se fait à l'acide chlorhydrique dilué et préalablement chauffé à 90 °C pendant 10 min, en protégeant l'ITO par du vernis. La géométrie des substrats gravés est donnée sur la Figure 87.

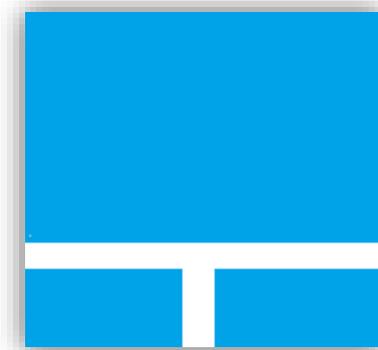


Figure 87 : Schéma d'un substrat verre ITO après la gravure (les zones gravées sont en blanc).

Le nettoyage des substrats d'ITO est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite en assurant un état de surface exempt d'impuretés et un procédé reproductible. Un soin particulier est porté à cette étape, ainsi qu'au stockage des substrats.

La première étape du nettoyage consiste à effectuer un bain sous ultrasons des substrats plongés dans l'acétone. Après rinçage à l'eau désionisée, deux bains supplémentaires à l'éthanol et à l'isopropanol sont réalisés.

Après séchage des substrats à l'azote, ces derniers sont ensuite soumis à un traitement par UV-Ozone afin d'éliminer toutes traces d'impuretés résultantes. Ce traitement induit généralement aussi un abaissement du travail de sortie de l'ITO tout en améliorant la mouillabilité des composés organiques (PEDOT:PSS) déposés par la suite. Le nettoyage UV-ozone intervient toujours juste avant le dépôt des couches organiques.

I.3. Présentation de la technique de dépôt par « spin coating » (à la tournette)

C'est une méthode de dépôt par centrifugation. Le P3HT : PCBM en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet à la solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase s'accompagne de l'évaporation du solvant et de l'éjection de l'excédent de solution dans l'enceinte de l'appareil.

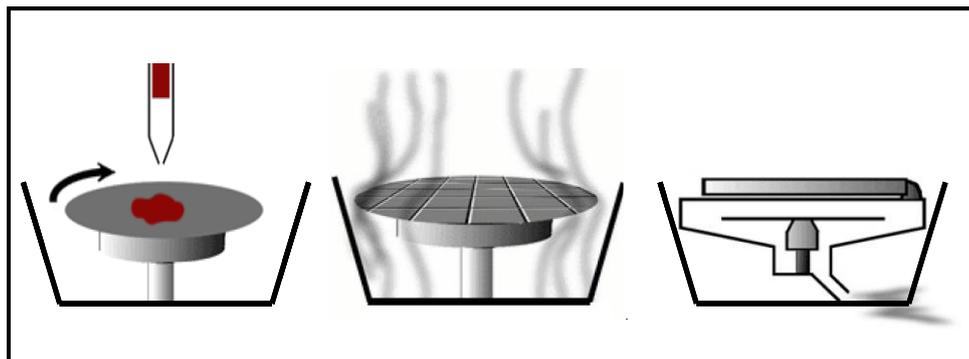


Figure 88 : Schéma de la tournette

L'épaisseur du film organique obtenu dépend de l'accélération, de la vitesse de rotation et de la concentration de la solution de départ, chacun de ces paramètres sera précisé au cas par cas pour chaque échantillon préparé.

I.4. Dépôt de la couche de PEDOT-PSS

Une couche de PEDOT:PSS (poly (éthylènedioxythiophène) : poly (styrene sulfonate, CLEVIOS) est déposée à la tournette sur la plaque d'ITO après l'étape de gravure. Cette couche a un rôle tampon entre la couche active de la cellule et l'ITO tout en favorisant une meilleure collecte des charges (trous). Cette couche diminue la diffusion d'oxygène et d'indium vers la couche active organique et permet d'aplanir l'interface couche active/anode (ITO, présentant une importante rugosité de surface).

Le dépôt de la couche de PEDOT-PSS se fait en 3 étapes :

Filtration avec une seringue et embout de filtration à usage (taille des pores est de 0,45 μm) unique de la solution de PEDOT-PSS afin d'éliminer les particules de PEDOT-PSS agrégées dans la solution mère, avant de la déposer sur la plaque d'ITO gravée et nettoyée.

Dépôt à la tournette de la couche de PEDOT:PSS fraîchement filtrée sur la plaque d'ITO, avec une vitesse de rotation de 8000 tours/min, une accélération de 5000 tours/min/s et un temps de 50 secondes (s) afin d'obtenir une couche de PEDOT-PSS de 30 nm.

Les échantillons recouverts de PEDOT :PSS sont placés aussitôt sur une plaque chauffante dans la boîte à gants, pendant 40 min à 150 °C. Le traitement thermique permet d'éliminer toutes traces de solvants dans le film de PEDOT :PSS.

I.5. Dépôt de la couche active (P3HT : PCBM)

Le dépôt de la couche active s'effectue à la tournette à différentes vitesses de rotation, afin d'aboutir à des épaisseurs comprises entre 75 et 300 nm en fonction de la concentration des solutions.

Nous maintenons l'accélération et la durée de dépôt respectivement à 1000 tours/min/s et 30 s. Seule la vitesse de rotation varie.

I.6. Dépôt par évaporation sous vide de la cathode

L'électrode de cathode en Aluminium est déposée sous vide (10^{-6} mbar) dans la boîte à gants à l'intérieur d'une enceinte... La manipulation est réalisée dans le bâti représenté ci-dessous.



Figure 89 : schéma du bloc de métallisation des cellules

L'aluminium est placé dans un creuset en tungstène. Ce dernier est chauffé par effet Joule en augmentant la valeur du courant (< 4 A) le traversant jusqu'à atteindre la température de fusion du métal.

