N° d'ordre : 1345

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

École Doctorale Mathématiques,
Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Electronique, Opto-électronique
Spécialité : Polymères semiconducteurs

par

Véronique GERNIGON

Utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires organiques : morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque

Soutenue publiquement le 4 janvier 2012

Membres du jury

Directeur de thèse :	M. Thomas HEISER, Professeur, Université de Strasbourg (France)
Co-Directeur de thèse :	M. Georges HADZIIOANNOU, Professeur, Université de Bordeaux 1 (France)
Rapporteur externe :	Mme Sabine LUDWIGS, Professeur, Université de Stuttgart (Allemagne)
Rapporteur externe :	Mme Christine VIDELOT-ACKERMANN, Docteur, Université de la Méditerranée (France)
Examinateur :	Mme Laurence VIGNAU, Docteur, Université de Bordeaux 1 (France)

Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes — UMR 7163
Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies — EAc 4379

« C’est une erreur de croire qu’on peut résoudre n’importe quel problème majeur rien qu’avec des pommes de terres. »

D. Adams, La vie, l’Univers et le Reste H2G2 III

Remerciements

Je souhaite remercier ici celles et ceux qui ont contribués à la réalisation de ce travail de thèse ainsi que les personnes qui ont partagé cette aventure avec moi.

Pour commencer, je tiens à remercier le Professeur Daniel Mathiot de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et plus particulièrement de m'avoir permis d'enseigner la physique des semiconducteurs. Lors de ces trois ans, le LIPHT fut comme ma seconde maison et ceci je le dois aux Professeurs Luc Averous et Guy Schlatter qui m'ont permis d'y occuper un bureau pendant tout ce temps.

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs Thomas Heiser et Georges Hadziioannou pour avoir assuré la direction de cette thèse.

L'une des principales difficultés rencontrées lors de ce travail a été l'encadrement à distance. Le Professeur Georges Hadziioannou a su faire fi de cette difficulté en maintenant une communication régulière ainsi qu'en m'invitant à Bordeaux. Votre confiance et l'intérêt que vous avez porté à ce travail ainsi que votre apport scientifique m'ont été précieux et m'ont encouragés durant ces trois années.

Je tiens ensuite à remercier le Professeur Thomas Heiser pour m'avoir donné l'opportunité de retourner vers mes premiers amours ainsi que pour son encadrement quotidien. Grâce à vous, j'ai pu aborder de nouvelles techniques de caractérisation que je ne connaissais que de nom ; je pense notamment à l'AFM qui aura été l'un de mes « joujoux » préférés pendant cette thèse. Je tiens aussi à vous remercier de m'avoir permis de travailler sur des sujets éloignés de ce projet via différentes collaborations.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de mon jury et plus particulièrement au Docteur Laurence Vignau qui m'a fait l'honneur de le présider. Je remercie également le Docteur Christine Videlot-Ackermann et le Professeur Sabine Ludwigs pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Pour leur patience et leur investissement, je tiens à remercier chaleureusement mes encadrants du quotidien, les Docteurs Patrick Lévêque et Nicolas Leclerc. Merci à toi Patrick pour tous les conseils prodigués ainsi que pour ton optimisme légendaire en toutes circonstances ! Un grand merci à toi aussi Nico pour ta motivation et ton implication qui m'aura été plus que précieuse lors de la rédaction. Enfin merci à vous deux pour m'avoir soutenue pendant ces trois années.

Je souhaite également remercier les chimistes sans qui je n'aurai pas eu les matériaux nécessaires à ce travail. Le Docteur Fanny Richard et Sébastien Mougnier qui ont synthétisé les copolymères à blocs lors de leur thèse ainsi que Docteur Cyril Brochon. Merci Cyril d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions alors même que tu étais à l'autre bout du pays.

Je tiens aussi à remercier les différentes personnes qui ont collaboré à ce travail. Je commencerai par le Docteur Jean-Nicolas Audinot de l'Institut Gabriel Lippmann du Luxembourg pour la réalisation des analyses SIMS. Le Professeur Dimitri Ivanov et Denis Anokhin de l'Institut de chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse ainsi que Christoph Braun d'Institut de la Chimie des Polymères de l'Université de Stuttgart pour leurs contributions dans l'étude structurale des films minces. Je tiens enfin à remercier les Docteurs Solenn Berson et Rémi de Bettignies de l'Institut National de l'Energie Solaire pour m'avoir accueillie et permis de réaliser des dispositifs inverses.

De manière générale, je souhaite remercier toutes les personnes que j'ai eu plaisir à côtoyer pendant ses années. Je pense notamment à Caroline Eckert, Jérémy Bartringer, Stéphane Roques, Frédéric Antoni, Stéphane Mery et Benoit Heinrich…. Merci du fond du cœur à l'incontournable Marina Urban qui a été mon professeur d'alsacien pendant ces trois ans et qui a eu la gentillesse de m'offrir son aide pour faire la chasse aux fôtes d'orthografe dans ce manuscrit. Merci pour ton amitié. Merci également aux gardiens du hall de technologies Sabine (mon guide en salle blanche) et Thierry qui m'a aidé à transformer son vieux meuble d'atelier bon pour la poubelle en meuble à chaussures. J'avais promis à la dream team du labo une dédicace particulière que voici : merci donc à Christophe M. (dit le sportif), Christophe S. (le beau gosse) et Séb (spécialiste des pompes) pour votre bonne humeur ! Un grand merci à Chhengounette pour m'avoir sortie plus d'une fois une poutre du pied à des moments plus que critiques et à Catherine, notre deuxième maman.

Je remercie du fond du cœur les étudiants et post-doctorants avec qui j'ai passé d'inoubliables moments et qui ont fait du labo une deuxième maison :

Ca n'aura pas changé le monde mais cette thèse n'aurait pas eu le même goût sans mes comparses de bureau. A vous Cheveux, et Laurette et « à toi » Cheval (dernier gardien des cheveux de Cheveux et des animaux morts). Avec vous « il y a toujours la chansonnette qui vous tourne dans la tête un peu comme les chevaux de bois ». Merci à l'équipe de fouines (Julie, Fanny et Eric, …) pour ces randos et ces bonnes petites soirées et à Rony pour nos coups de téléphone jusqu'à pas d'heure juste pour voir si tout va bien.

A Sadiara (le chanteur de l'équipe), Peter (notre « deutsch qualität ») et Youssef (monsieur ZnO) avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler autour des boites à gants. Merci aux filles du LIPHT : Marie, Hale, Inès qui mixe, Murielle, Salma, Elodie pour nos discussions de filles, Alice pour nos sorties culturelles, Paola et Maria-Clara grâce qui je sais désormais préparer des caïpirinhas, Veró et Floriane (les pros de la DSC) pour tous vos conseils. Les garçons du LIPHT : Ben, Jérémie, Ibrahim, Dam et Ikram pour votre zénitude. J'ai une pensée particulière pour Jérôme et Stéphanie. Continuez à animer le labo en taquinant votre monde. Et enfin, je n'oublie pas Flo et Yohann, les seules âmes qui hantaient le labo cet été. Votre soutien et nos pauses senseo auront été une bouffée d'air lors de la rédaction.

… Salut bisame !

La vie est faite de rencontres et certaines d'entre elles auront été importantes et m'auront aidée à atteindre mes objectifs. Pour commencer, je remercie chaleureusement les Docteurs Sandrine Bernardini et Damien Barakel pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir guidée jusque là. J'adresse également un grand merci au Docteur Damien Vadillo pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail (merci d'avoir sacrifié une partie de tes vacances à corriger ma syntaxe anglaise).

Lors de ces trois ans, j'ai eu le bonheur de découvrir la chaleur alsacienne grâce à la grande famille ovésienne. Avec vous j'ai découvert des amis et j'aurai vécu de véritables aventures. Merci à tous et à toutes pour tous ces bons moments !

Les dernières lignes sont réservées aux personnes les plus importantes, ma famille. Tout d'abord, merci à mes grands-parents pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon parcours. A mes parents et mes sœurs pour m'avoir soutenu et pour m'avoir encouragé depuis toujours. Pour assurer le moral des troupes nous avons largement contribué à enrichir nos opérateurs téléphoniques respectifs… pour cet acte altruiste, je dois notamment remercier du fond du cœur Marie et maman ! Enfin si comme Obélix, je suis tombée dedans quand j'étais petite, je dois en remercier papa.

Pour conclure, je dédie cette thèse à Rémi qui a supporté ce projet tout en me supportant. Que ce soit dans la gestion du quotidien ou la gestion plus technique de l'informatique tu as été le travailleur de l'ombre sur lequel je me suis aveuglément reposée. Pour ces raisons cette thèse est aussi la tienne.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS.....15

INTRODUCTION GENERALE.....21

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 25

Partie 1.1 : Introduction au photovoltaïque organique

1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.....28

1.1. L'effet photovoltaïque.....28

1.1.1. Absorption de la lumière et génération des excitons 29

1.1.2. Diffusion et dissociation des excitons.....29

1.1.3. Transport des charges et collecte 30

1.2. Caractéristiques électriques.....30

1.3. Les structures de la couche active 32

1.3.1. L'hétérojonction bicouche 33

1.3.2. Le réseau interpénétré.....33

2. Les matériaux constitutifs de la couche active 34

2.1. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) 34

2.2. Le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C61 (PCBM) 36

3. Morphologies des mélanges P3HT:PCBM.....37

3.1. Diagramme de phase du mélange binaire P3HT:PCBM 37

3.2. Diffusion et cristallisation au sein des films P3HT:PCBM 39

4. Influence de la structure moléculaire sur la morphologie 41

4.1. Influence de la masse molaire et de la régiorégularité du P3HT 41

4.2. Influence de la longueur des chaînes latérales 43

5. Influence de la mise en œuvre sur la morphologie du mélange P3HT:PCBM.....44

5.1. Importance du solvant.....44

5.2. Influence de l'épaisseur des films 46

5.3. Influence du substrat.....47

6. Traitements post-élaboration 49

6.1. Recuit thermique post-élaboration 49

6.2. Recuit par vapeur de solvant 53

7. Nanofibres de P3HT 54

8. Ajout d'un compatibilisant pour contrôler la morphologie des films P3HT:PCB 55

9. Ingénierie moléculaire 57

9.1. P3HT « branché » 57

9.2. Fonctionnalisation 58

10. Conclusion.....59

Partie 1.2 : Introduction à l'auto-assemblage des copolymères à blocs et leurs utilisations dans le photovoltaïque

1. L'auto-assemblage des copolymères à blocs à l'état solide.....62

1.1. Les copolymères à blocs flexible-flexible 62

1.2. Les copolymères à blocs rigide-flexible.....63

2. Les copolymères à blocs en tant que couche active 64

2.1. Copolymères munis d'un bloc rigide de PPV 65

2.2. Copolymères munis d'un bloc rigide de P3HT.....67

2.2.1. Utilisation du C_{60} ou du PCBM comme accepteur d'électrons 67

2.2.2. Utilisation du pérylène bisimide (BPI) comme accepteur d'électrons.....70

3. Les copolymères à blocs en tant que compatibilisant des mélanges P3HT/PCBM 71

4. Conclusion et motivations de la thèse.....73

II. PARTIE EXPERIMENTALE.....87

Partie 2.1 : Description des copolymères à blocs

1. Les copolymères à blocs avec C_{60} greffés.....90

2. Les copolymères à blocs non greffés par du C_{60} 91

Partie 2.2 : Etude des copolymères à blocs comme agents compatibilisants des mélanges P3HT:PCBM

1. Préparation des mélanges ternaires 94

2. L'additif P3HT-*b*-P(BA-stat-C_{60}MS).....94

2.1. Caractérisations photovoltaïques en fonction du ratio massique P3HT:PCBM.....95

2.2. Organisation de l'hétérojonction volumique.....97

2.3. Vieillissement des cellules solaires 100

3. L'additif P3HT-b-P4VP 104

3.1. Etude préliminaire : cellules standards avec le compatibilisant P3HT-*b*-P4VP 106

3.2. Etude des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP en cellules inverses 108

3.3. Stabilité des mélanges ternaires 111

4. Conclusion 115

Partie 2.3 : Etude des copolymères à blocs comme matériaux majoritaires des couches organiques photovoltaïques

1. Morphologie des copolymères P3HT-*b*-PBA en film mince.....117

2. Propriétés des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP.....118

2.1. Dégradation thermique des copolymères P3HT-*b*-P4VP 119

2.2. Caractéristiques thermiques des P3HT-*b*-P4VP 121

3. Morphologie des mélanges P3HT-*b*-P4VP:PCBM en film mince 123

3.1. Descriptions des films à base de P3HT-*b*-P4VP en mélange avec le PCBM.....123

3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....124

3.3. Morphologies obtenues avec les mélanges P3HT-*b*-P4VP:PCBM.....129

3.4. Analyses structurales par diffraction des rayons X.....136

3.5. Stabilité des films.....137

4. Etude de la fluorescence des copolymères en mélange avec le PCBM.....140

5. Transport de charges dans les mélanges P3HT-b-P4VP:PCBM.....144

5.1. Etude préliminaire du transport de charge dans des couches P3HT:P4VP 144

5.1.1. Elaboration des échantillons 144

5.1.2. Résultats.....144

5.2. Transport de charges dans les copolymères P3HT-*b*-P4VP 146

5.2.1. Transport de charges dans les films à base de copolymère A.....146

5.2.2. Transport de charge dans les films à base de copolymère B 147

5.2.3. Impact de la taille du bloc flexible sur les propriétés de transport.....149

6. Tests photovoltaïques 150

7. Conclusion 151

CONCLUSION GENERALE 155

ANNEXES.....161

1. Les techniques de caractérisation 163

1.1. Analyses thermiques.....163

1.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) 163

1.3. La Microscopie à Force Atomique (AFM) 164

1.3.1. Description du Microscope à Force Atomique 165
1.3.2. Principe de fonctionnement 166
1.4. La Microscopie Electronique en Transmission (TEM) 166
1.5. Diffraction par rayon X 167
1.6. La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) 167
1.7. La spectroscopie d'absorption 168
1.8. La Photoluminescence 169
2. Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques 169
2.1. Caractérisations électriques 169
2.2. Elaboration des cellules photovoltaïques « standard » 170
2.2.1. Préparation des substrats verre/ITO 170
2.2.2. Dépôt du PEDOT:PSS 171
2.2.3. Dépôt couche active 172
2.2.4. Dépôt des électrodes 172
2.3. Elaboration des cellules photovoltaïques « inverses » 173
2.3.1. Dépôt de la couche d'oxyde de titane 173
2.3.2. Dépôt de la couche active 174
2.3.3. Mise en œuvre de l'anode 174
3. Elaboration et caractérisation des Transistors à Effet de Champ (FET) 176
3.1. Principe de fonctionnement 177
3.2. Extraction de la mobilité des charges 177
3.3. Elaboration des transistors à effet de champ organiques 179
3.3.1. Préparation des substrats 180
3.3.2. Dépôt de HMDS 180
3.3.3. Dépôt de la couche organique 181
3.4. Caractérisation des O-FET 181

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Matériaux accepteur d'électrons
A/D	Interface Donneur/Accepteur
A:D	Mélange Donneur:Accepteur
AFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscope)
AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
Ag	Argent
Al	Aluminium
AM	Masse d'air 1.5
ATG	Analyse thermogravimétrique
CB	Chlorobenzène
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
C_{ox}	Capacité du diélectrique de grille d'un transistor
D	Matériaux donneur d'électrons
DSC	(Analyse) Calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)
E	Energie
e	Epaisseur
EBL	Couche bloqueuse d'électrons (Electron Blocking Layer)
E_g	Energie de bande interdite
f	Fraction volumique
FET	Transistor à effet de champ (Field Effect Transistor)
FF	Facteur de Forme ou Facteur de Remplissage
g_m	Transconductance
GRIM	Polymérisation par Grignard Méthathèse
h	Constante de Planck
HBL	Couche bloqueuse de trous (Hole Blocking Layer)
HCl	Acide chlorodrique
HMDS	Hexamethyldisilasane
HNO_3	Acide nitrique
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
HTL	Couche favorisant le transport des trous (Hole Transport Layer)
I	Intensité lumineuse transmise
I_0	Intensité lumineuse incidente
I_{ds}	Courant de drain
I_{ph}	Photocourant
I_{sat}	Courant de saturation d'une photodiode
ITO	Oxyde d'indium dopé à l'étain
J	Densité de courant
J_d	Densité de courant d'une diode
J_{max}	Dansité de courant au point de fonctionnement où la puissance délivrée par la cellule solaire est maximale
J_{ph}	Densité de photocourant
J_{sat}	Densité de courant de saturation d'une diode sous polarisation inverse
J_{sc}	Densité de courant de court circuit

k	Constante de Boltzmann
L	Longueur du canal de conduction d'un transistor
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Mn	Masse molaire moyenne
MoO_x	Oxyde de Molybdène
n	Coefficient d'idéalité
N	Polydispersité
o-DCB	Ortho-dichlorobenzène
O-FET	Transistor organique à effet de champ (Organic Field Effect Transistor)
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P4VP	Poly(4-vinylpiridine)
PBA	Polybutylacrylate
PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C_{61}
PCE	Rendement photovoltaïque (Power Conversion Efficiency)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium
P_i	Puissance lumineuse incidente
PL	Photoluminescence
P_{max}	Puissance électrique maximale délivrée par une cellule solaire
PS	Polystyrène
PPV	Poly(p-phénylènevinylène)
q	Charge élementaire
RMN	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
R_p	Résistance parallèle
rr	Régiorégularité
R_s	Résistance série
SCLC	Space Charge Limitted Current
SIMS	Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires
STM	Spectroscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy)
T	Température absolue
T_c	Température de cristallisation
TEM	Microscopie Electronique à Transmission (Transmission Electron Microscopy)
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
TiO_X	Oxyde de titane
UV	Ultra-violet
V_d	Tension de drain
V_g	Tension de grille (notée aussi U_g)
V_{oc}	Tension de circuit ouvert
V_{max}	Tension au point de fonctionnement où la puissance délivrée par la cellule solaire est maximale
V_{th}	Tension seuil
W	Largeur du canal de conduction d'un transistor
ZnO	Oxyde de Zinc
ΔH_0	Enthalpie de fusion de référence

ΔH_f	Enthalpie de fusion
α	Coefficient d'absorption
η	Rendement photovoltaïque
μ_e	Mobilité des électrons
μ_h	Mobilité des trous
μ_{lin}	Mobilité des porteurs de charge libre dans le régime linéaire
μ_{sat}	Mobilité des porteurs de charge libre dans le régime de saturation
χ	Facteur Flory-Huggins
χ_c	Taux de cristallinité

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire, exploitée par la nature depuis toujours, est désormais l'une des filières énergétiques les plus emblématiques du « développement durable ». En une année, l'énergie fournie par le soleil et reçue sur Terre représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale d'énergie. A l'heure où se posent les problèmes d'appauvrissement des gisements d'énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz) et fissiles (uranium), ainsi que de l'impact de ses énergies sur l'environnement, le soleil représente une source énergétique intarissable et propre pouvant perdurer sur des milliards d'années. Actuellement 80 % de la production mondiale de panneaux solaires est à base de silicium et les panneaux solaires destinés à l'usage domestique atteignent des rendements photovoltaïques de l'ordre de 15 %. Néanmoins, bien que le silicium soit abondamment présent sur notre planète, les coûts de production et de recyclage de ces équipements restent élevés.

Les cellules solaires organiques constituent une alternative pouvant réduire les coûts de production des panneaux solaires et de leur recyclage. De plus, la facilité de mise en œuvre sur de grandes surfaces, éventuellement flexibles, permet l'emploi de ce type de dispositifs sur de nouveaux supports tels que les textiles ou le mobilier urbain. Au début des années 2000, les industriels (Konarka et Heliatek) parient sur le potentiel de cette nouvelle technologie. En moins de dix ans, Konarka monte une ligne de production de cellules solaires sur substrats flexibles et les premiers produits commerciaux sont mis sur le marché. Pour concurrencer l'industrie du silicium, l'objectif actuellement visé par ces entreprises est d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 10 % stable sur une décennie.

Le rendement de conversion photovoltaïque et le vieillissement des dispositifs photovoltaïques organiques dépendent en premier lieu, mais pas exclusivement, du matériau photo-actif. La couche photo-active des dispositifs photovoltaïques organiques à base de polymère est très souvent constituée d'un mélange de deux matériaux à caractère respectivement accepteur d'électrons (A) et donneur d'électrons (D). Pour le bon fonctionnement des dispositifs, ce mélange physique doit former un réseau de deux domaines interpénétrés de taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le contrôle de la morphologie de la couche active à l'échelle nanométrique et de sa stabilité est un défi majeur pour le développement des cellules organiques à base de polymères.

Le développement d'une telle technologie fait appel à des compétences pluridisciplinaires telles que l'ingénierie moléculaire et macromoléculaire pour la conception et la synthèse des matériaux, la physico-chimie des polymères pour la maitrise des procédés de dépôt et la caractérisation poussée des mélanges ainsi qu'à la physique pour la réalisation des dispositifs et la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu au sein de ces dispositifs. C'est dans un tel environnement favorisant l'échange entre les physiciens des

dispositifs et les chimistes que ce projet de thèse a été conçu et réalisé. Ce travail de thèse a pour but le contrôle de la morphologie et l'amélioration de la stabilité de la couche active via l'emploi d'une nouvelle famille de matériaux, synthétisée au sein du laboratoire LIPHT dans le cadre du travail de thèse de Fanny Richard. Nous cherchons à appréhender la relation entre structure chimique, propriétés de transport de charges et performances photovoltaïques de nos cellules solaires. Pour réaliser ce travail, nous avons à notre disposition plusieurs outils d'analyses morphologiques, électriques et optoélectroniques.

Dans ce manuscrit, le premier chapitre introduira le principe de fonctionnement des cellules solaires organiques ainsi qu'une étude bibliographique axée sur la compréhension de la morphologie des couches photo-actives et les différentes voies pour les stabiliser. Dans le second chapitre, nous porterons un intérêt particulier à l'utilisation des copolymères à blocs donneur-accepteur en vue du contrôle de la morphologie des couches D/A. Les propriétés d'auto-assemblage de ces matériaux y seront détaillées ainsi que les différentes utilisations de ces copolymères à blocs décrites dans la littérature.

Les chapitres 3 et 4 décriront le travail effectué pendant ces trois années de thèse. Le chapitre 3 sera consacré à l'utilisation des copolymères à blocs synthétisés au laboratoire en tant que compatibilisants des mélanges D/A. Dans le chapitre 4, ces mêmes copolymères à blocs seront employés comme matériaux actifs majoritaires constituant les couches actives des cellules solaires.

Enfin, les outils de caractérisation ainsi que les protocoles d'élaboration des films minces et des dispositifs réalisés pendant ce travail de thèse seront présentés en annexe.

***

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction au photovoltaïque organique

Les cellules photovoltaïques organiques connaissent un développement rapide et leurs rendements de conversion ont franchi récemment la barre des 8 % (à titre comparatif, le silicium amorphe permet d'atteindre des rendements photovoltaïques de 12% en laboratoire[1]. Les matériaux les plus répandus dans le domaine du photovoltaïque organique à base de polymères est le mélange poly(3-hexylthiophène) (P3HT):[6,6]-phenyl-C61-butyric acide methyl ester (PCBM). La couche active est une hétérojonction en volume de domaines interpénétrés accepteur d'électrons (le PCBM) et donneur d'électrons (le P3HT). Actuellement, le contrôle de la morphologie d'une telle structure est un défi majeur pour le développement des cellules organiques et il a été au centre de ce travail.

Ce premier chapitre introduira les concepts de base du fonctionnement d'une cellule solaire organique. Puis, dans l'objectif de situer ce travail dans son contexte plus général, une étude bibliographique sur le comportement morphologique du mélange P3HT:PCBM sera présentée.

1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

L'effet photovoltaïque est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Une cellule solaire organique comprend une couche active, généralement constituée d'un matériau donneur d'électrons (D) et d'un matériau accepteur d'électrons (A), insérée entre deux électrodes dont l'une est transparente (Figure 1).

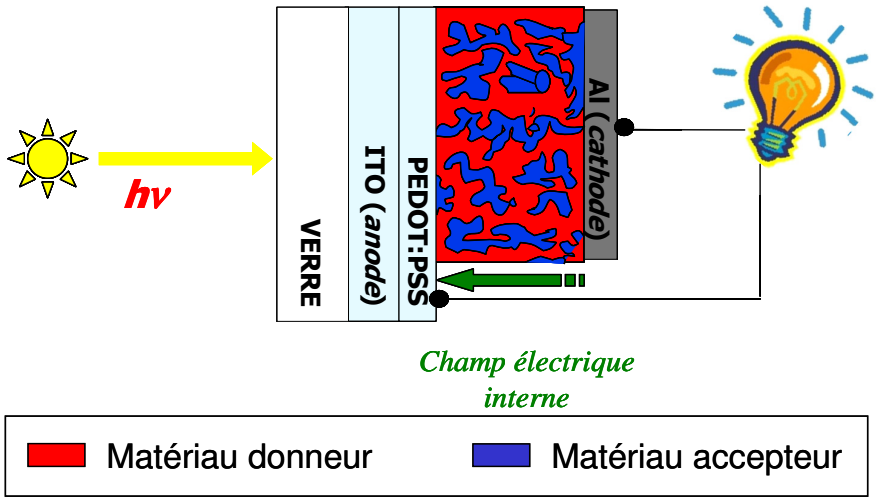


Figure 1 : Représentation d'une cellule solaire organique.

Dans ce chapitre, nous décrirons le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique et plus particulièrement l'importance de contrôler la morphologie de la couche active d'un tel dispositif.

1.1. L'effet photovoltaïque

Comme l'illustre la Figure 2, la conversion photovoltaïque pour une cellule organique peut être décrite en cinq étapes :

1) absorption de la lumière et génération d'excitons ;

2) diffusion des excitons jusqu'à l'interface D/A ;

3) dissociation de l'exciton en porteurs libres ;

4) diffusion des porteurs libres sous l'influence d'un champ électrique interne ;

5) extraction des charges aux électrodes.

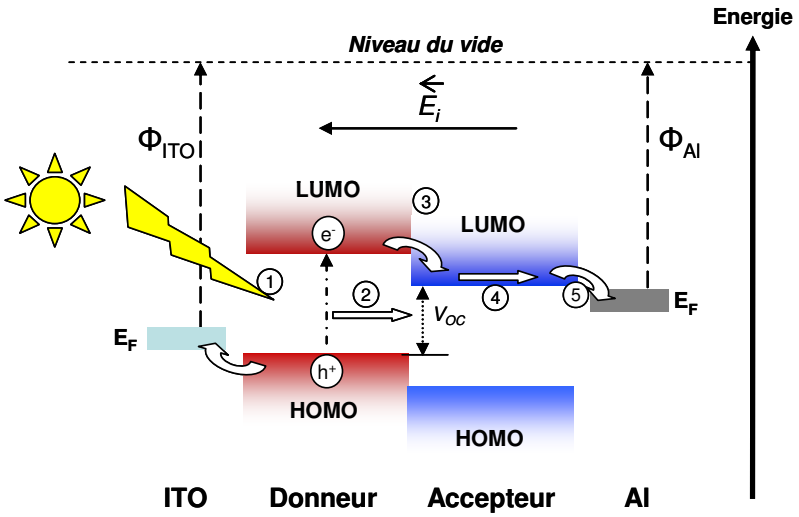


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

1.1.1. Absorption de la lumière et génération des excitons

La lumière émise par le soleil, après filtration par l'atmosphère terrestre, est absorbée par la couche active de la cellule photovoltaïque. Plus la plage des longueurs d'onde absorbées recouvre celle émise par le soleil, plus les matériaux constituant la couche active sont adaptés. Comme nous allons le voir par la suite, les photons sont principalement absorbés par le matériau donneur de la couche active (dans le cas où le matériau accepteur est le PCBM) ce qui génère la création d'excitons, qui est un état excité électriquement neutre. Un exciton est l'association d'un électron et d'un trou fortement liés. Si l'on néglige l'énergie de liaison de l'exciton, son électron occupe l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) tandis que l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) est occupée par le trou.

1.1.2. Diffusion et dissociation des excitons

Du fait de la faible constante diélectrique des matériaux organiques, l'exciton ne se dissocie pas spontanément à température ambiante, comme c'est le cas pour les matériaux inorganiques. Tant que l'exciton ne se recombine pas et n'est pas piégé, il diffusera dans le matériau donneur jusqu'à la rencontre d'une interface D/A. A cette interface, la dissociation de l'exciton peut avoir lieu par le transfert de l'électron du niveau LUMO du donneur vers le niveau LUMO de l'accepteur (de plus faible énergie). La longueur de diffusion de l'exciton doit être suffisamment grande pour que celui-ci puisse atteindre l'interface D/A. Cette longueur caractéristique, limitée par la durée de vie de l'exciton, est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'un des facteurs pouvant augmenter la probabilité de transfert d'un électron du matériau donneur au matériau accepteur est la différence énergétique entre les niveaux LUMO des deux matériaux. Plus l'écart énergétique entre les LUMO est grand, plus cette

probabilité est importante. Cet écart énergétique doit être au moins égal à l'énergie de liaison de l'exciton, qui est de l'ordre de 0,3 eV[2].

1.1.3. Transport des charges et collecte

Sous l'effet du champ électrique interne, induit par la différence des travaux d'extraction de l'anode et de la cathode, les électrons et les trous diffusent respectivement dans les matériaux accepteur et donneur d'électrons et sont par la suite collectés à leurs électrodes respectives. La collecte des charges dépend essentiellement de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active (qualité du dépôt de l'électrode, porosité de l'une des couches, …). De plus, pour que la collecte soit efficace il est nécessaire que la différence énergétique que doivent franchir les porteurs de charge soit la plus faible possible.

1.2. Caractéristiques électriques

La caractéristique courant-tension (J-V) d'une cellule photovoltaïque placée sous lumière est similaire à celle d'une diode classique décrite par la formule suivante :

$$J_d = \frac{R_p}{R_p + R_s}\left[J_{sat} \times \left[\exp\left(\frac{q}{nkT}\left(V + R_s \times J_d\right)\right) - 1\right] - J_{ph} + \frac{V}{R_p}\right] \quad (1)$$

Où J_d est la densité de courant traversant la diode, J_{sat} la densité de courant de saturation, sous polarisation inverse (V< 0 V), q la charge élémentaire, V la tension de polarisation, n le coefficient d'idéalité compris classiquement entre 1 et 2, k la constant de Boltzmann et T la température absolue. La résistance série de la diode (R_s) tient compte de la chute ohmique à travers le dispositif alors que la résistance parallèle (R_p) représente les courants de fuite. En considérant que R_s tend à être nul et que R_p tend vers l'infini, l'équation J-V s'écrit alors :

$$J_d = J_{sat} \times \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] - J_{ph} \quad (2)$$

Les mesures sous lumière de la densité de courant en fonction de la tension appliquée sur les dispositifs photovoltaïques permettent de déterminer les principaux paramètres électriques d'une photodiode, comme le montre la Figure 3. Ces paramètres sont[3,4,5] :

- la densité de photo-courant (J_{ph}) ;
- la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) ;
- la tension de circuit ouvert (V_{OC}) ;
- la tension (V_{max}) et la densité de courant (J_{max}) qui correspondent au point de fonctionnement où la puissance fournie est maximale ;
- le facteur de forme ou facteur de remplissage (FF) ;

- le rendement de conversion énergétique (η), appelé aussi *PCE* (Power Conversion Efficiency).

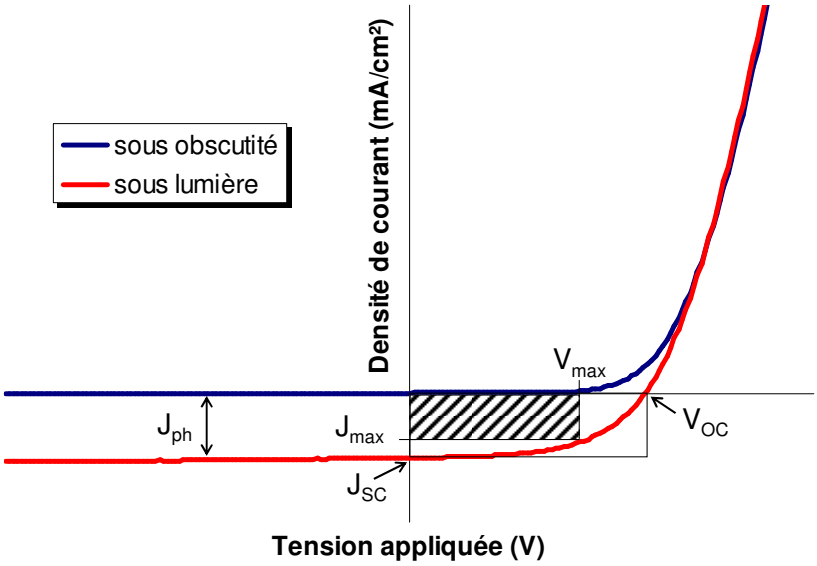


Figure 3 : Caractéristique courant tension d'une cellule photovoltaïque.

Le rendement photovoltaïque (rendement de conversion énergétique) est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule (P_{max}) et de la puissance lumineuse incidente (P_i), comme le décrit l'Equation 3 :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_i} \tag{3}$$

Pour les tests standardisés, la puissance lumineuse incidente est fixée à 100 mW.cm^{-2} (conditions standard AM 1.5). Ceci correspond à la puissance lumineuse solaire reçue à travers l'atmosphère terrestre sous un angle d'incidence de 45°.

Le facteur de forme ou facteur de remplissage est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{OC} \times J_{SC}} = \frac{V_{\max} \times J_{\max}}{V_{OC} \times J_{SC}} \tag{4}$$

C'est un paramètre clef pour caractériser les performances d'une cellule photovoltaïque. Une valeur élevée du FF n'est obtenue que si la résistance série et les courants de fuites sont faibles. Le FF dépend également de l'efficacité de collecte des charges photo-générées au point de fonctionnement P_{max}. Une barrière énergétique aux interfaces avec les électrodes conduit ainsi à des FF très faibles.