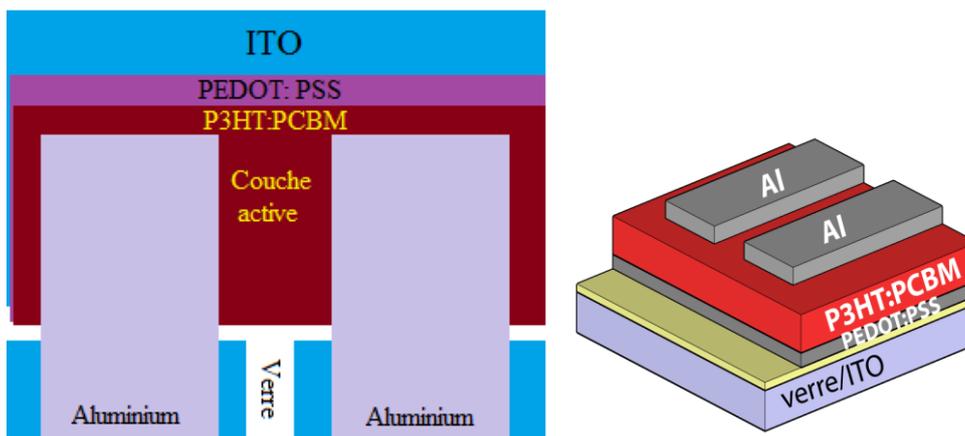


Figure 90 : Structure des cellules photovoltaïques réalisées

Un masque en laiton permet d'obtenir deux surfaces actives de surface $0,18 \text{ cm}^2$ sur le même substrat de $12 \times 12 \text{ mm}$. La surface active se définit par la surface de la couche active prise en sandwich entre l'électrode d'Aluminium et l'ITO.

II. Caractérisations des dépôts

II.1. Mesure de l'épaisseur des couches.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées au moyen d'un profilomètre mécanique DEKTAK XT. Cet appareil balaie de façon mécanique la surface de l'échantillon à l'aide d'une pointe. Les variations de hauteur sont enregistrées par l'appareil. La pointe est soumise à une force d'application constante, qui doit être modérée dans le cas de films organiques, pour éviter la dégradation de la surface au cours d'analyse.

En pratique, une partie du film déposé est retirée en rayant mécaniquement l'échantillon à l'aide d'un outil adapté. On crée ainsi une rayure ayant l'épaisseur du dépôt. Le balayage de la surface de l'échantillon permet d'obtenir le profil de la surface observée et de la rayure, et donc l'épaisseur du film.

Cependant, une dispersion allant jusqu'à 10% sur les épaisseurs est généralement observée, en raison des inhomogénéités d'épaisseur pouvant être induites lors du dépôt à faible vitesse à la tournette principalement.

II.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres dans l'UV-visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. La transmittance notée T , est définie par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I , l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T$$

L'absorbance (A), la transmittance (T) et la réflexion (R) sont reliées par la relation :

$$A + T + R = 1$$

Dans le cadre de notre étude, les spectres d'absorption sont réalisés au moyen d'un spectromètre UV-Visible- proche IR (SAFAS 200 DES) à double faisceau couvrant la gamme de longueurs d'onde de 180 nm à 1010 nm avec une résolution minimale de 1nm. Ils sont effectués en plaçant sur la voie de référence une lame de verre identique à celle sur laquelle a été déposé l'échantillon, lui-même placé sur le faisceau d'analyse. On détermine ainsi la transmission optique ou la densité optique des films.

III. Caractérisations J(V) des cellules :

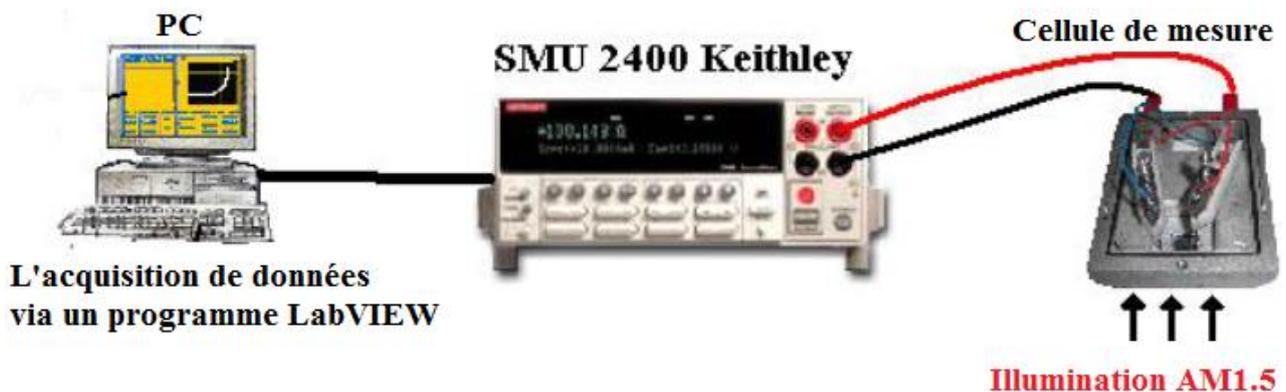


Figure 91 : Banc de caractérisation J(V)

Les cellules sont caractérisées sous éclairage solaire simulé de type AM1.5G avec un simulateur solaire Atlas Solar Constant 575 PV délivrant une densité de puissance de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

La calibration de la puissance du simulateur a été faite avec une cellule de référence Oriel certifiée de réponse spectrale connue, en utilisant les facteurs de correction (*mismatch factors M*) adaptés, permettant de compenser les écarts entre le spectre du simulateur solaire et le spectre solaire standard. Les mesures des caractéristiques $J(V)$ sont obtenues avec une source courant-tension KEITHLEY 2400. Cet appareil est contrôlé par un ordinateur via une application LABVIEW. L'appareil balaye le domaine de tension $[-1,5; +1,5]$ par pas de $0,01V$ et mesure le courant correspondant. Dans un premier temps, nous laissons la cellule plongée dans le noir pour tracer la caractéristique $J(V)$ dans l'obscurité. Ensuite, les cellules sont alors testées sous illumination standard simulée. Toutes ces mesures sont effectuées en boîte à gants sous azote.

IV. Mesure d'IPCE (Incident Photon to efficiency)

La Figure 92 représente le banc de mesure d'IPCE ou l'EQE (pour External Quantum Efficiency).

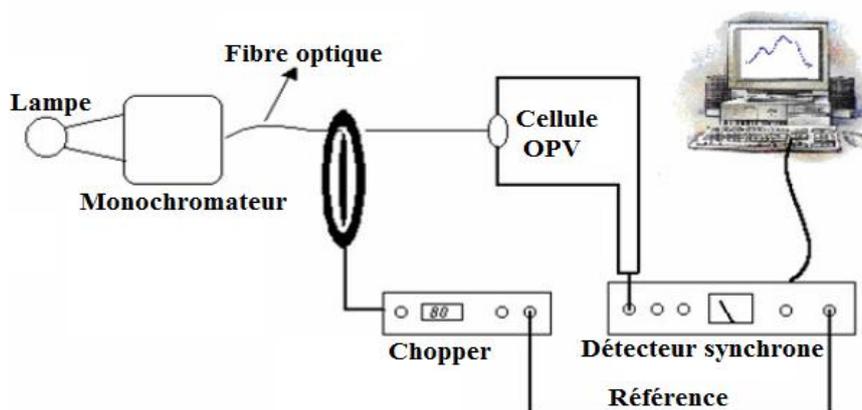


Figure 92 : Schéma de principe du banc de mesure d'IPCE

Ce banc de mesure est composé d'éléments suivants :

- ✓ Une lampe tungstène-halogène de 250 W : source d'excitation lumineuse.
- ✓ Un monochromateur SpectraPro 2150i (ACTION) : pour décomposer la lumière issue de la lampe en un faisceau quasi monochromatique.
- ✓ Un chopper « SR540 Stanford Research System » : pour moduler le signal monochromateur.
- ✓ Un détecteur synchrone « SR530 » : pour détecter le signal de sortie de la cellule.
- ✓ Une photodiode « OSRAM BPW21 » : utilisée comme référence pour enregistrer l'intensité du faisceau lumineux incident.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] B. MULTON, « L'énergie sur la terre : analyse des ressources et de la consommation. La place de l'énergie électrique », Antenne de Bretagne de l'École Normale Supérieure de Cachan.
- [2] W. Smith, « Selenium, its electrical qualities and the effect of light thereon », *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. 6, n° 20, p. 423-441, 1877.
- [3] J.-M. Tarascon, « "Le photovoltaïque : Principes et filières inorganiques, organiques, HYBRIDES" ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2011-03-02-17h00.htm>.
- [4] « 2007/03/22 > BE Allemagne 327 > La troisième génération de cellules photovoltaïques inorganiques ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/41938.htm>.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power », *Journal of Applied Physics*, vol. 25, n° 5, p. 676-677, mai 2004.
- [6] « Thin layer silicon materials on foreign substrates - InESS, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www-iness.c-strasbourg.fr/Thin-layer-silicon-materials-on,531>.
- [7] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 41) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, n° 1, p. 1-11, 2013.
- [8] C. S. Tao, J. Jiang, et M. Tao, « Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n° 12, p. 3176-3180, 2011.
- [9] *Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)*. .
- [10] J.-M. Tarascon, « Le photovoltaïque: principes et filières inorganiques, organiques, hybrides : Cours du 2 mars 2011 ». .
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 43) », *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, n° 1, p. 1-9, 2014.
- [12] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Applied Physics Letters*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, 1986.
- [13] V. Y. Merritt, « Organic Photovoltaic Materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes », *IBM Journal of Research and Development*, vol. 22, n° 4, p. 353-371, 1978.
- [14] T. Umeyama, Y. Watanabe, M. Oodoi, D. Evgenia, T. Shishido, et H. Imahori, « Synthesis of low bandgap polymers based on thienoquinodimethane units and their applications in bulk heterojunction solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 46, p. 24394-24402, 2012.
- [15] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, et G. Li, « Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n° 43, p. 15586-15587, 2009.
- [16] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, et Y. Yang, « A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency », *Nature Communications*, vol. 4, p. 1446, 2013.

- [17] « Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12% ». .
- [18] « Photovoltaïque organique: le solaire organique pas cher et écologique ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.photovoltaïque-organique.com/>.
- [19] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n° 16, p. 578-580, 1977.
- [20] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, et A. G. MacDiarmid, « Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n° 11, p. 5098-5104, 2008.
- [21] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, et A. G. MacDiarmid, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Physical Review Letters*, vol. 39, n° 17, p. 1098-1101, 1977.
- [22] A. MOLITON, *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants*. .
- [23] B. A. Gregg, « Excitonic Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 20, p. 4688-4698, 2003.
- [24] B. A. Gregg, « The Photoconversion Mechanism of Excitonic Solar Cells », *MRS Bulletin*, vol. 30, n° 01, p. 20-22, 2005.
- [25] S. R. Forrest, « The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic », *Nature*, vol. 428, n° 6986, p. 911-918, 2004.
- [26] D. R. Kozub, K. Vakhshouri, S. V. Kesava, C. Wang, A. Hexemer, et E. D. Gomez, « Direct measurements of exciton diffusion length limitations on organic solar cell performance », *Chemical Communications*, vol. 48, n° 47, p. 5859-5861, 2012.
- [27] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, et S. Sariciftci, « Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time », *Chemical Physics Letters*, vol. 340, n° 3-4, p. 232-236, 2001.
- [28] M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, et P. W. M. Blom, « Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 11, p. 2116-2119, 2008.
- [29] M. Oukachmih et P. Destruel, « Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques », Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.
- [30] H. Derbal-Habak, « CELLULES SOLAIRES PHOTOVOLTAÏQUES PLASTIQUES NANOSTRUCTUREES », Université d'Angers, 2009.
- [31] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, et F. Garnier, « Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells », *Thin Solid Films*, vol. 111, n° 2, p. 93-103, 1984.
- [32] F. J. Esselink et G. Hadziioannou, « Transmission electron microscopy study of the indium/P3OT and aluminium/P3OT interfaces (P3OT is poly(3-octylthiophene)) », *Synthetic Metals*, vol. 75, n° 3, p. 209-212, 1995.
- [33] G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg, et C. Svensson, « Rectifying metal/poly(3-hexylthiophene) contacts », *Synthetic Metals*, vol. 41, n° 1-2, p. 499-502, 1991.
- [34] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Applied Physics Letters*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, 1986.
- [35] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene », *Science*, vol. 258, n° 5087, p. 1474-1476, 1992.