La densité de courant de court circuit (J_{SC}) est la densité de courant délivrée par la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle. D'après l'Equation 2, J_{SC} est donc obtenue de la manière suivante :

$$J_{sc} = J(V=0) = -J_{ph} \quad (5)$$

La densité de courant de court-circuit dépend principalement de la densité des porteurs de charge photo-générés et de l'efficacité de collecte des charges par les électrodes. La densité des porteurs photo-générés dépend des taux de génération et de recombinaison ainsi que du transport des charges.

La tension de circuit ouvert est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule, soit d'après l'équation (2) :

$$V_{OC} = V(J=0) \approx \ln\left[\frac{I_{ph}}{I_{sat}}\right] \times \frac{nkT}{q} \quad (6)$$

Cette tension dépend de la différence des travaux d'extraction des électrodes, induisant un champ électrique interne, ainsi que de la différence entre les niveaux énergétiques HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur. De manière générale, tout comme J_{SC}, la tension de circuit ouvert dépend de la qualité de l'interface entre les électrodes et la couche active, ainsi que de la structure de cette dernière.

1.3. Les structures de la couche active

Pour une dissociation optimale des excitons, la dimension des domaines donneur et accepteur doit être du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion des excitons, soit une dizaine de nanomètres. L'organisation des films doit aussi favoriser l'extraction des porteurs de charge libres au niveau des électrodes. Pour cela, la percolation des domaines donneurs au niveau de l'anode et des domaines accepteurs au niveau de la cathode est indispensable au bon fonctionnement de la cellule. Comme la structure de la couche active influence directement le rendement photovoltaïque des cellules solaires, elle doit être contrôlée[6].

La structure des couches actives D:A est essentiellement gouvernée par les interactions physiques entre le matériau donneur et le matériau accepteur d'électrons. Les différents paramètres qui conditionnent l'auto-organisation du mélange actif en film sont la structure moléculaire des matériaux actifs eux-mêmes, la méthode de mise en œuvre des films (évaporation, conditions de dépôt), les solvants utilisés (pouvoir de solvatation, temps d'évaporation du solvant) et les traitements post-élaboration (traitements thermiques, recuit en présence de vapeur de solvant)[7,8,9,10].

1.3.1. L'hétérojonction bicouche

Historiquement, la première cellule solaire organique est constituée d'une monocouche de phtalocyanine de magnésium (MgPh)[11]. Le principal inconvénient de cette structure est la forte résistance interne de la cellule qui limite ses performances. Tang propose en 1985 une nouvelle architecture structurale moins limitée que la structure monocouche[12]. Cette structure, dite bicouche, est la superposition d'une couche de molécules semiconductrices (phtalocyanine de cuivre) sur laquelle est déposée une couche constituée d'un dérivé du pérylène, accepteur d'électrons (Figure 4a). L'épaisseur des monocouches D et A ainsi que la dimension de l'interface entre les matériaux donneur et accepteur rendent difficile la génération de porteurs de charge libre. Avec des rendements de conversion photovoltaïque faibles cette structure n'est pas la plus adaptée au photovoltaïque organique[13].

1.3.2. Le réseau interpénétré

A l'heure actuelle, l'hétérojonction volumique est la structure la plus répandue. Cette structure (Figures 4b et 4c) correspond à deux réseaux interpénétrés de matériaux donneur et accepteur, distribués dans tout le volume de la couche active. Contrairement à l'hétérojonction bicouche, elle offre une interface D/A beaucoup plus grande et la largeur nanométrique des domaines favorisent la dissociation de l'exciton[14]. Les rendements atteints avec ce type de structure sont actuellement les plus élevés[15,16]. Les principales difficultés associées à ce type de structure (Figures 4b) sont les suivantes :

- les phases D et A doivent avoir des dimensions nanométriques (ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons) ;

- pour un bon transport de charges, les domaines doivent être continus jusqu'aux électrodes ;

- les domaines isolés doivent être évités ;

- enfin, pour une extraction de charges efficace, il est nécessaire qu'aux interfaces entre les électrodes et le mélange actif soit présente une couche augmentant la sélectivité de la collecte. Pour l'anode, cette couche peut être une fine couche riche en matériau donneur ou une couche bloqueuse d'électrons (EBL : Electron blocking layer). Une couche de matériau accepteur ou une couche bloqueuse de trous (HBL : Hole blocking layer) est requise au niveau de la cathode.

La structure idéale, représentée par la Figure 4c, est très éloignée des structures « réelles », obtenues par un mélange de matériaux donneur et accepteur (Figure 4b).

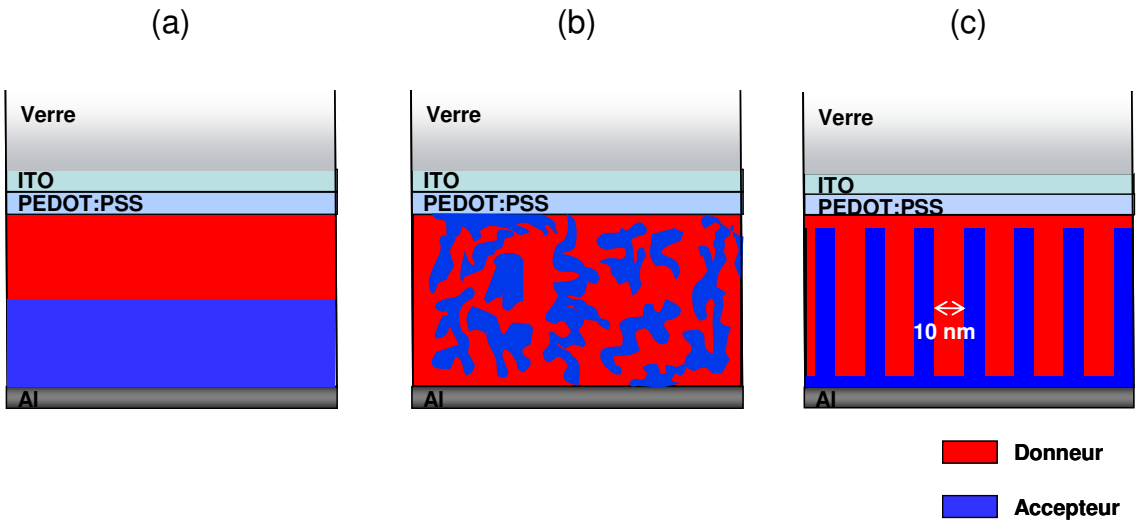


Figure 4 : Morphologie de la couche active : a) Structure bicouche, b) Hétérojonction volumique, c) Structure idéale avec interpénétration des domaines donneur et accepteur.

A l'heure actuelle, les systèmes D:A les plus utilisés sont des mélanges polymère:dérivé soluble du C_{60}. L'incompatibilité chimique entre les deux matériaux engendre une séparation de phase partielle entre les composants lors du dépôt du film, et peut conduire ainsi à la formation de domaines nanométriques donneur (polymère) et accepteur (fullerène) interpénétrés. La morphologie résultante est cependant dans un état hors équilibre, thermiquement instable, et par conséquent très sensible à la procédure du dépôt et à l'histoire thermique du mélange. Il en résulte une difficulté de reproductibilité et de robustesse du procédé de fabrication des cellules solaires. L'objectif principal de cette thèse est d'explorer de nouvelles voies permettant d'améliorer le contrôle et la stabilité morphologique des réseaux D:A et en particulier des mélanges P3HT:PCBM.

2. Les matériaux constitutifs de la couche active

Les matériaux semiconducteurs organiques de la couche active doivent avoir des niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) adaptés afin d'absorber efficacement la lumière visible et pour permettre le transfert de charge photo-induit d'un matériau à l'autre. En outre, comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux utilisés doivent assurer un bon transport des charges (souvent lié à leurs propriétés d'organisation).

2.1. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Dans les mélanges donneur:accepteur à base de polymère:fullerène, le polymère le plus connu, et faisant aujourd'hui office de référence, est le P3HT régiorégulier (Figure 5). Les niveaux énergétiques du P3HT (LUMO : 3,2 eV ; HOMO : 5,2 eV) font de lui un matériau donneur d'électrons et sa structure semicristalline est à l'origine d'une mobilité des trous relativement élevée (des valeurs de 0,1 $cm^2V^{-1}.s^{-1}$ ont été publiées)[17]. Toutefois, la mobilité

des trous mesurée pour le P3HT varie selon la masse molaire du polymère[18]. En outre, ce matériau a la faculté d'absorber la lumière sur une large plage de longueurs d'onde, comprise entre 400 et 650 nm, ce qui correspond à 22,4 % des photons solaires incidents[19].

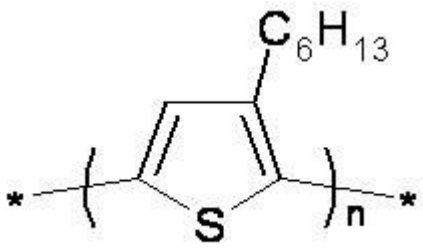


Figure 5 : Structure chimique du P3HT.

Par une étude de diffraction des rayons X (WAXS), Heeger *et al.* ont mis en évidence que les films de poly(3-alkylthiophènes) se caractérisent par une organisation du type lamellaire[20]. Les films de P3HT sont anisotropes et Sirringhaus *et al.* montrent l'impact de cette anisotropie sur la mobilité des trous mesurée par transistors à effet de champ[17].

Plus tard, Hugger *et al.* ont proposé un modèle pour expliquer l'auto-assemblage des films semi-cristallins de P3HT régio-réguliers. Les films obtenus sur un substrat de SiO_2, consistent en des structures cristallines orientées, similaires à des aiguilles ou à des « plaquettes », incrustées dans la matrice amorphe de P3HT. Une transition de phase de l'état cristallin vers une structure cristal liquide (de type smectique) apparaît dans les films de P3HT après un traitement thermique. Un recuit thermique des films de P3HT dans la fourchette thermale correspondant à cette phase cristal liquide permet d'orienter et d'augmenter l'ordre dans le film[21]. En orientant les films de P3HT, Brinkmann et Wittmann observent une alternation périodique de lamelles cristallines de P3HT séparées par des zones amorphes. La périodicité entre ces lamelles est de 28 nm. Comme le montre la Figure 6, l'organisation du P3HT est définie par trois échelles[22] :

- le π-π stacking, c'est-à-dire l'empilement du squelette aromatique du polymère, est caractérisé par une distance de 0,38 nm entre deux squelettes de polythiophène ;
- la distance entre couches de polythiophène, séparées par les chaînes latérales, égale à 1,6 nm ;
- la périodicité des lamelles semicristallines de 28 nm.

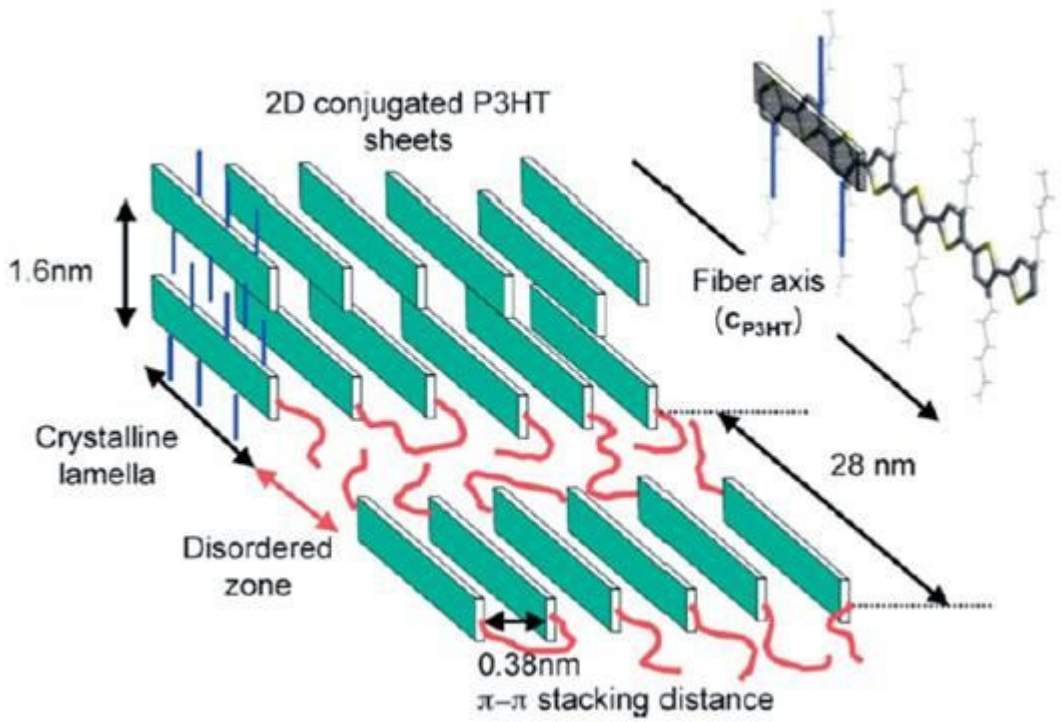


Figure 6 : Représentation de l'organisation lamellaire des films de P3HT[22].

Le P3HT est donc un polymère semicristallin constitué de lamelles cristallisées entre lesquelles se trouvent des zones amorphes. Les distances inter-lamellaires, de l'ordre du nanomètre, favorisent les interactions entre les lamelles de P3HT et donc la formation d'un réseau de conduction pour l'acheminement des trous.

2.2. Le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C61 (PCBM)

En plus du graphite et du diamant, les atomes de carbone peuvent s'organiser sous la forme d'un fullerène[23]. Par la synthèse d'un grand nombre de dérivés du fullerène, cette forme du carbone a ouvert la voie à de nombreuses applications telles que les capteurs, les transistors et les cellules solaires organiques[24]. De nombreux dérivés solubles du C_{60} ont été synthétisés par différentes équipes pour des applications photovoltaïques[25]. L'un de ces dérivés est le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1phényl-[6,6]C_{61}, plus connu sous son acronyme PCBM, est présenté en Figure 7.

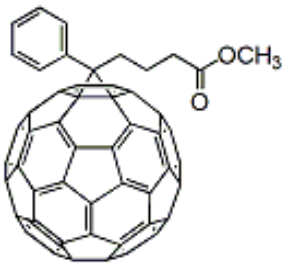


Figure 7 : Structure chimique du PCBM.

La faible LUMO du PCBM, de 4.3 eV, fait de lui un très bon candidat pour être utilisé comme accepteur d'électrons dans les mélanges photovoltaïques organiques[26,27]. De plus, le PCBM a la faculté de conduire les électrons avec une mobilité élevée d'environ 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [28].

La cristallisation du PCBM est fortement influencée par la méthode de mise en œuvre des films. Hummelen *et al.* ont notamment décrit l'influence des deux solvants chlorobenzène (CB) et ortho-dichlorobenzène (*o*-DCB) sur la cristallisation du PCBM. D'après leur étude, l'arrangement cristallographique obtenu avec le CB est de type triclinique et de type monoclinique avec l'*o*-DCB. La structure la plus favorable au transport des électrons est la structure triclinique obtenue avec le CB[29]. Ces mêmes auteurs ont mis en évidence que la taille des cristaux de PCBM est liée à la cinétique de mise en forme des films. Les nanocristaux formés adoptent des orientations cristallines variées et se regroupent par paquets denses[30].

Après avoir décrit le comportement des deux constituants principaux de la couche active, nous allons désormais détailler le comportement morphologique du mélange à l'état solide et les méthodes utilisées pour tenter de contrôler leur organisation.

3. Morphologies des mélanges P3HT:PCBM

3.1. Diagramme de phase du mélange binaire P3HT:PCBM

L'élaboration du diagramme de phase du mélange P3HT:PCBM permet d'appréhender le comportement morphologique de ces mélanges en fonction de leurs compositions et de la température. Plusieurs études ont été menées dans le but de dresser le diagramme de phase de ce mélange pour corréler le comportement morphologique du mélange à ses propriétés de transport (Figure 8)[31,32]. Pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité du PCBM dans le P3HT (estimée à 30% massique), le PCBM ne forme pas de réseau continu permettant l'acheminement des électrons d'une électrode à l'autre et seul le transport des trous est observé.

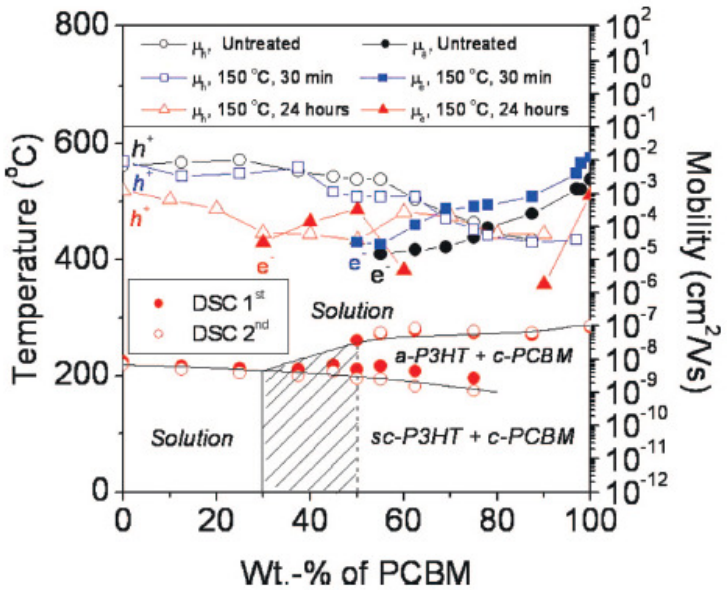


Figure 8 : Corrélation entre le diagramme de phase et la mobilité (calculée en régime linéaire à partir des caractéristiques d'un transistor à effet de champ) pour les mélanges P3HT:PCBM. Le trait vertical (à 30 % massique) est la limite de solubilité du PCBM observée par WAXS. La zone rayée correspond à la région métastable (entre 30-50 % massique)[32].

Zhao *et al.* ont mis en évidence que la morphologie des films de P3HT:PCBM (pour une concentration en PCBM supérieure à la solubilité limite) résulte d'une « double » cristallisation du P3HT et du PCBM au cours de laquelle la cristallisation de chacun des composants se trouve en compétition avec celle de l'autre. Les images a et b de la Figure 9 montrent une diminution des pics de cristallisation et de fusion du P3HT en fonction de la quantité croissante de PCBM introduite dans le mélange[33]. De plus, une seule température de transition vitreuse (T_g), relative au P3HT, est observée pour chaque mélange (Figure 9b). Cette température T_g, caractéristique des domaines amorphes, est la température à partir de laquelle les chaînes amorphes du polymère sont mobiles. Le taux de cristallisation des matériaux ainsi que la T_g des mélanges seront différents selon que le solvant des solutions utilisé dans la mise en œuvre des films est volatil ou non. Cette caractéristique des solvants a un impact direct sur l'auto-assemblage du mélange. De plus, la T_g croît avec l'augmentation de la concentration de PCBM. Ceci signifie que l'incorporation de PCBM modifie l'organisation du P3HT et diminue son caractère amorphe.

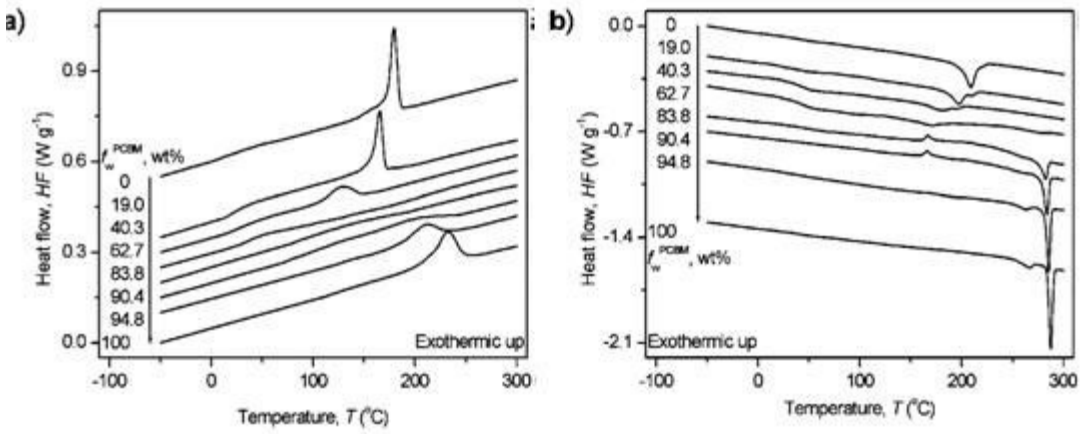


Figure 9 : Thermogrammes DSC des mélanges P3HT:PCBM en fonction de la fraction massique de PCBM**.** a) première descente en température, b) deuxième montée en température[33].

3.2. Diffusion et cristallisation au sein des films P3HT:PCBM

Comme nous venons de le voir, une fois le P3HT et le PCBM mélangés en film, leurs organisations respectives se retrouvent en compétition. La cristallisation des domaines de P3HT et de PCBM est un mécanisme qui dépend de la séparation de phase. Cette séparation de phase se produit dans les trois directions de l'espace : verticalement et parallèlement au substrat[34]. La séparation de phase entre les domaines de P3HT et de PCBM dépend directement de la mise en forme des films de P3HT:PCBM. En effet, suite aux dépôts des solutions de P3HT:PCBM, les films élaborés sont figés dans une configuration métastable. Assistée d'un traitement thermique (nous verrons plus loin l'importance des traitements thermiques pour l'organisation des mélanges), la morphologie du film évolue et trois phases se distinguent. La première phase est une phase semi-cristalline dans laquelle le P3HT et le PCBM sont en mélange. La deuxième phase est riche en P3HT cristallisé et apparaîtrait après un court traitement thermique. Quant à la troisième phase, elle est constituée de PCBM. Swinnen *et al.* ont suggéré que l'équilibre du mélange est atteint lorsque toutes les molécules de PCBM ont quitté la matrice de P3HT[35,36].

Une étude menée par Beal *et al.* suggère que l'accroissement des domaines riches en PCBM n'est pas dû à une séparation de phase mais à l'agglomération des domaines riches en PCBM préexistants (Figure 10). De plus, ce travail suggère la présence de phases majoritairement riches en PCBM dans lesquelles la fraction minoritaire de P3HT gène la cristallisation du PCBM[37].

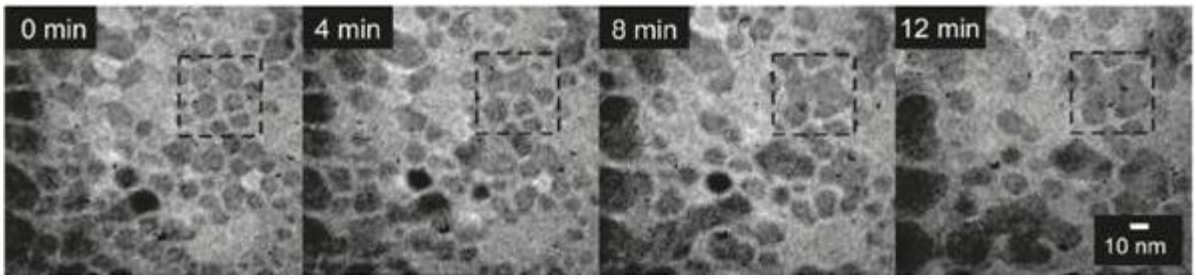


Figure 10 : Clichés TEM illustrant la diffusion et l'agglomération du PCBM au sein de la matrice de P3HT lors d'un recuit thermique (encadré en pointillés)[37].

Par l'étude de l'évolution morphologique d'une bicouche de P3HT/PCBM, Treat *et al.* proposent que l'inter-diffusion du P3HT et du PCBM soit activée thermiquement et que la cinétique de diffusion soit influencée par la température du recuit (Figure 11). La diffusion du PCBM dans la couche de P3HT semble ne pas affecter la structure, ni la taille et l'orientation des cristaux de P3HT. Pour expliquer ceci, la suggestion des auteurs, faite à partir de mesures GIWAXS, est que le PCBM diffuse dans les régions amorphes du P3HT et affecte très peu la croissance des cristallites de P3HT. Cette étude distingue elle aussi trois phases dans le mélange[38].

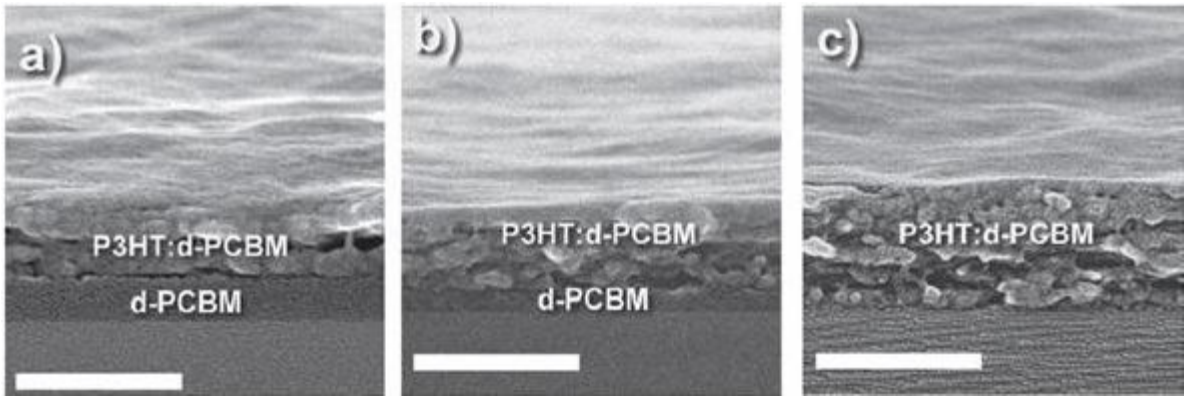


Figure 11 : Images SEM de la bicouche P3HT:PCBM sur un substrat de silicium après un recuit de 5 minutes à a) 70°C, b) 110°C, c) 150°C[38].

L'équipe de Nelson s'appuie sur les mécanismes de diffusion décrits précédemment pour décrire l'évolution de la structure ainsi que les propriétés photovoltaïques du mélange P3HT:PCBM, sous l'influence d'un traitement thermique (Figure 12). Dans les cinq premières minutes du recuit thermique, le P3HT s'organise de telle sorte qu'il forme un réseau continu permettant d'acheminer les trous. Ceci se traduit par l'augmentation du photocourant et du rendement photovoltaïque. Dans un deuxième temps, le PCBM migre lentement dans la matrice de P3HT jusqu'aux centres de nucléation afin de s'agglomérer[39,40].

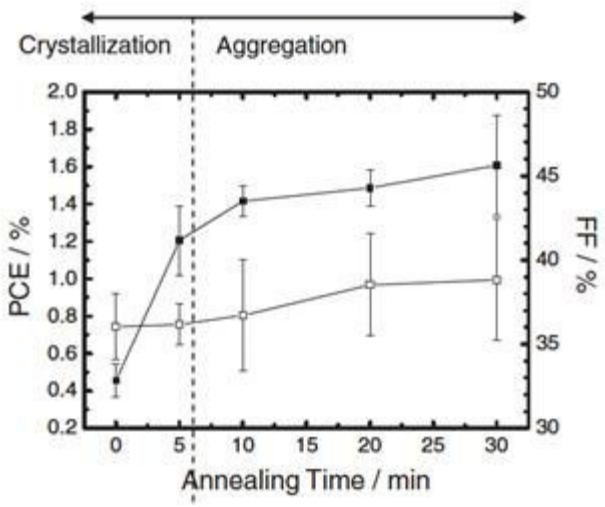


Figure 12 : Evolution du rendement photovoltaïque (PCE) et du facteur de forme (FF) en fonction du temps de recuit à 140°C (couche active P3HT:PCBM)[39].

Une autre interprétation fondée sur des résultats obtenus par GIWAXS, proposée par Wu *et al.*, suggère que les cinétiques de formation des agrégats de PCBM et des cristaux de P3HT ne sont pas séquencées mais ont lieu simultanément : le PCBM s'agrège et forme des agrégats d'une vingtaine de nanomètres pendant que la plupart des lamelles de P3HT croissent. Le confinement mutuel stoppe la croissance des deux phases et la saturation est atteinte, donnant lieu à des domaines de P3HT et de PCBM dont les dimensions n'excédent pas les 20 nm à cause de leur cinétique de formation[41].

A la vue de ces travaux, on comprend que la morphologie de l'hétérojonction D/A des mélanges P3HT:PCBM est constituée de régions amorphes et cristallines. La séparation de phase du mélange est un processus thermodynamique mettant en cause la diffusion de chacun des matériaux ainsi que leur cristallisation. Comme nous allons le voir, le choix du solvant ou du P3HT (masse molaire, régiorégularité, …) peuvent, eux aussi, avoir une influence non négligeable sur l'auto-organisation du mélange.

4. Influence de la structure moléculaire sur la morphologie

4.1. Influence de la masse molaire et de la régiorégularité du P3HT

Un polymère, et plus généralement une molécule, est caractérisé par sa composition chimique, son architecture moléculaire ainsi que par son poids moléculaire. Brabec et son équipe ont mis en évidence l'impact de la masse molaire du P3HT sur l'organisation de l'hétérojonction volumique des dispositifs P3HT:PCBM et, par conséquent, sur les performances des cellules et le transport de charges[42]. Ils ont notamment montré que la masse molaire du polymère P3HT influe sur le degré de planéité de la molécule. Neher montre qu'à température ambiante un P3HT de haute masse molaire adopte une

conformation plane qui permet d'augmenter les interactions π-π entre les chaînes de P3HT et améliore ainsi les propriétés de transport[43]. En revanche, à haute température les polymères de haute masse molaire se tordent et le transport de charges est dégradé. Les analyses structurales réalisées sur des films de P3HT de faible masse molaire présentent une morphologie désordonnée dans laquelle des cristallites de P3HT subsistent. Parallèlement, Fréchet réalise une étude systématique de la morphologie des films de P3HT en fonction de la longueur de chaîne des P3HT. Tout comme Neher, Il démontre que de petites molécules de P3HT s'organisent de manière à créer des domaines isolés dans lesquels le transport de charge entre chaînes de P3HT est facilité (Figure 13a). Toutefois, ces domaines sont faiblement connectés entre eux ce qui altère le transport de charge. Dans le cas des P3HT plus longs, des zones de croisement et de connexion entre les domaines organisés sont possibles (Figure 13b). Ainsi, les trous ne sont plus confinés et le réseau de P3HT fait office de chemin de conduction pour le transport des trous. Fréchet montre aussi que pour une longueur de chaîne identique, deux P3HT ayant des régiorégularités différentes ont des propriétés de transport différentes[44,45]. La régiorégularité d'un P3HT découle du couplage des chaînes alkyles de deux monomères voisins pouvant être situées en position 2 ou 5. Les couplages possibles sont : tête-queue (positions 2-5), tête-tête (positions 2-2) et queue-queue (positions 5-5). La régiorégularité correspond au pourcentage de couplages tête-queue le long de la chaîne du polymère. En jouant sur ce paramètre, et sans optimisation de l'architecture des composants, Nelson *et al.* ont pu atteindre 4,4 % de rendement photovoltaïque avec un P3HT à 95,4 % régiorégulié. Plus la régiorégularité du P3HT est élevée, plus le polymère peut s'organiser et accroître les interactions π-π entre les chaînes de polymères.

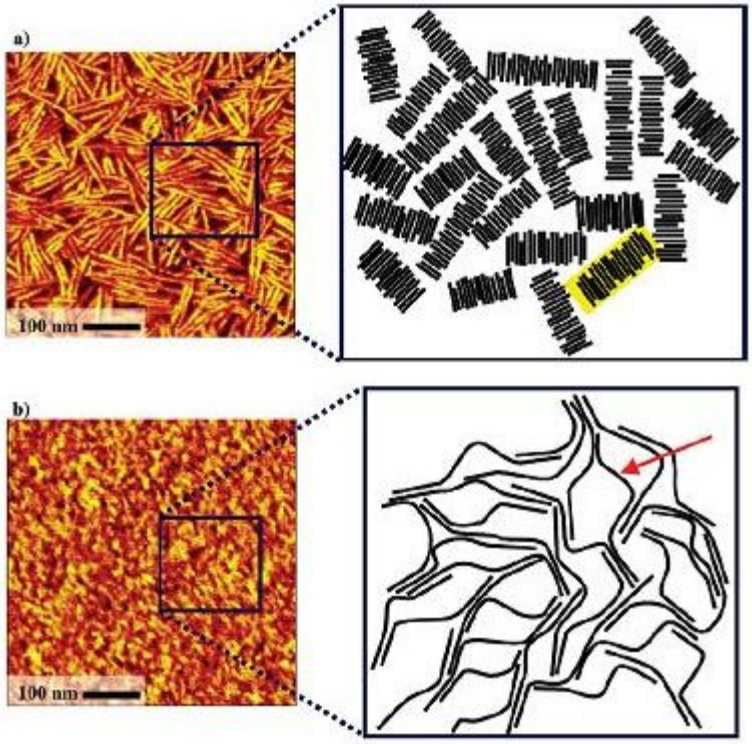


Figure 13 : Modèle du transport de charges proposé par Fréchet dans le P3HT en film: a) de faible masse molaire, b) de forte masse molaire. Les porteurs de charge sont piégés dans les bâtonnets de P3HT de faible masse (surlignés en jaune). Pour les films composés de long P3HT, les ponts entre les régions ordonnées et faiblement liés sont indiqués par la flèche rouge[44].

4.2. Influence de la longueur des chaînes latérales

L'équipe de McCullock a étudié l'influence de la taille des chaînes alkyles sur l'organisation en film mince des polythiophènes[45]. Il s'avère que plus les chaînes alkyles comportent de carbones (plus elles sont longues), plus la période entre les lamelles de polythiophène est élevée et les zones amorphes entre ces lamelles sont larges (Figure 14)[46].