- [36] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, et F. Wudl, « Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells », *Applied Physics Letters*, vol. 62, n° 6, p. 585, 1993.
- [37] T. Kietzke, D. A. M. Egbe, H.-H. Hörhold, et D. Neher, « Comparative Study of M3EH-PPV-Based Bilayer Photovoltaic Devices », *Macromolecules*, vol. 39, n° 12, p. 4018-4022, 2006.
- [38] C. Trinh, J. R. Bakke, T. P. Brennan, S. F. Bent, F. Navarro, A. Bartynski, et M. E. Thompson, « Power losses in bilayer inverted small molecule organic solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 23, p. 233903, 2012.
- [39] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, « Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions », *Science*, vol. 270, n° 5243, p. 1789-1791, 1995.
- [40] G. Yu et A. J. Heeger, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », *Journal of Applied Physics*, vol. 78, n° 7, p. 4510-4515, 1995.
- [41] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, et A. B. Holmes, « Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks », *Nature*, vol. 376, n° 6540, p. 498-500, 1995.
- [42] T. Kietzke, H.-H. Hörhold, et D. Neher, « Efficient Polymer Solar Cells Based on M3EH-PPV », *Chemistry of Materials*, vol. 17, n° 26, p. 6532-6537, 2005.
- [43] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, et G. E. Jabbour, « Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing », *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 18, p. 2996-2998, 2001.
- [44] M. Al-Ibrahim, H. K. Roth, et S. Sensfuss, « Efficient large-area polymer solar cells on flexible substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 85, n° 9, p. 1481-1483, 2004.
- [45] Y. He, B. Peng, G. Zhao, Y. Zou, et Y. Li, « Indene Addition of [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester for High-Performance Acceptor in Polymer Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n° 10, p. 4340-4344, 2011.
- [46] S. P. Singh, C. P. Kumar, G. D. Sharma, R. Kurchania, et M. S. Roy, « Synthesis of a Modified PC70BM and Its Application as an Electron Acceptor with Poly(3-hexylthiophene) as an Electron Donor for Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n° 19, p. 4087-4095, 2012.
- [47] L. Chen, P. Wang, et Y. Chen, « High Efficiency of Poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl C61 Butyric Acid Methyl Ester Bulk Heterojunction Solar Cells through Precrystallining of Poly(3-hexylthiophene) Based Layer », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n° 13, p. 5986-5993, 2013.
- [48] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, et J. D. Wuest, « Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System », *Chemical Reviews*, vol. 113, n° 5, p. 3734-3765, 2013.
- [49] D. Demeter, « Nouveaux systèmes conjugués fonctionnels dérivés du thiophène », Thèse, Université d'Angers, 2008.
- [50] I. Kaulachs, I. Muzikante, L. Gerca, G. Shlihta, P. Shipkovs, V. Grehovs, J. Kalnachs, M. Roze, G. Rozite, et A. Ivanova, « Electrodes for GaOHPc:PCBM/P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cell », *Chemical Physics*, vol. 405, p. 46-51, 2012.
- [51] R. Joseph Kline, M. D. McGehee, et M. F. Toney, « Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors », *Nature Materials*, vol. 5, n° 3, p. 222-228, 2006.
- [52] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, et M. Ree, « A strong regioregularity effect in self-organizing

- conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells », *Nature Materials*, vol. 5, n° 3, p. 197-203, 2006.
- [53] C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, et J. M. J. Fréchet, « The Influence of Poly(3-hexylthiophene) Regioregularity on Fullerene-Composite Solar Cell Performance », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 48, p. 16324-16329, 2008.
- [54] S.-Y. Chuang, H.-L. Chen, W.-H. Lee, Y.-C. Huang, W.-F. Su, W.-M. Jen, et C.-W. Chen, « Regioregularity effects in the chain orientation and optical anisotropy of composite polymer/fullerene films for high-efficiency, large-area organic solar cells », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n° 31, p. 5554-5560, 2009.
- [55] 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, et D. M. de Leeuw, « Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers », *Nature*, vol. 401, n° 6754, p. 685-688, 1999.
- [56] M. Muthukumar, C. K. Ober, et E. L. Thomas, « Competing Interactions and Levels of Ordering in Self-Organizing Polymeric Materials », *Science*, vol. 277, n° 5330, p. 1225-1232, 1997.
- [57] C. M. Björström, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, S. Nilsson, M. Svensson, M. R. Andersson, K. O. Magnusson, et E. Moons, « Multilayer formation in spin-coated thin films of low-bandgap polyfluorene:PCBM blends », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, n° 50, p. L529-L534, 2005.
- [58] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyons, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, et J. V. Manca, « P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, n° 14, p. 2150-2158, 2006.
- [59] Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, et S. Seki, « Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics », *Scientific Reports*, vol. 2, 2012.
- [60] H.-H. Kausch, N. Heymans, Christopher John Plummer, et Pierre, *Traité des matériaux - Volume 14 - Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 1999.
- [61] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, et J. Nelson, « Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 18, p. 3510-3515, 2008.
- [62] A. J. Moulé, S. Allard, N. M. Kronenberg, A. Tsami, U. Scherf, et K. Meerholz, « Effect of Polymer Nanoparticle Formation on the Efficiency of Polythiophene Based “Bulk-Heterojunction” Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 33, p. 12583-12589, 2008.
- [63] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, et M. F. Toney, « Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight », *Macromolecules*, vol. 38, n° 8, p. 3312-3319, 2005.
- [64] A. M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F. M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D. D. C. Bradley, et J. Nelson, « The Effect of Poly(3-hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer:Fullerene Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n° 16, p. 2373-2380, 2008.
- [65] C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher, et A. Köhler, « Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 50, n° 6, p. 442-453, 2012.