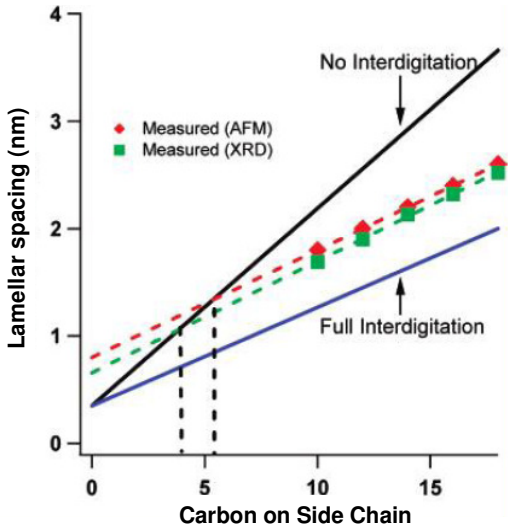


Figure 14 : Représentation de l'influence de la taille des chaînes latérales sur l'espacement entre les lamelles de polythiophène[46]

5. Influence de la mise en œuvre sur la morphologie du mélange P3HT:PCBM

5.1. Importance du solvant

Comme nous l'avons évoqué, le choix du solvant lors la mise en solution du mélange P3HT:PCBM (avant dépôt) est un paramètre crucial qui a un impact non négligeable sur la morphologie du film. Selon le temps d'évaporation du solvant, le film obtenu est plus ou moins rugueux et organisé[48]. Blom a testé l'influence du temps de séchage des films de P3HT:PCBM élaborés à partir de la même solution dans l'*o*-dichlorobenzène sur les performances photovoltaïques. Immédiatement après le dépôt un premier échantillon est placé dans une boîte de Petri toute la nuit. Un second film est déposé de la même manière. Cet échantillon est ensuite séché, sans confinement, puis recuit. Le premier échantillon a donc subi un séchage lent et le second un séchage rapide. Cette différence de cinétique de séchage du film affecte l'organisation du film et induit de meilleures performances photovoltaïques pour l'échantillon séché lentement (Figure 15)[49].

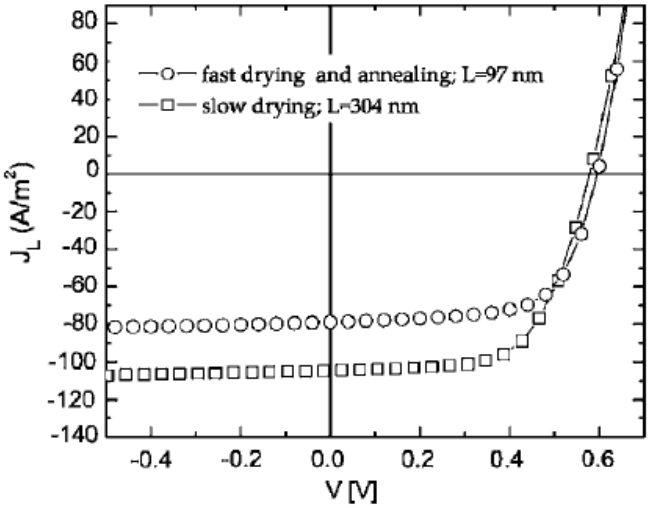


Figure 15 : Courbes *J-V* sous illumination : (○) pour les films séchés rapidement ; (□) pour les films séchés lentement[49].

Quant à l'étude menée par Sulaiman, elle compare l'influence du 1,2-dichlorobenzène (DCB), du chloroforme (CH) et du mélange DCB:CH (en proportion 50 % :50 %) sur l'organisation du film. Les spectres d'absorption de la Figure 16 présentent un décalage du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une accentuation de la structure vibronique plus les solvants sont faiblement volatils. Ceci indique que les interactions de type π-π sont plus importantes pour les films provenant de la solution avec le mélange de solvant et traduit une meilleure organisation du P3HT pour ces films[50].

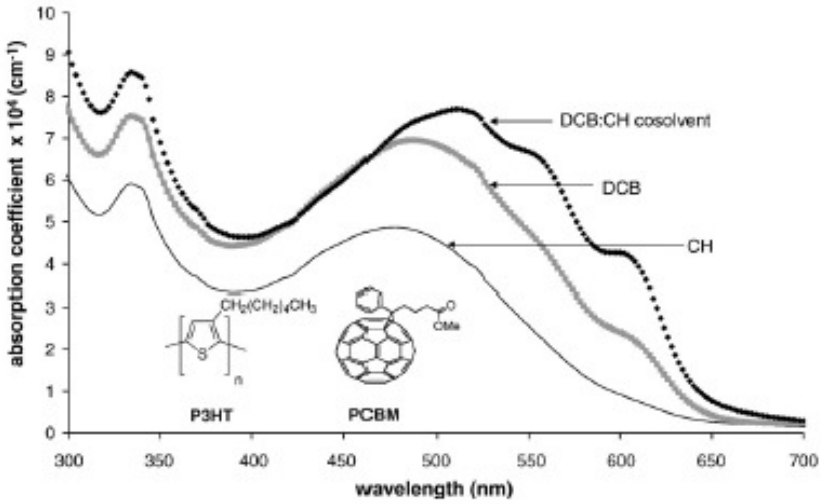


Figure 16 : Evolution des spectres d'absorption du mélange P3HT:PCBM en fonction de la nature du solvant[50].

Les traces de solvant dans les films peuvent aussi avoir un effet néfaste sur la morphologie. Moulé a mis en avant l'augmentation de la diffusion du PCBM au sein de la matrice de polymère lorsque des traces de solvant sont toujours présentes[51]. Ceci engendre une séparation de phase importante accompagnée de la ségrégation du PCBM. Il est

communément admis qu'un traitement thermique élimine tout solvant du film et améliore la morphologie. Par son étude Moulé montre que l'environnement dans lequel les traitements thermiques sont appliqués influence l'élimination du solvant (pour des traitements thermiques identiques). Ainsi, la morphologie des films P3HT:PCBM ne sera pas la même selon que le recuit thermique est exercé à l'air ou en boîte à gants (atmosphère inerte, pression et flux gazeux contrôlés).

5.2. Influence de l'épaisseur des films

Les résultats photovoltaïques obtenus avec des films de faible épaisseur ne sont pas très performants. Ceci peut être en partie expliqué par le fait qu'une fine couche absorbe moins de photons et donc génère moins de photocourant qu'un film plus épais. Associé à ce problème, l'épaisseur du film influe sur le temps d'évaporation du solvant et donc, comme nous venons de le voir, sur la morphologie des films et la cristallisation du P3HT ce qui peut affecter le transport de charge (Figure 17)[52].

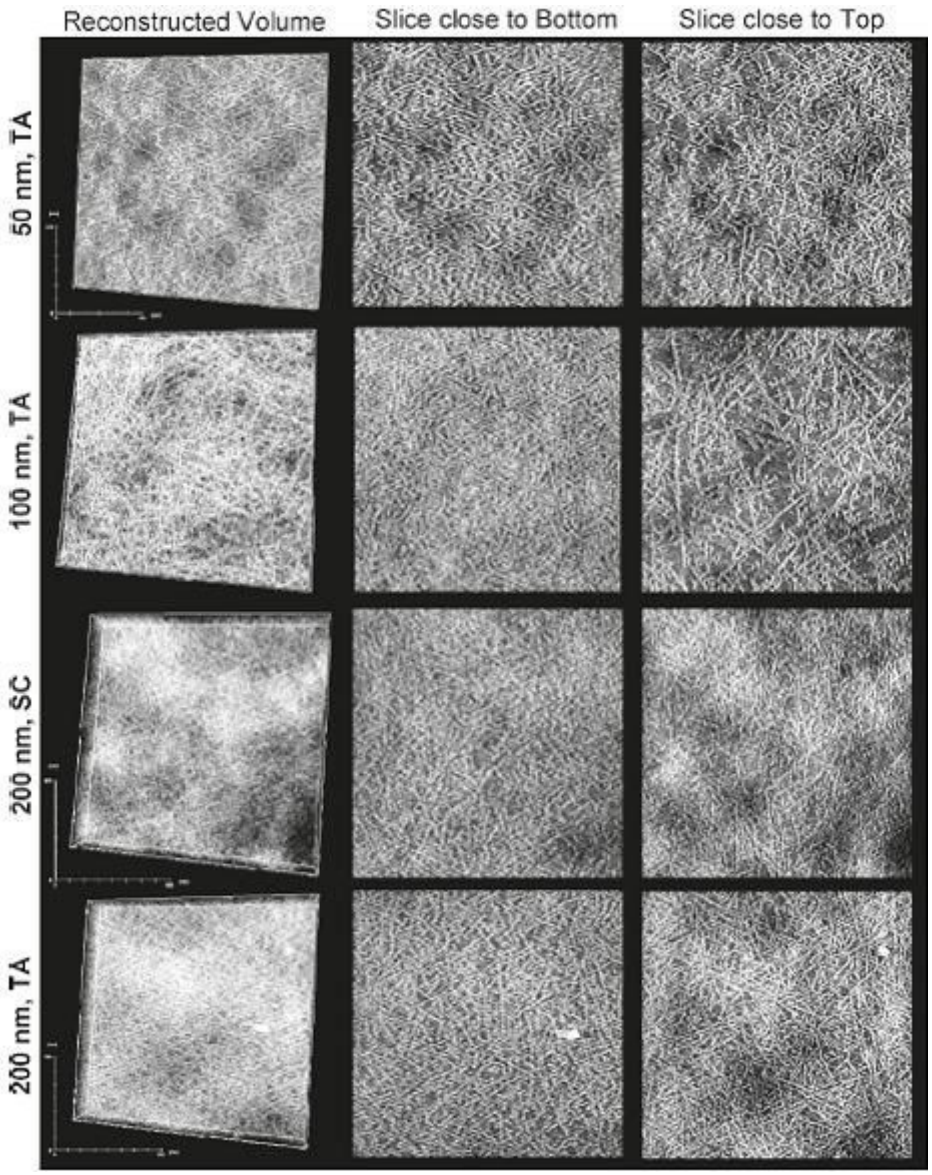


Figure 17 : Morphologies des couches P3HT:PCBM obtenues par tomographie d'électron pour des épaisseurs de 50 nm, 100 nm et 200 nm (1700 nm x 1700 nm)[52].

5.3. Influence du substrat

La nature du substrat modifie la croissance cristalline du PCBM. A titre d'exemple le travail réalisé par Watts *et al.* compare la morphologie des films de P3HT:PCBM mis en forme sur un substrat de verre. Une première série d'échantillons (A) est recuite 4 minutes puis détachée pour être déposée sur une grille TEM et la deuxième série d'échantillons est recuite après avoir été déposée sur la grille TEM. La Figure 18 montre clairement que la cristallisation du PCBM est réduite par la présence du substrat de verre. La cristallisation du PCBM lorsque le film est flottant est attribuée à la ségrégation verticale du PCBM alors que l'interface du film avec le verre induit un confinement spatial qui supprime la croissance des cristaux à cette interface[53]. Une étude antérieure avait déjà mis en évidence l'impact du confinement sur la cristallisation du PCBM en mélange avec le poly(*p*-phenylenevinylene)

(PPV), matériau donneur d'électrons. Pour un traitement à une température supérieure à la température de transition vitreuse du mélange, il avait été montré que la diffusion des molécules de PCBM est plus faible sous confinement[54].

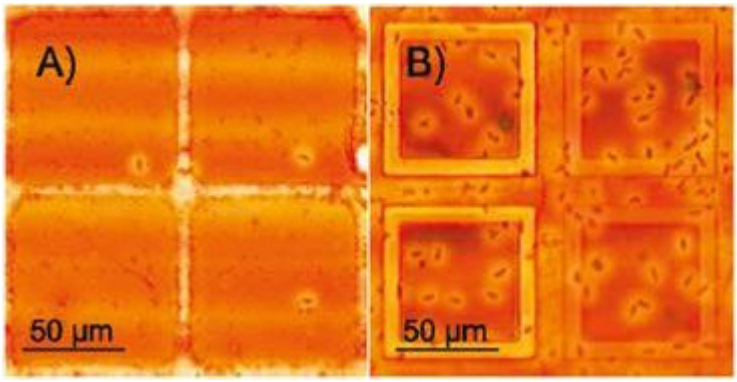


Figure 18 : Images obtenues par microscopie optique pour des films P3HT:PCBM contenant 45,5 % de PCBM. A) Les films sont recuits 4 min. sur leur substrat de verre puis détachés et déposés sur une grille MET ; B) Les films sont détachés de leur substrat de verre et déposés sur une grille MET puis recuits 4 min.[53].

Par la suite, il a été montré que l'évolution morphologique du mélange P3HT:PCBM est due à une séparation de phase entre les deux composants. Cette séparation de phase, parallèle et verticale au substrat, est fortement dépendante de la nature du substrat. L'équipe de Nelson explique que la modification des énergies de surface aux deux interfaces (les électrodes) des films de P3HT:PCBM influe sur le gradient vertical de la composition du mélange[55]. A titre d'exemple, pour un substrat de PEDOT:PSS, il a été montré que le P3HT s'agrège à l'interface du substrat (fait contesté plus tard par Beal *et al.*[37]) et le PCBM s'agglomère à l'interface avec l'anode d'aluminium.

De plus, il a été récemment observé que l'hydrophobicité du substrat affecte la cristallisation des premières couches de P3HT. Comme le montre la Figure 19, pour des films d'épaisseur inférieure à 30 nm, l'organisation des lamelles de P3HT peut être modifiée[56].

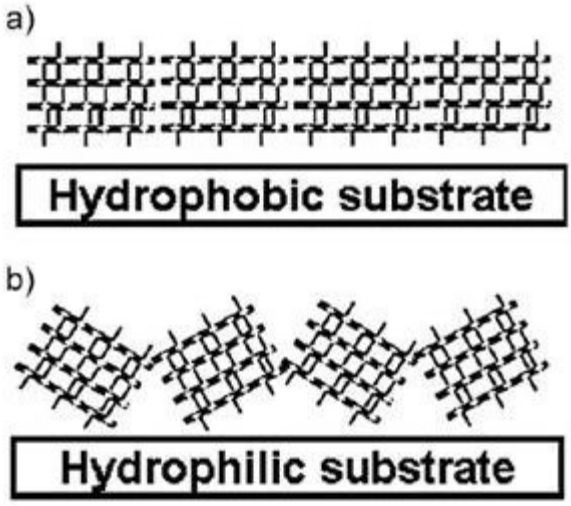


Figure 19 : Illustration de l'influence de l'hydrophobicité du substrat sur l'organisation lamellaire du P3HT[56].

6. Traitements post-élaboration

Deux grandes familles de traitements post-élaboration sont couramment utilisées pour optimiser l'hétérojonction D/A. Ces deux traitements, illustrés par la Figure 21, sont le traitement thermique et le recuit par vapeur de solvant. Ces deux méthodes seront développées dans ce paragraphe.

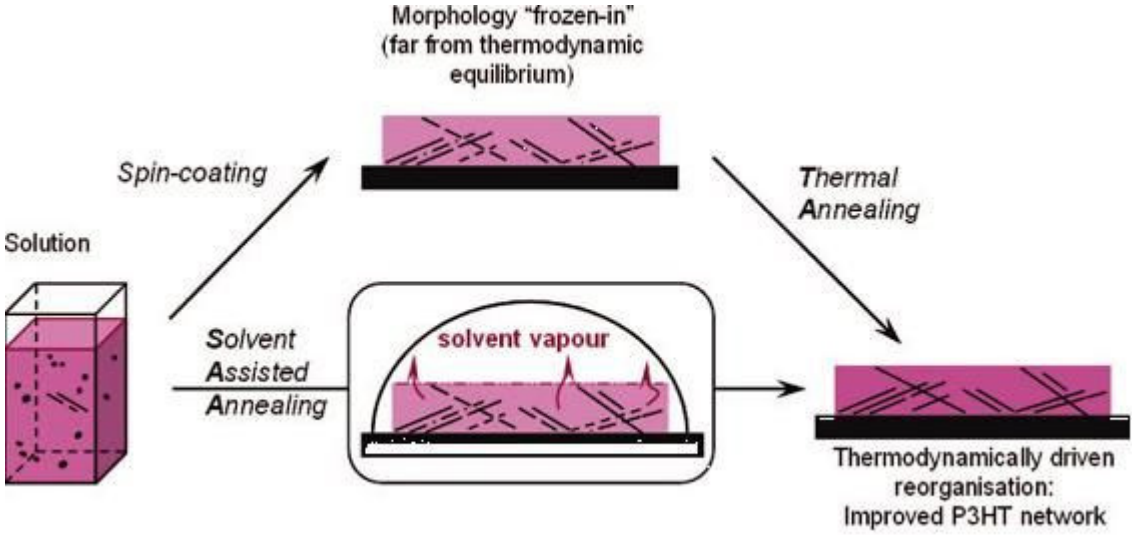


Figure 20 : Illustration des deux grandes méthodes d'amélioration de la morphologie : le traitement thermique et le recuit par vapeur de solvant[57].

6.1. Recuit thermique post-élaboration

Dans le cas des mélanges P3HT:PCBM, il est acquis qu'un traitement thermique judicieux améliore les performances des dispositifs photovoltaïques organiques[58]. Pour cette raison, cette étape est désormais comptée comme faisant partie du protocole d'élaboration des dispositifs. L'équipe de Heeger a mis en évidence les changements morphologiques induits

par les recuits thermiques. A titre d'exemple, la Figure 21 présente l'évolution morphologique du mélange P3HT:PCBM pour différents temps de recuit à température égale. Sans recuit thermique (Figure 21a), le réseau interpénétré est peu développé. Après, respectivement, une demi-heure de recuit (Figure 21b) et deux heures (Figure 21c), la morphologie du réseau interpénétré D:A se forme par décomposition spinodale[59,60].

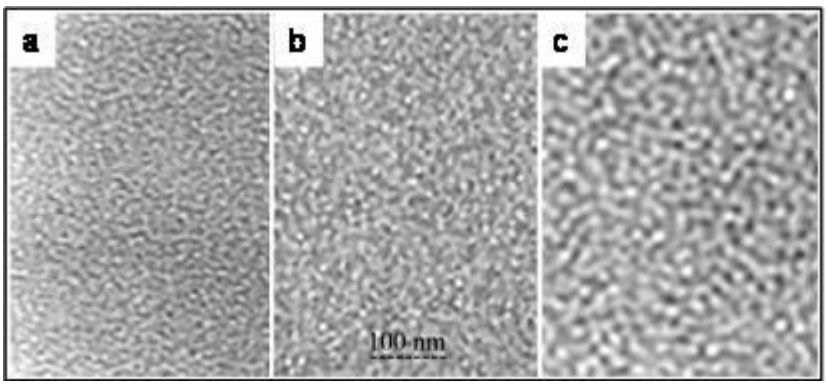


Figure 21 : Images TEM en volume d'un film P3HT:PCBM pour des temps de recuit : a) 15 minutes, b) 30 minutes et c) 2 heures à 150°C[59].

Il apparaît donc que le traitement thermique post-élaboration accentue la démixtion des domaines D et A. Il en résulte une augmentation de la cristallinité du P3HT et l'apparition de nanocristaux de PCBM. D'après Janssen, cette séparation de phase améliore la morphologie du réseau interpénétré D:A ainsi que l'acheminement des porteurs de charge : au sein de la matrice de P3HT amorphe se forment des fibrilles de P3HT en croissance et des liaisons entre ces domaines se créent et favorisent le transport des trous. Parallèlement, les nanocristaux de PCBM, qui se forment dans la matrice amorphe, favorisent le transport des électrons (Figure 22)[61].

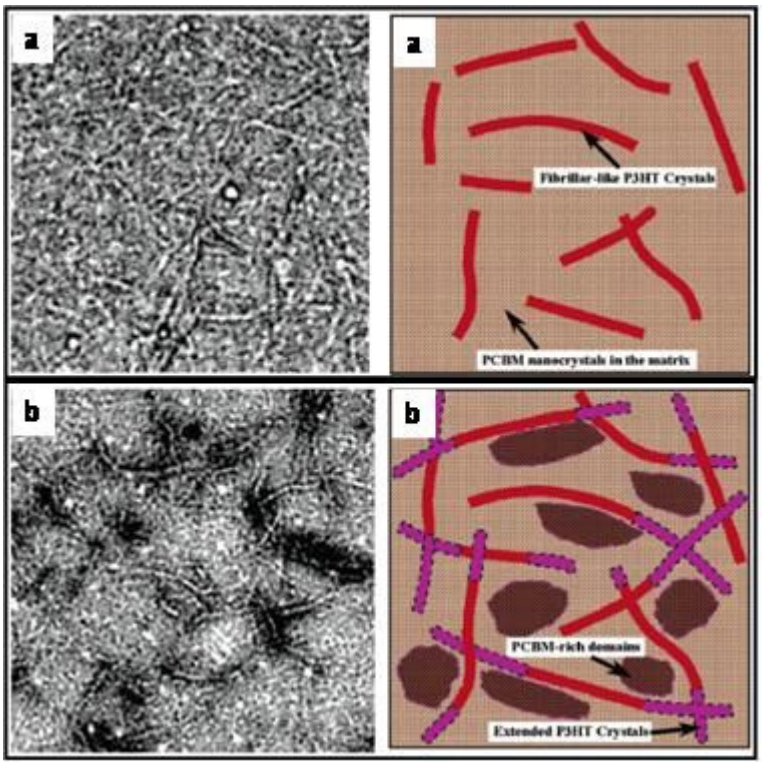


Figure 22 : Images TEM d'un film P3HT:PCBM, et leurs schématisations : a) sans recuit, b) après un recuit de 60 min à 120°C. Evolution du réseau interpénétré avec la formation de liaison entre les domaines de P3HT (fushia)[61].

La morphologie du mélange P3HT:PCBM obtenue après son optimisation via l'application d'un recuit thermique est illustrée par la Figure 23. Sur ce schéma se distinguent les trois phases présentes au sein du mélange P3HT:PCBM, soit le P3HT cristallisé, les agrégats de PCBM et les zones amorphes constituées de PCBM et de P3HT.

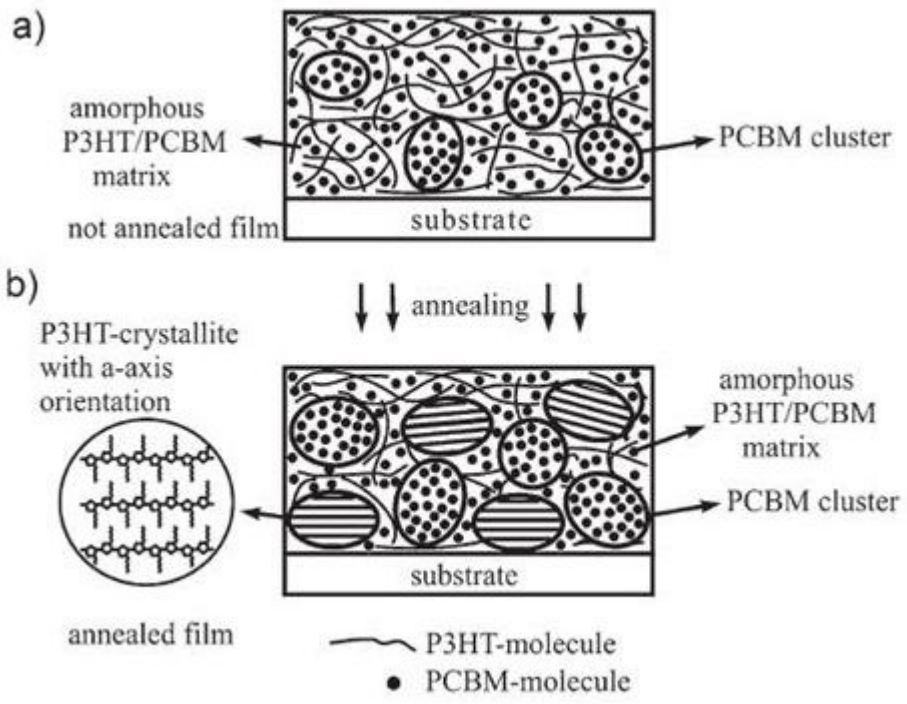


Figure 23 : Illustration de l'impact du traitement thermique sur l'organisation morphologique des mélanges P3HT:PCBM[62].

Il semble donc que le recuit thermique utilisé à bon escient améliore la morphologie des films P3HT:PCBM. Néanmoins, à des températures plus élevées la migration du PCBM augmente la séparation de phase qui devient trop importante[39]. Comme l'illustre la Figure 24, la taille des domaines dépasse alors les dimensions requises pour la bonne dissociation des excitons[63].

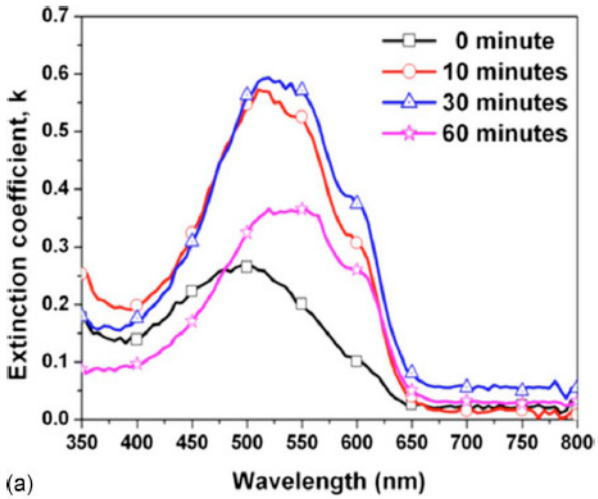


Figure 24 : Evolution du coefficient d'extinction mesurée par ellipsométrie (*k*) en fonction du temps de recuit (140°C)[63].

6.2. Recuit par vapeur de solvant

Le recuit par vapeur de solvant consiste à placer l'échantillon dans une atmosphère hermétique saturée de solvant. Le film actif est re-solubilisé par le solvant ce qui donne lieu au réarrangement moléculaire de ce dernier. Comparé à l'état initial de l'échantillon vierge, le degré d'organisation résultant de ce traitement est plus élevé et les performances photovoltaïques s'en trouvent améliorées[27]. Cette méthode a été employée pour la première fois pour l'optimisation du mélange P3HT:PCBM par Li *et al.*. Le rendement photovoltaïque obtenu par cette méthode est de 4,4 %[64]. Cette équipe a exploré l'effet d'un recuit par vapeur de solvant sur des films de P3HT:PCBM en fonction du temps de mise en œuvre et du temps nécessaire pour évaporer le solvant après le dépôt du film. Ils ont mis en évidence que plus le temps de mise en œuvre est court, plus long devra être le recuit pour organiser les films car la mise en œuvre engendre un séchage rapide du film alors que le recuit par vapeur de solvant induit un séchage lent[65]. Comme nous l'avons vu précédemment, selon les conditions de mise en œuvre des films, la morphologie des mélanges est plus ou moins organisée et il est donc nécessaire d'adapter le traitement post-élaboration. De plus, le choix du solvant utilisé lors du recuit est un paramètre crucial qui dépend de sa température d'ébullition et de son pouvoir de solvatation[66].

Zhao *et al.* ont montré que le recuit par vapeur de solvant ne se suffisait pas à lui-même pour optimiser la morphologie des couches actives et leur rendement photovoltaïque. Pour cette raison, le recuit par vapeur de solvant est suivi d'un recuit thermique[67,49]. Certaines études suggèrent de remplacer le traitement thermique additionnel par un second recuit par vapeur de solvant. Le solvant choisi pour cette deuxième étape est différent du premier. Ces deux solvants ont la faculté d'organiser un seul des deux constituants du mélange (Figure 25). Ainsi, l'auto-assemblage du P3HT et celui du PCBM sont découplés (ce qui n'est pas faisable avec les traitements thermiques)[68].

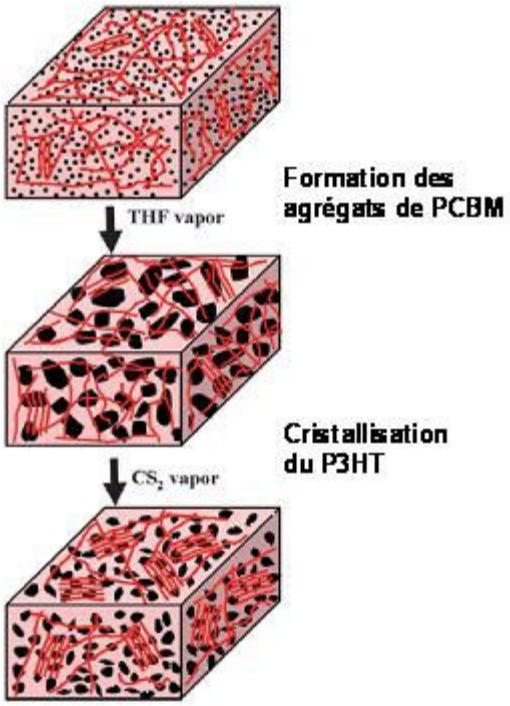


Figure 25 : Schématisation de l'évolution du film P3HT:PCBM en fonction des deux étapes de recuit par vapeur de solvant[68].

En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons dire que la morphologie des films P3HT:PCBM après leur mise en œuvre est le résultat d'une séparation de phase ou d'une cristallisation cinétiquement gelée des domaines P3HT et PCBM. Par conséquent, les traitements post dépôt (recuit thermique ou exposition aux vapeurs de solvant) permettent un léger contrôle de la morphologie des films. D'autres voies développées pour stabiliser et organiser plus efficacement ces films, telles que l'incorporation d'additifs ou les modifications moléculaires, sont décrites dans les paragraphes suivants.

7. Nanofibres de P3HT

La formation en solution de nanofibres de P3HT a pour but de créer des chemins continus permettant la conduction des trous à travers le film jusqu'aux électrodes. La seconde motivation est de découpler le mécanisme de cristallisation du P3HT de l'influence de la procédure de mise en œuvre sur son organisation[46].

Certaines études ont montré qu'il est possible de former des nanofibres de P3HT en jouant sur la nature du solvant et la concentration des solutions de P3HT. Berson *et al.* ont expérimenté la fabrication de nanofibres de P3HT à partir de solutions de P3HT dans le cyclohexanone et le p-xylène chauffé. L'isolement des nanofibres de P3HT amorphes est

effectué par centrifugation et/ou filtration. Le rendement photovoltaïque obtenu est de 3,6 %[69].

S'appuyant sur l'étude de Berson, Moulé et Meerholz ont proposé de contrôler la structure du P3HT en utilisant un mélange de solvants lors de la préparation des solutions de P3HT:PCBM[70]. Li *et al.* obtiennent un rendement photovoltaïque de 3,9% sans traitement post-dépôt (recuit thermique et/ou recuit par vapeur de solvant) de leurs cellules solaires. Leur méthode consiste à introduire un mauvais solvant pour le P3HT dans la solution de P3HT:PCBM (préalablement mis en solution dans un bon solvant tel que l'*o*-DCB ou le chloroforme) avant le dépôt. Ce solvant induit la formation d'agrégats de P3HT en solution qui joueront le rôle de centre de nucléation des lamelles de P3HT après le dépôt du film P3HT:PCBM. Il en résulte une augmentation de la cristallinité du P3HT et une amélioration des performances photovoltaïques avec un rendement de 3,9 % (Figure 26)[71]. Par la suite, de nouveaux solvants ont été étudiés dans le but de contrôler la morphologie du P3HT afin d'obtenir une organisation optimale pour des applications photovoltaïques[72,73,74].

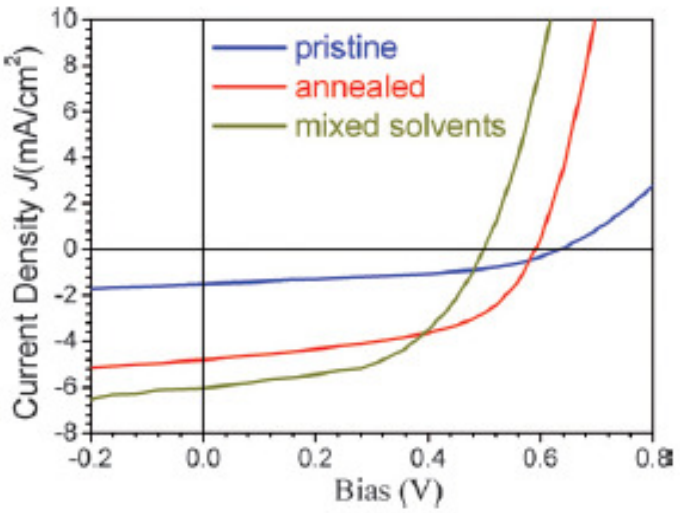


Figure 26 : Caractéristiques photovoltaïques, sous lumière, obtenues pour un mélange P3HT:PCBM de ratio massique 1:1. En bleu : la caractéristique du film après dépôt ; en rouge : caractéristique du film recuit thermiquement ; en vert : caractéristique du film élaboré à partir de la solution contenant le mélange de solvant[71].

8. Ajout d'un compatibilisant pour contrôler la morphologie des films P3HT:PCBM

L'équipe de Fréchet a montré l'intérêt d'incorporer un additif compatibilisant pour améliorer le contrôle de la morphologie des films P3HT:PCBM[75]. Dans son étude, il expérimente l'utilisation d'un copolymère à blocs (Figure 27) intégrant des groupements thiophènes et fullerène. L'objectif visé avec ce type d'additif, ayant une affinité chimique particulière avec les domaines donneur et accepteur, est de stabiliser l'interface D/A en réduisant l'énergie de surface entre ces domaines et par ce biais pouvoir contrôler la micro-séparation de phase

entre les domaines P3HT et PCBM. Les auteurs ont pu mettre en évidence l'impact bénéfique du copolymère à bloc sur la stabilité morphologique des films actifs ainsi que sur les performances des cellules solaires. L'étude de vieillissement menée par traitement thermique en boîte à gants a permis de montrer, comparativement aux cellules à base de P3HT:PCBM, une stabilité accrue des performances photovoltaïques en présence du copolymère.

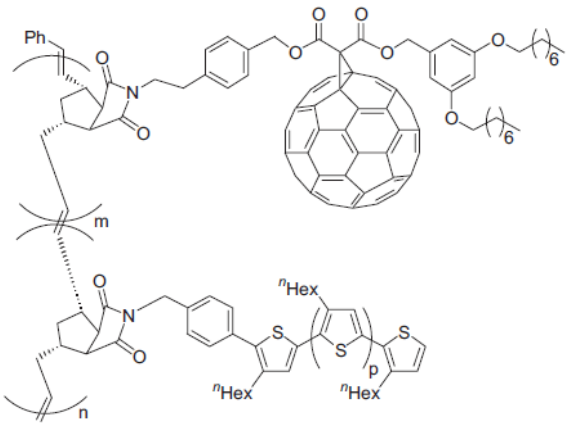


Figure 27 : Représentation du copolymère à blocs utilisé comme tensioactif dans le mélange P3HT:PCBM[75].