- [66] S. Joshi, P. Pingel, S. Grigorian, T. Panzner, U. Pietsch, D. Neher, M. Forster, et U. Scherf, « Bimodal Temperature Behavior of Structure and Mobility in High Molecular Weight P3HT Thin Films », *Macromolecules*, vol. 42, n° 13, p. 4651-4660, 2009.
- [67] M. Brinkmann et P. Rannou, « Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification », *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 1, p. 101-108, 2007.
- [68] M. Sommer, S. Huttner, U. Steiner, et M. Thelakkat, « Influence of molecular weight on the solar cell performance of double-crystalline donor-acceptor block copolymers », *Applied Physics Letters*, vol. 95, n° 18, p. 183308-183308-3, 2009.
- [69] A. Dupuis, A. Tournebize, P.-O. Bussière, A. Rivaton, et J.-L. Gardette, « Morphology and photochemical stability of P3HT:PCBM active layers of organic solar cells », *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 56, n° 03, 2011.
- [70] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, et C. J. Brabec, « Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells », *Chemistry of Materials*, vol. 17, n° 8, p. 2175-2180, 2005.
- [71] R. C. Hiorns, R. de Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Khoukh, H. Preud'homme, et C. Dagron-Lartigau, « High Molecular Weights, Polydispersities, and Annealing Temperatures in the Optimization of Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells Based on Poly(3-hexylthiophene) or Poly(3-butylthiophene) », *Advanced Functional Materials*, vol. 16, n° 17, p. 2263-2273, 2006.
- [72] W. Ma, J. Y. Kim, K. Lee, et A. J. Heeger, « Effect of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Morphology and Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, n° 17, p. 1776-1780, 2007.
- [73] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, et L. Hirsch, « Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, n° 12, p. 3408-3418, 2011.
- [74] A. Pivrikas, P. Stadler, H. Neugebauer, et N. S. Sariciftci, « Substituting the postproduction treatment for bulk-heterojunction solar cells using chemical additives », *Organic Electronics*, vol. 9, n° 5, p. 775-782, 2008.
- [75] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, et Y. Yang, « Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n° 12, p. 1783-1789, 2008.
- [76] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, et T. Hjertberg, « Thermal control of near-2010;infrared and visible electroluminescence in alkyl-phenyl substituted polythiophenes », *Applied Physics Letters*, vol. 65, n° 12, p. 1489-1491, 1994.
- [77] F. Padinger, R. s. Rittberger, et N. s. Sariciftci, « Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 13, n° 1, p. 85-88, 2003.
- [78] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, et R. A. J. Janssen, « Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 5, n° 4, p. 579-583, 2005.
- [79] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, et C. J. Brabec, « Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, n° 7, p. 1193-1196, 2005.
- [80] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, et Y. Yang, « High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends », *Nature Materials*, vol. 4, n° 11, p. 864-868, 2005.

- [81] V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, et Y. Yang, « Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells », *Applied Physics Letters*, vol. 88, n° 6, p. 064104, 2006.
- [82] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, et D. Neher, « Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors », *Advanced Functional Materials*, vol. 14, n° 8, p. 757–764, 2004.
- [83] P. Peumans, S. Uchida, et S. R. Forrest, « Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films », *Nature*, vol. 425, n° 6954, p. 158-162, 2003.
- [84] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, et A. J. Heeger, « Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, n° 10, p. 1617–1622, 2005.
- [85] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, et F.-C. Chen, « Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 21, p. 3520–3523, 2007.
- [86] A. Dupuis, « Caractérisation, optimisation et comportement photochimique de couches actives de cellules photovoltaïques organiques à base de poly(3-hexylthiophène) », Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012.
- [87] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, M. Cathelinaud, C. Defranoux, et F. Flory, « Optical modeling of organic solar cells based on CuPc and C60 », *Applied Optics*, vol. 47, n° 13, p. C251 -C256, 2008.
- [88] B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, et A. Moliton, « Organic planar heterojunction solar cell optimisation with ITO obtained by ion beam sputtering », *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 36, n° 03, p. 289-294, 2006.
- [89] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, et C. Defranoux, « Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, n° 5, p. 405-410, 2007.
- [90] S.-H. Lee, J.-H. Kim, T.-H. Shim, et J.-G. Park, « Effect of interface thickness on power conversion efficiency of polymer photovoltaic cells », *Electronic Materials Letters*, vol. 5, n° 1, p. 47-50, 2009.
- [91] B. Friedel, P. E. Keivanidis, T. J. K. Brenner, A. Abrusci, C. R. McNeill, R. H. Friend, et N. C. Greenham, « Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors », *Macromolecules*, vol. 42, n° 17, p. 6741-6747, 2009.
- [92] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, et D. D. C. Bradley, « Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells », *Organic Electronics*, vol. 10, n° 1, p. 205-209, 2009.
- [93] R. RADBEH, « Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones », Thèse, Université de Limoges, 2008.
- [94] A. J. Pearson, T. Wang, R. A. L. Jones, D. G. Lidzey, P. A. Staniec, P. E. Hopkinson, et A. M. Donald, « Rationalizing Phase Transitions with Thermal Annealing Temperatures for P3HT:PCBM Organic Photovoltaic Devices », *Macromolecules*, vol. 45, n° 3, p. 1499-1508, 2012.
- [95] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, et J. R. Durrant, « Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene », *Applied Physics Letters*, vol. 86, n° 6, p. 063502, 2005.
- [96] G. Dennler, M. C. Scharber, et C. J. Brabec, « Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 13, p. 1323–1338, 2009.