Bechara *et al.* ont montré que l'ajout de 5 % d'un additif de type copolymère à base de thiéno-thiophène (Figure 28) agit comme centre de nucléation du P3HT dans les mélanges P3HT:PCBM (ceci rejoint l'idée de Li vue dans le paragraphe 7). Par cette action de l'additif, les auteurs observent une amélioration de la cristallinité du P3HT en présence du copolymère et une augmentation significative du rendement des cellules solaires (sans recours à un traitement thermique)[76].

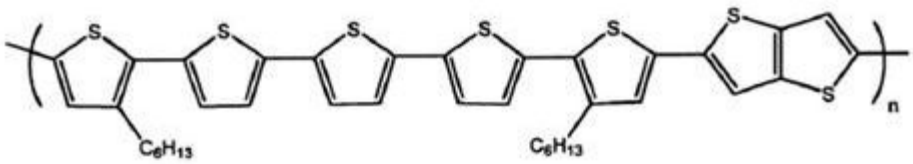


Figure 28 : Copolymère à base de thiéno-thiophène[76].

L'utilisation de compatibilisants est une voie particulièrement prometteuse pour le contrôle morphologique et sera au centre de ce travail de thèse. Pour cette raison, nous développerons ce concept de manière plus approfondie ultérieurement.

9. Ingénierie moléculaire

9.1. P3HT « branché »

Pour contrôler la morphologie des films à base de P3HT:PCBM, certaines équipes ont élaboré des stratégies axées sur la modification moléculaire du P3HT. A titre d'exemple, Scherf *et al.* ont proposé de nouveaux polythiophènes « branchés » (Figure 29). Les tests photovoltaïques (avec comme matériau accepteur le PCBM) et l'étude de la mobilité des trous ont cependant montré une dégradation des performances optoélectroniques lorsque le degré de branchement augmente. Ceci semble dû à un manque d'organisation du polymère[77].

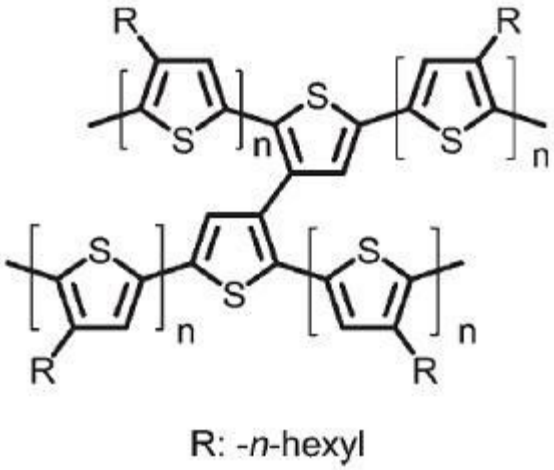


Figure 29 : Représentation du P3HT branché[77].

Plus tard, Yan *et al.* suggèrent une nouvelle voie de synthèse d'un dérivé de P3HT « branché » et « hyperbranché ». Le point de départ de cette synthèse est l'élaboration d'une nanofibre de P3HT sur laquelle des branches croissent par un procédé de nucléation. Le résultat est la création d'un réseau de branches de P3HT ayant pour but la formation d'un réseau de conduction pour les trous (Figures 30). Cette étude préliminaire n'a pas été jusqu'aux tests photovoltaïques[78].

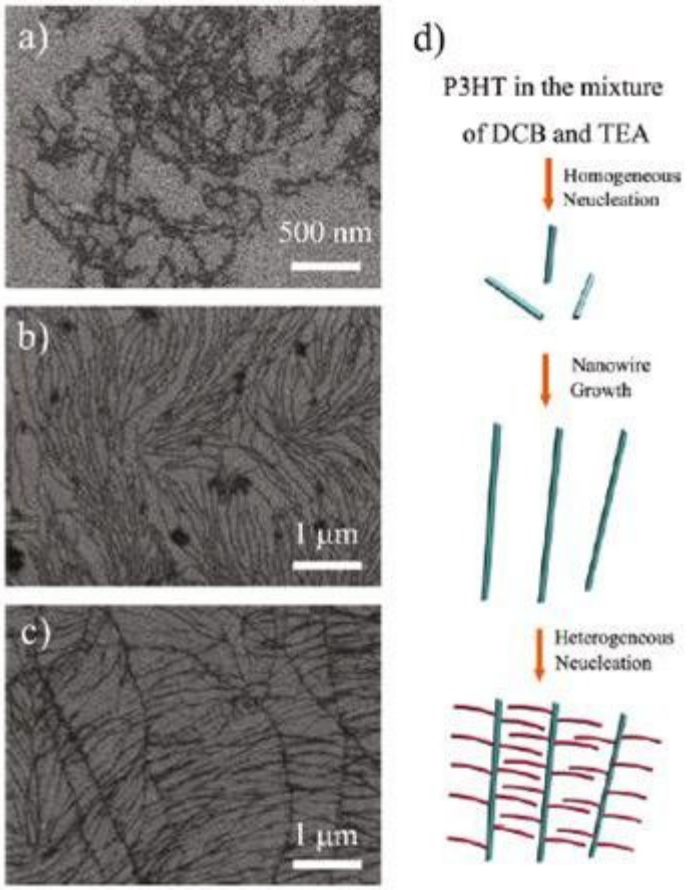


Figure 30 : Evolution morphologique du réseau branché de P3HT en fonction du temps : a) 2 h ; b) 3 h ; c) 6h ; d) du mécanisme de formation du P3HT branché[78].

9.2. Fonctionnalisation

Sary *et al.* ont greffé sur un bloc de P3HT un bloc de poly(4-vinylpyridine) (P4VP). Le bloc P3HT du copolymère P3HT-*b*-P4VP lui confère la fonction de donneur d'électrons (Figure 31). La vinylpyridine ayant une forte affinité chimique avec le C_{60}, ce bloc interagit préférentiellement avec le PCBM. En fonctionnalisant le P3HT par de la P4VP, la motivation des auteurs est de stabiliser et de contrôler l'auto-assemblage de l'hétérojonction volumique D/A via l'utilisation de copolymères à blocs. Cette étude sera plus développée dans la partie 2.2 du manuscript[79].

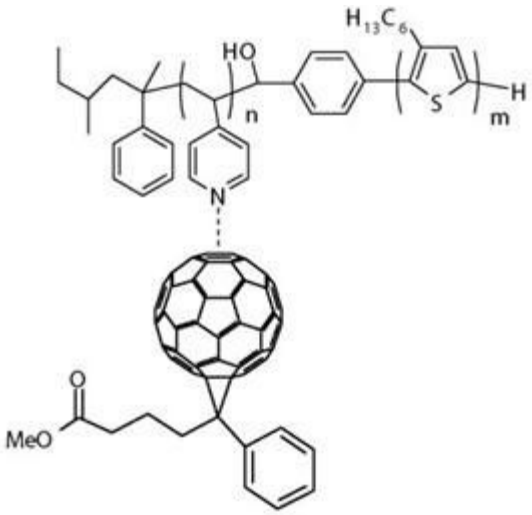


Figure 31 : Représentation du copolymère à blocs P3HT-*b*-P4VP et de son affinité avec le PCBM[79].

10. Conclusion

La structuration du mélange polymère semiconducteur:PCBM dépend des conditions dans lesquelles la mise en œuvre des dispositifs photovoltaïques a été réalisée ainsi que des caractéristiques moléculaires des matériaux utilisés. La nanostructuration de l'hétérojonction influe directement sur les performances des cellules solaires, d'où la nécessité d'un contrôle amélioré du procédé d'élaboration de la couche active.

De plus, au-delà de l'obtention de « la bonne morphologie », il est important de ne pas oublier le fait que les cellules solaires élaborées ont pour vocation de durer dans le temps. Pour cette raison, il est indispensable d'être capable de stabiliser les mélanges D:A.

A travers les travaux de Fréchet et de Sary, nous avons illustré l'intérêt des copolymères à blocs pour le contrôle des hétérojonctions volumiques. Les concepts de base, nécessaires à la compréhension du comportement des copolymères à blocs, sont développés dans le chapitre qui suit.

* * *

Introduction à l'auto-assemblage des copolymères à blocs et leurs utilisations dans le photovoltaïque organique

Un copolymère est un polymère constitué de deux homopolymères différents liés par une liaison covalente :

Figure 1 : Représentation schématique d'un copolymère à blocs.

Dans le cas où les deux blocs du copolymère sont immiscibles l'un dans l'autre, ils ont tendance à se ségréger, ce qui aura pour conséquence l'auto-organisation du copolymère en domaines distincts de taille nano- ou micro-métrique[80,81]. La miscibilité des blocs est décrite par le paramètre thermodynamique de Flory-Huggins, noté χ. Lorsque χ est négatif, les blocs du copolymère sont miscibles alors qu'ils sont incompatibles pour une valeur positive de χ. Contrairement au mélange de deux homopolymères non liés, la miscibilité des homopolymères est forcée par la présence de la liaison covalente les reliant[82]. Un copolymère à blocs présente une microstructure ordonnée lorsque les blocs le constituant sont non-miscibles et lorsque leur polydispersité (c'est-à-dire la différence de masse molaire entre les chaînes de polymères les plus petites et les plus grandes), N, n'est pas trop élevée. Ces propriétés d'auto-assemblage caractéristiques des copolymères à blocs en font des matériaux pertinents pour le contrôle et la stabilisation de la morphologie des hétérojonctions volumiques.

Il existe différentes catégories de copolymères à blocs. Dans le cas précis des copolymères diblocs, nous allons faire la différence entre les matériaux possédant uniquement des blocs flexibles dits « coil-coil », les copolymères possédant un bloc rigide et un bloc flexible appelés « rod-coil » et enfin les matériaux constitués de deux blocs rigides nommés « rod-rod ». Pour qu'un matériau soit semiconducteur, il est nécessaire qu'il présente une alternance de liaisons simples (σ) et de liaison doubles (σ et π). Dans ce cas, nous avons un phénomène de délocalisation des électrons π sur la chaîne dite conjuguée, c'est-à-dire que ces électrons ne peuvent être attribués à un atome particulier puisqu'ils sont délocalisés sur la chaîne. Pour que des copolymères à blocs puissent être utilisés comme matériaux semiconducteurs, il est indispensable qu'ils possèdent des segments conjugués. Un matériau π -conjugué est nécessairement rigide dans la mesure où il contient des liaisons C-C doubles et éventuellement triples, plus rigides que la liaison simple. En revanche, les blocs

flexibles sont des blocs non π-conjugués et constituent une matière isolante au sein du volume.

Pour les applications photovoltaïques, les copolymères à blocs, fonctionnalisés par les groupes donneur et/ou accepteur d'électrons, peuvent être employés de deux manières différentes. La première consiste à profiter de l'auto-assemblage de ces matériaux et d'utiliser des copolymères à blocs semiconducteurs en tant que constituant principal de la couche active. Dans le cas des copolymères possédant un bloc flexible, la fonctionnalité électronique peut être apportée par un greffage ou une complexation de groupements conjugués.

La seconde voie est l'emploi des copolymères à blocs en tant que matériau compatibilisant de l'hétérojonction D/A. Pour cette utilisation, les copolymères à blocs doivent avoir une affinité chimique avec les domaines D et A et ne sont pas nécessairement π-conjugués.

Ce chapitre présentera brièvement les structures que l'on peut attendre de tels matériaux ainsi que l'utilisation de ces copolymères à blocs semiconducteurs pour l'application plus spécifique du photovoltaïque organique.

1. L'auto-assemblage des copolymères à blocs à l'état solide

Lorsque le copolymère est à l'état solide, la micro-séparation de phase peut induire la formation de domaines de taille comparable à la taille des blocs. L'organisation morphologique de ces domaines dépend de la fraction volumique de chacun des blocs (f) et du facteur χN [83]. Comme nous allons le voir par la suite, l'évolution de la morphologie en fonction de la taille des blocs est différente selon que le copolymère est de type flexible-flexible, rigide-flexible ou encore rigide-rigide.

1.1. Les copolymères à blocs flexible-flexible

Les propriétés d'auto-assemblage des copolymères flexible-flexible étant étudiées depuis de nombreuses années, cette famille fait office de référence pour comprendre l'auto-organisation de copolymères possédant un ou plusieurs blocs rigides.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'organisation du copolymère à bloc est guidée par la séparation de phase entre les blocs, qui elle-même dépend du facteur χN. La Figure 2 décrit les morphologies atteintes par un copolymère à blocs flexible-flexible à l'état solide en fonction de la fraction volumique croissante de l'un de ces segments[82,84]. Lorsque l'un des blocs est relativement court, la phase minoritaire s'organise en domaines sphériques non continus induisant une structure cubique face centrée (S). Cette morphologie n'est pas adéquate pour les applications que nous visons. En augmentant la longueur du bloc le plus court, le nouvel arrangement obtenu est de type hexagonal avec une organisation cylindrique (C) de la phase minoritaire. A cause de la taille des domaines majoritaires, cette morphologie n'est pas la plus adaptée pour l'application photovoltaïque. En revanche, dans le cas où le copolymère atteint une organisation gyroïdale, les domaines de la phase minoritaire forment deux réseaux interpénétrés de symétrie cubique (G). Cette morphologie est obtenue dans une fourchette restreinte de longueur de bloc. Lorsque les blocs sont de dimensions comparables, l'assemblage du copolymère est de type lamellaire (L). Ces deux dernières conformations forment des réseaux interpénétrés à l'échelle du nanomètre, configurations favorables pour le photovoltaïque organique dans lesquelles le transport de charges jusqu'aux électrodes est envisageable.

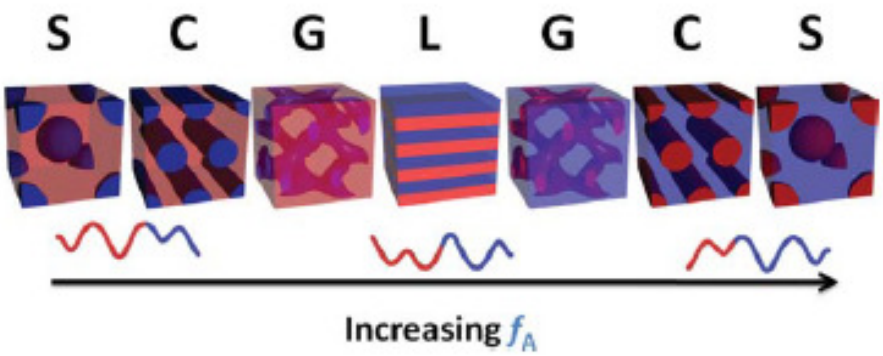


Figure 2 : Nanostructure observée pour les copolymères de type flexible-flexible en fonction de la fraction volumique de l'homopolymère A (en rouge). Organisation de la phase minoritaire de type : S) sphérique, C) Cylindrique, G) Gyroïde, L) Lamellaire lorsque la longueur des blocs est similaire[85].

1.2. Les copolymères à blocs rigide-flexible

L'étude de l'organisation des copolymères à blocs rigide-flexible résulte de la compétition entre la séparation de phase due à l'incompatibilité des blocs, qui comme pour les copolymères flexible-flexible dépend de leur fraction volumique ainsi que du degré d'immiscibilité des deux blocs, et l'organisation des chaines du bloc rigide conjugué par interactions de type π-stacking[86]. Contrairement aux copolymères flexible-flexible, et sous l'influence du bloc rigide, ce type de copolymère a la faculté d'atteindre plus facilement des structures de types lamellaire ou cristal-liquide au sein desquelles les blocs conjugués peuvent interagir (Figure 3)[87,88].

De manière générale, la Figure 3 présente l'évolution de l'auto-assemblage de ces copolymères en fonction de la dimension des blocs. Hormis le cas où le bloc rigide est largement prépondérant (a), les structures observées pour ce type de matériaux correspondent à la superposition de feuillets riches en blocs flexibles et en blocs rigides (b, c, d, e). Les structures cristal-liquide de type smectique (Figure 3 b, c et d) favorisent les interactions π entre blocs rigides et sont donc des morphologies intéressantes pour nos applications. Toutefois, lorsque le bloc flexible est largement prépondérant (structure « hockey pucks » (e)) la phase majoritaire est constituée de segments non conjugués ce qui diminue les interactions π entre les segments conjugués[89,90].