- [97] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, et J. Nelson, « Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 18, p. 3510–3515, 2008.
- [98] A. J. Moulé, S. Allard, N. M. Kronenberg, A. Tsami, U. Scherf, et K. Meerholz, « Effect of Polymer Nanoparticle Formation on the Efficiency of Polythiophene Based “Bulk-Heterojunction” Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 33, p. 12583–12589, 2008.
- [99] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L. M. Popescu, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, et L. J. A. Koster, « Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer », *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 1, p. 012107, 2006.
- [100] R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. Di Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, et B. Ratier, « Nanoscale control of the network morphology of high efficiency polymer fullerene solar cells by the use of high material concentration in the liquid phase », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 3, p. 035201, 2010.
- [101] W.-H. Baek, H. Yang, T.-S. Yoon, C. J. Kang, H. H. Lee, et Y.-S. Kim, « Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 8, p. 1263–1267, août 2009.
- [102] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, et A. J. Heeger, « Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, n° 10, p. 1617–1622, 2005.
- [103] M. T. Dang, L. Hirsch, et G. Wantz, « P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research », *Advanced Materials*, vol. 23, n° 31, p. 3597–3602, 2011.
- [104] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, et J. D. Wuest, « Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System », *Chemical Reviews*, vol. 113, n° 5, p. 3734–3765, 2013.
- [105] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, et J. Nelson, « Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions », *Advanced Materials*, vol. 20, n° 18, p. 3510–3515, 2008.
- [106] W. Ma, J. Y. Kim, K. Lee, et A. J. Heeger, « Effect of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Morphology and Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, n° 17, p. 1776–1780, 2007.
- [107] F. P. V. Koch, J. Rivnay, S. Foster, C. Müller, J. M. Downing, E. Buchaca-Domingo, P. Westacott, L. Yu, M. Yuan, M. Baklar, Z. Fei, C. Luscombe, M. A. McLachlan, M. Heeney, G. Rumbles, C. Silva, A. Salleo, J. Nelson, P. Smith, et N. Stingelin, « The impact of molecular weight on microstructure and charge transport in semicrystalline polymer semiconductors—poly(3-hexylthiophene), a model study », *Progress in Polymer Science*, vol. 38, n° 12, p. 1978–1989, 2013.
- [108] G. Binnig et H. Rohrer, « Scanning Tunneling Microscopy », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 30, n° 4, p. 355–369, 1986.
- [109] C. Gerber, G. Binnig, H. Fuchs, O. Marti, et H. Rohrer, « Scanning tunneling microscope combined with a scanning electron microscope », *Review of Scientific Instruments*, vol. 57, n° 2, p. 221–224, 1986.
- [110] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Physical Review Letters*, vol. 56, n° 9, p. 930–933, 1986.

- [111] W. A. Zisman, « A NEW METHOD OF MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES IN METALS », *Review of Scientific Instruments*, vol. 3, n° 7, p. 367-370, 1932.
- [112] R. Mäckel, H. Baumgärtner, et J. Ren, « The scanning Kelvin microscope », *Review of Scientific Instruments*, vol. 64, n° 3, p. 694-699, 1993.
- [113] Y. Martin, D. W. Abraham, et H. K. Wickramasinghe, « High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 52, n° 13, p. 1103-1105, 1988.
- [114] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, et H. K. Wickramasinghe, « Kelvin probe force microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 58, n° 25, p. 2921-2923, 1991.
- [115] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle, et H. K. Wickramasinghe, « Surface investigations with a Kelvin probe force microscope », *Ultramicroscopy*, vol. 42-44, Part 1, p. 268-273, 1992.
- [116] H. O. Jacobs, H. F. Knapp, S. Muller, et A. Stemmer, « Surface potential mapping: A qualitative material contrast in SPM », *Ultramicroscopy*, vol. 69, n° 1, p. 39-49, 1997.
- [117] C. H. Lei, A. Das, M. Elliott, et J. E. Macdonald, « Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements », *Nanotechnology*, vol. 15, n° 5, p. 627, 2004.
- [118] J. P. Beale et R. F. W. Pease, « Apparatus for studying ultrasmall contacts », 1992, p. 45-49.
- [119] S. Morita, Y. Sugawara, et Y. Fukano, « Atomic Force Microscope Combined with Scanning Tunneling Microscope [AFM/STM] », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° Part 1, No. 6B, p. 2983-2988, 1993.
- [120] C. Shafai, D. J. Thomson, et M. Simard-Normandin, « Two-dimensional delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy », vol. 12, n° 1, p. 378-382, 1994.
- [121] J. N. Nxumalo, D. T. Shimizu, D. J. Thomson, et M. Simard-Normandin, « High-resolution cross-sectional imaging of MOSFETs by scanning resistance microscopy », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 18, n° 2, p. 71-73, 1997.
- [122] S. A. Landau, N. Junghans, P.-A. Weiss, B. O. Kolbesen, A. Olbrich, G. Schindler, W. Hartner, F. Hintermaier, C. Dehm, et C. Mazure, « Scanning probe microscopy : a tool for the investigation of high-k materials », in *Applied surface science*, vol. 157, p. 387-392.
- [123] A. F. Dégardin, O. Schneegans, F. Houzé, É. Caristan, A. De Luca, P. Chrétien, L. Boyer, et A. J. Kreisler, « Atomic force microscopy with a conducting tip: correlation studies between microstructure and electrical properties of YBaCuO thin films », *Physica C: Superconductivity*, vol. 341-348, Part 3, p. 1965-1968, nov. 2000.
- [124] J. Planès, F. Houzé, P. Chrétien, et O. Schneegans, « Conducting probe atomic force microscopy applied to organic conducting blends », *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 18, p. 2993-2995, 2001.
- [125] O. Douhéret, A. Swinnen, M. Breselge, I. Van Severen, L. Lutsen, D. Vanderzande, et J. Manca, « High resolution electrical characterisation of organic photovoltaic blends », *Microelectronic Engineering*, vol. 84, n° 3, p. 431-436, 2007.
- [126] A. Alexeev et J. Loos, « Conductive atomic force microscopy (C-AFM) analysis of photoactive layers in inert atmosphere », *Organic Electronics*, vol. 9, n° 1, p. 149-154, 2008.
- [127] B. J. Leever, M. F. Durstock, M. D. Irwin, A. W. Hains, T. J. Marks, L. S. C. Pingree, et M. C. Hersam, « Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 1, p. 013302, 2008.
- [128] M. Dante, J. Peet, et T.-Q. Nguyen, « Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 18, p. 7241-7249, 2008.

- [129] C. Groves, O. G. Reid, et D. S. Ginger, « Heterogeneity in Polymer Solar Cells: Local Morphology and Performance in Organic Photovoltaics Studied with Scanning Probe Microscopy », *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, n° 5, p. 612-620, 2010.
- [130] H. Xin, O. G. Reid, G. Ren, F. S. Kim, D. S. Ginger, et S. A. Jenekhe, « Polymer Nanowire/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells: How Nanostructure Determines Photovoltaic Properties », *ACS Nano*, vol. 4, n° 4, p. 1861-1872, 2010.
- [131] X. Yang et J. Loos, « Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control », *Macromolecules*, vol. 40, n° 5, p. 1353-1362, 2007.
- [132] W. C. Tsoi, P. G. Nicholson, J. S. Kim, D. Roy, T. L. Burnett, C. E. Murphy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J.-S. Kim, et F. A. Castro, « Surface and subsurface morphology of operating nanowire:fullerene solar cells revealed by photoconductive-AFM », *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n° 9, p. 3646-3651, 2011.
- [133] A. H. Rice, R. Giridharagopal, S. X. Zheng, F. S. Ohuchi, D. S. Ginger, et C. K. Luscombe, « Controlling Vertical Morphology within the Active Layer of Organic Photovoltaics Using Poly(3-hexylthiophene) Nanowires and Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester », *ACS Nano*, vol. 5, n° 4, p. 3132-3140, 2011.
- [134] D. A. Kamkar, M. Wang, F. Wudl, et T.-Q. Nguyen, « Single Nanowire OPV Properties of a Fullerene-Capped P3HT Dyad Investigated Using Conductive and Photoconductive AFM », *ACS Nano*, vol. 6, n° 2, p. 1149-1157, 2012.
- [135] B. H. Hamadani, N. Gergel-Hackett, P. M. Haney, et N. B. Zhitenev, « Imaging of nanoscale charge transport in bulk heterojunction solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 12, p. 124501, 2011.
- [136] M. Dante, J. Peet, et T.-Q. Nguyen, « Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 18, p. 7241-7249, 2008.
- [137] R. Berger, A. L. Domanski, et S. A. L. Weber, « Electrical characterization of organic solar cell materials based on scanning force microscopy », *European Polymer Journal*, vol. 49, n° 8, p. 1907-1915, 2013.
- [138] F. Houz , R. Meyer, O. Schneegans, et L. Boyer, « Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes », *Applied Physics Letters*, vol. 69, n° 13, p. 1975-1977, 1996.
- [139] « Effets micro-physiques pour la micro-manipulation ». .
- [140] R. H. ARINERO, « Microscopie   force atomique - Mesure du rayon de courbure de la pointe. » 2005.
- [141] C. Mart n, « Measurements of Electrical Conductivity of a Nanometer-Scale Water Meniscus by Atomic Force Microscopy », 2003, vol. 696, p. 572-579.
- [142] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, et K. Yase, « Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 9, p. 5088-5093, 2004.
- [143] R. Palacios, P. Forment n, T. Trifonov, M. Estrada, R. Alcubilla, J. Pallar s, et L. F. Marsal, « Semiconducting P3HT microstructures: fibres and tubes obtained from macroporous silicon template », *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 2, n° 5, p. 206-208, 2008.
- [144] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, et I. A. H mmelgen, « Charge injection and transport in electrochemical films of poly(3-hexylthiophene) », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 4, p. 2035-2040, 2002.
- [145] J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. de Mello, J. C. de Mello, et D. D. C. Bradley, « Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity,

- Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films », *Advanced Functional Materials*, vol. 15, n° 2, p. 290–296, 2005.
- [146] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. a. J. Janssen, J. a. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen, et M. M. de Kok, « Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 9, p. 1196–1200, 2007.
- [147] X.-D. Dang, A. B. Tamayo, J. Seo, C. V. Hoven, B. Walker, et T.-Q. Nguyen, « Nanostructure and Optoelectronic Characterization of Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells by Photoconductive Atomic Force Microscopy », *Advanced Functional Materials*, vol. 20, n° 19, p. 3314–3321, 2010.
- [148] D. Chen, « Organic Photovoltaics Based on P3HT/PCBM: Correlating Efficiency and Morphology », *Dissertations*, 2011.
- [149] Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, L. L. Chua, U. Steiner, et R. H. Friend, « Surface-Directed Spinodal Decomposition in Poly[3-hexylthiophene] and C61-Butyric Acid Methyl Ester Blends », *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, p. 329–336, 2011.
- [150] D. Chen, F. Liu, C. Wang, A. Nakahara, et T. P. Russell, « Bulk Heterojunction Photovoltaic Active Layers via Bilayer Interdiffusion », *Nano Letters*, vol. 11, n° 5, p. 2071–2078, 2011.
- [151] B. A. Collins, J. R. Tumbleston, et H. Ade, « Miscibility, Crystallinity, and Phase Development in P3HT/PCBM Solar Cells: Toward an Enlightened Understanding of Device Morphology and Stability », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, n° 24, p. 3135–3145, 2011.
- [152] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, et B. V. Mele, « Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n° 6, p. 1587–1591, 2009.
- [153] B. C. Thompson et J. M. J. Fréchet, « Polymer–Fullerene Composite Solar Cells », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n° 1, p. 58–77, 2008.
- [154] R. Radbeh, E. Parbaile, J. Bouclé, C. D. Bin, A. Moliton, V. Coudert, F. Rossignol, et B. Ratier, « Nanoscale control of the network morphology of high efficiency polymer fullerene solar cells by the use of high material concentration in the liquid phase », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 3, p. 035201, 2010.
- [155] T. A. Bull, L. S. C. Pingree, S. A. Jenekhe, D. S. Ginger, et C. K. Luscombe, « The Role of Mesoscopic PCBM Crystallites in Solvent Vapor Annealed Copolymer Solar Cells », *ACS Nano*, vol. 3, n° 3, p. 627–636, 2009.
- [156] M. Drees, R. Davis, et J. Heflin, « Thickness dependence, in situ measurements, and morphology of thermally controlled interdiffusion in polymer-C60 photovoltaic devices », *Physical Review B*, vol. 69, n° 16, 2004.
- [157] M. Drees, R. M. Davis, et J. R. Heflin, « Improved morphology of polymer-fullerene photovoltaic devices with thermally induced concentration gradients », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 3, p. 036103, 2005.
- [158] F. J. Zhang, A. Vollmer, J. Zhang, Z. Xu, J. P. Rabe, et N. Koch, « Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductors », *Organic Electronics*, vol. 8, n° 5, p. 606–614, 2007.
- [159] R. Joseph Kline, M. D. McGehee, et M. F. Toney, « Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors », *Nature Materials*, vol. 5, n° 3, p. 222–228, 2006.
- [160] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, et J. Nelson, « Morphology evolution via

- self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends », *Nature Materials*, vol. 7, n° 2, p. 158-164, 2008.
- [161] J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu, et D.-Y. Kim, « Time-Dependent Morphology Evolution by Annealing Processes on Polymer:Fullerene Blend Solar Cells », *Advanced Functional Materials*, vol. 19, n° 6, p. 866-874, 2009.
- [162] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, et M. L. Chabinyc, « Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend », *Advanced Energy Materials*, vol. 1, n° 1, p. 82-89, 2011.
- [163] D. C. Coffey, O. G. Reid, D. B. Rodovsky, G. P. Bartholomew, et D. S. Ginger, « Mapping Local Photocurrents in Polymer/Fullerene Solar Cells with Photoconductive Atomic Force Microscopy », *Nano Letters*, vol. 7, n° 3, p. 738-744, 2007.
- [164] Y. Kim, S. A. Choulis, J. Nelson, D. D. C. Bradley, S. Cook, et J. R. Durrant, « Composition and annealing effects in polythiophene/fullerene solar cells », *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 6, p. 1371-1376, 2005.
- [165] L. S. C. Pingree, O. G. Reid, et D. S. Ginger, « Imaging the Evolution of Nanoscale Photocurrent Collection and Transport Networks during Annealing of Polythiophene/Fullerene Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 9, n° 8, p. 2946-2952, 2009.

Résumé

Dans ce travail, nous comparons les performances de cellules à base d'un mélange P3HT:PCBM élaborées à partir de quatre polymères commerciaux présentant les propriétés physico-chimiques différentes et provenant de différents fournisseurs. Les liens entre les performances, les paramètres d'élaboration et les paramètres physico-chimiques du P3HT ont été établis. La caractérisation des couches, par de techniques avancées, utilisant une extension de la microscopie à champ proche appelée Résiscope, a permis de mettre en relief l'évolution de la morphologie de couches P3HT :PCBM à hétérojonction en volume et des couches à structure bicouche de type P3HT :C₆₀. L'usage de l'image représentant la déflexion levier de la pointe d'AFM a rendu possible le couplage de la morphologie de couches à leurs cartographies de courants ou de photo-courants.

Mots clés : Cellules photovoltaïques organiques, P3HT, PCBM, C₆₀, Microscope à Force Atomiques (AFM, CAFM et pCAFM), Résiscope, Morphologie, hétérojonction en volume, bicouche, Couches actives, Topographie, Séparation de phases, Polymères, fullerènes, Cartographie de courant et de photocourant.

Abstract

In this piece of work, we are comparing the performances of solar cells based on a blend P3HT: PCBM elaborated from four commercial polymers displaying different physicochemical properties and coming from various suppliers. The links between the performances, the parameters of elaboration and the physicochemical parameters of the P3HT were established. The characterization of layers by advanced techniques, by using an extension of the near-field microscopy called Resiscope, allowed to put emphasize on the evolution of the morphology of P3HT: PCBM heterojunction in bulk and layers in bilayers structures of types P3HT: C₆₀. The use of the image representing the deflection lever enabled the coupling of the layers' morphology to their current and photocurrent mappings.

Key words: Organic solar cells, P3HT, PCBM, C₆₀, Atomic Force Microscopy (AFM, CAFM and pCAFM) Resiscope, Morphology, bulk heterojunction, Bilayer, active layers, Topography, Phase separation, Polymers, Fullerenes, Mapping, current and photocurrent.