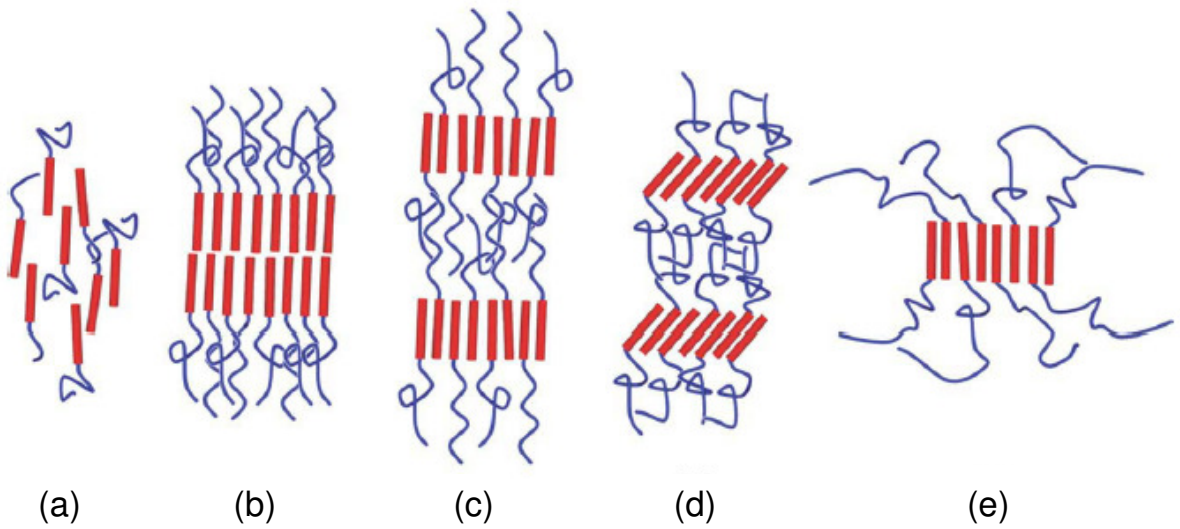


Figure 3 : Illustration de l'auto-assemblage des copolymères à blocs de type rigide-flexible en fonction de la taille des blocs : a) structure nématique, b) bicouche smectique, c) monocouche smectique, d) monocouche smectique, e) structure « hockey pucks »[91].

L'auto-assemblage de ces matériaux est toujours sujet à discussion et des travaux récents de simulation cherchent à décrire l'auto-organisation des copolymères rigide-flexible. Ainsi par son modèle SCF (Self-consistent-Field theory), l'équipe de Sun décrit l'évolution de l'organisation de tels copolymères en fonction de la taille des blocs. Cette équipe a pu mettre en évidence qu'en plus des morphologies lamellaire et cylindrique, des structures micellaires, gyroïdales et zigzag peuvent être obtenues avec ces matériaux. Toutefois, les auteurs restent prudents car ce travail de simulation reste un modèle approximatif car certains paramètres physiques sont négligés pu minimisés[92].

C'est cette capacité des copolymères à blocs possédant un bloc rigide à former des réseaux interpénétrés dans lesquels les interactions entre les blocs rigides sont favorisées qui font de cette famille de matériaux des candidats intéressants pour le photovoltaïque organique. C'est donc cette deuxième famille de copolymères à blocs qui nous intéressera par la suite pour la composition de nos couches photovoltaïques organiques.

2. Les copolymères à blocs en tant que couche active

De manière générale, les copolymères à blocs rigide-flexible peuvent se nano-structurer de façon à ce que les blocs rigides forment des nano-fibres, ou des lamelles, qui devraient faciliter le transport de charges[93,94]. De nombreux exemples de blocs rigides ont été rapportés dans la littérature.

2.1. Copolymères munis d'un bloc rigide de PPV

Les premières études utilisant les copolymères à blocs rigide-flexible comme matériau donneur-accepteur ont été réalisées dans les années 2000 par l'équipe d'Hadziioannou. Les copolymères sont constitués d'un bloc rigide donneur d'électrons dérivés du poly(p-phénylènevinylène) (PPV) et d'un bloc flexible de polystyrène (PS). Historiquement, le PPV est l'un des premiers polymères π-conjugués employé comme matériau donneur[95]. Ces travaux ont révélé en particulier une micro-séparation de phase entre le bloc PPV et le bloc PS avec formation de lamelles de PPV[96].

Les premières analyses effectuées sur un copolymère de la même famille après le greffage de molécules de C_{60} sur le bloc PS (Figure 4) ont montré que le copolymère greffé pouvait également s'organiser sous une forme lamellaire[97,98,99,100].

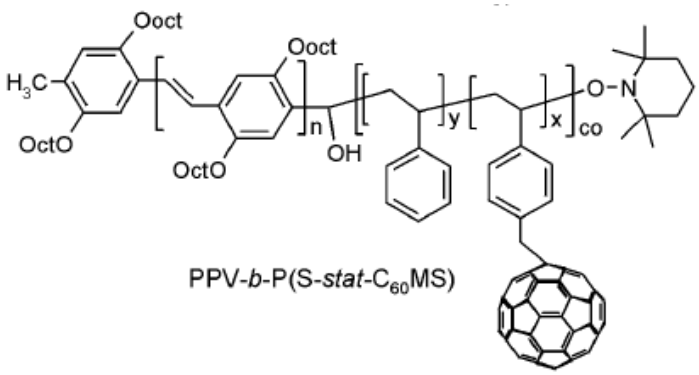


Figure 4 : Schématisation du copolymère PPV-*b*-P(S-*stat*-C_{60}MS)[98].

Vraisemblablement à cause de la différence de masse molaire entre les différentes fractions de copolymères pour une même synthèse, cette morphologie n'a pas été observée pour un copolymère issu d'une autre fraction. D'autres études ont permis de tester l'influence de la nature du bloc flexible sur l'organisation du bloc rigide. Ainsi les travaux menés sur les copolymères à base de PPV munis d'un bloc flexible de butylacrylate (PBA) révèlent une organisation lamellaire très prononcée du copolymère à blocs à l'état solide[101]. Le bloc PBA est une alternative intéressante au bloc PS en raison de sa plus faible température de transition vitreuse (donc une flexibilité plus grande) et sa très faible miscibilité avec le PPV. Néanmoins, comme cela a été montré par Barrau *et al.*, le greffage du C_{60} sur le bloc PBA perturbe considérablement l'auto-assemblage du copolymère[102]. Ceci a pour conséquence la formation de nanocristaux de C_{60} au détriment de la structure lamellaire observée auparavant (Figure 5). Les rendements photovoltaïques obtenus pour des dispositifs à base de PPV-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) n'ont pas excédé 0,1 %[103].

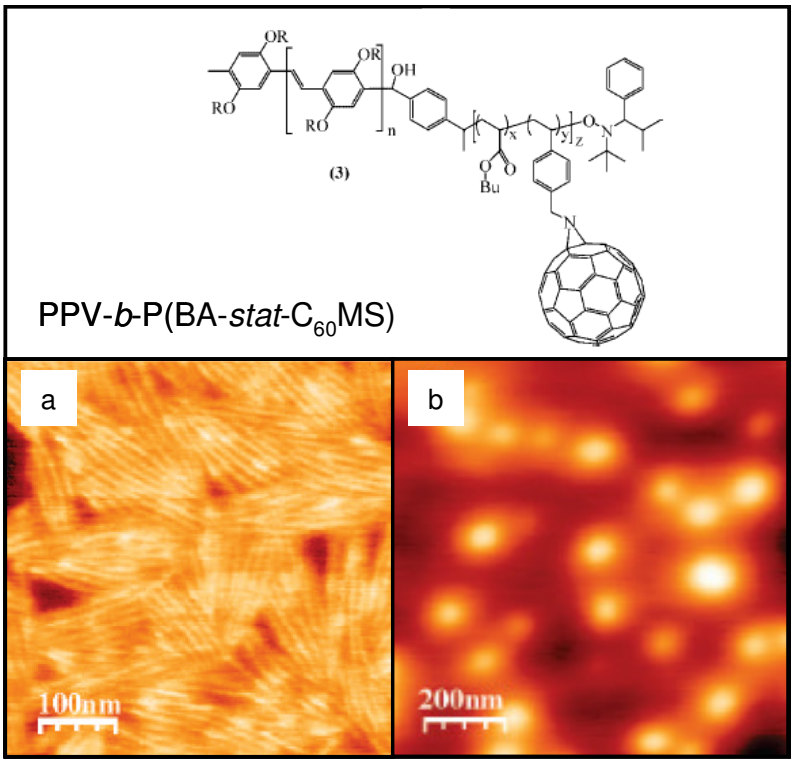


Figure 5 : Schématisation du copolymère PPV-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) et de l'auto-assemblage du copolymère observé par des images phase réalisées par AFM : a) avant greffage du bloc PBA par du C_{60} (recuit 15 min à 90°C) et b) après le greffage du bloc PBA par du C_{60} (recuit 60min à 90°C)[102].

Puisque le greffage direct du bloc souple par du C_{60} perturbe l'organisation de la couche active, une autre approche originale a été testée. Dans cette approche, le bloc flexible (non fonctionnalisé D ou A) est conçu de telle sorte qu'il a une affinité chimique supramoléculaire avec le fullerène. Ceci offre la possibilité d'attribuer la fonction d'accepteur d'électrons au copolymère en évitant de greffer le C_{60} de manière covalente sur le bloc flexible. Le bloc flexible choisi par Sary *et al.* est le poly(4-vinylpyridine) (P4VP)[104]. Dans ce travail, les auteurs se sont focalisés sur l'auto-assemblage du copolymère PPV-*b*-P4VP (sans PCBM) et ont pu reconstituer son diagramme de phase (Figure 6). Pour les fractions volumiques du bloc rigide élevées, la phase prépondérante est de type lamellaire. Toutefois, des structures de type sphérique ou hexagonal sont obtenues lorsque les fractions de P4VP sont élevées. Ce copolymère présente un mode de ségrégation dit « modéré » induisant une séparation de phase de type lamellaire et une organisation cristal liquide adaptées aux applications photovoltaïques.

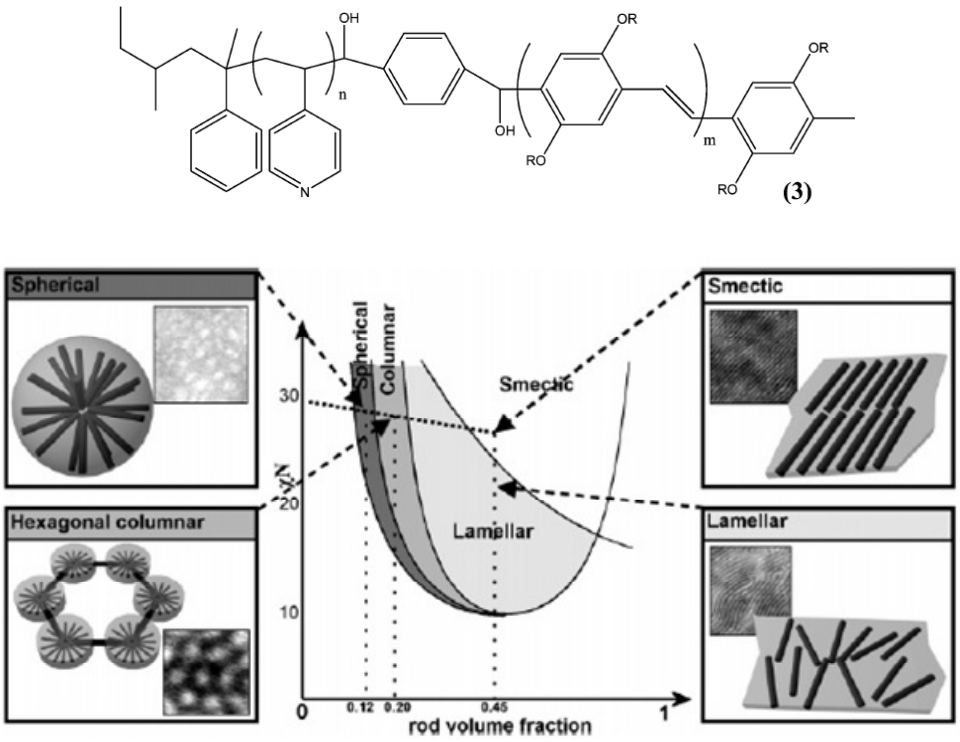


Figure 6 : Schématisation du copolymère PPV-*b*-P4VP et son diagramme de phase en fonction de la fraction volumique du bloc PPV[104].

Dans le même ordre d'idées, Sun a développé l'utilisation de copolymères à blocs donneur-accepteur de type rigide-f-rigide, où f est un petit segment flexible qui apporte de la flexibilité au copolymère[105,106]. Dans ces travaux, les deux blocs rigides sont des blocs conjugués à base de PPV. Le premier bloc (donneur d'électrons) est un dérivé de PPV non fonctionnalisé alors que le second bloc PPV porte des groupements sulfoniques le rendant accepteur. Pour apporter de la flexibilité au copolymère, les deux blocs D et A sont liés de manière covalente par un segment non conjugué (flexible). Bien que les tests photovoltaïques n'aient pas été réalisés, en s'appuyant sur son modèle SCF (cf paragraphe 1.2) Sun prédit que ce type de copolymères à blocs s'organisera selon une morphologie hexagonale ou lamellaire[107].

Dans le but de renforcer les interactions π-π et l'auto-assemblage des blocs rigides, le bloc PPV peut être remplacé par un bloc P3HT. En effet, le poly(3-héxylthiophène) est un polymère donneur d'électrons semicristallin dont les interactions π-π sont plus prononcées que celles du PPV.

2.2. Copolymères munis d'un bloc rigide de P3HT

2.2.1 Utilisation du C_{60} ou du PCBM comme accepteur d'électrons

L'équipe de McCullough a synthétisé des copolymères diblocs et triblocs munis d'un bloc rigide de P3HT et de blocs flexibles de natures différentes tels que du PS, du poly(méthylacrylate) (PMA) ou du polyuréthane. Les copolymères P3HT-*b*-PS et PS-*b*-

P3HT-*b*-PS en film s'auto-organisent pour former des nano-fibres. Les auteurs avancent l'hypothèse que les nano-fibres sont faites d'un cœur de P3HT (constituant minoritaire) enrobé par une coque de PS. La formation de ces fibres est sensible à la cinétique du dépôt puisqu'elle n'est pas observée lorsque les films sont élaborés à partir d'une solution à base d'un solvant volatil tel que le chloroforme (Figure 7)[108].

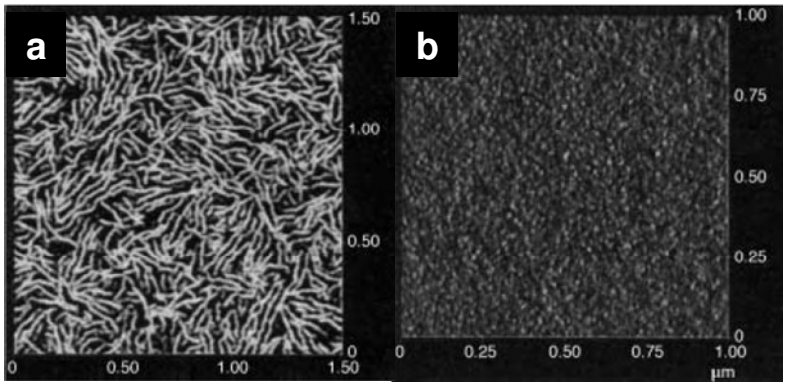


Figure 7 : Images AFM en phase de films de P3HT-*b*-PS a) dépôt de gouttes sur substrat fixe à partir d'une solution de toluène, b) dépot par tournette à partir d'une solution de chloroforme[108].

Des copolymères à blocs de type rigide-flexible pourvus de la fonction d'accepteur d'électrons ont été étudiés par Lee *et al.*. Le bloc flexible est composé de méthyl méthacrylate (MMA) et de 2-hydroxyethyl méthacrylate sur lequel a été greffé un dérivé du C_{60}. Comparativement au mélange P3HT:PCBM (de ratio équivalent), les auteurs ont montré à partir de mesures de photoluminescence que les films de copolymère présentent un meilleur transfert de charges entre les domaines donneur et accepteur (extinction de la photoluminescence). Ils expliquent ce comportement par la formation de domaines D et A de taille nanométrique qui favorisent la diffusion et la dissociation des excitons à l'interface D/A[109].

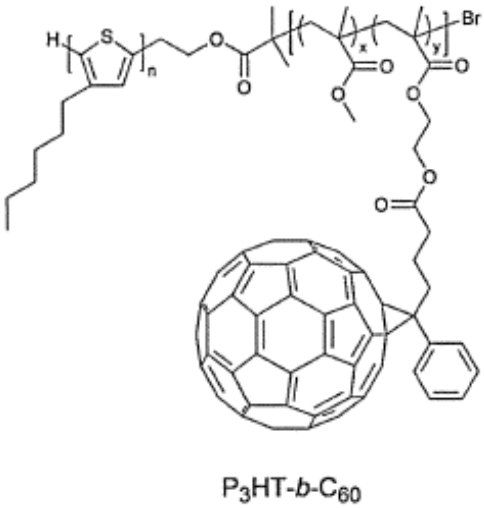


Figure 8 : Copolymère P3HT-*b*-C_{60}[109].

Suite à leurs précédents travaux sur les copolymères PPV-*b*-P4VP[104], Sary *et al.* ont développé des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP. La morphologie des films obtenus à partir d'un mélange P3HT-*b*-P4VP:PCBM est de type cylindrique et thermiquement stable. Avec ce concept, les auteurs ont réussi à obtenir un rendement de conversion photovoltaïque de 1,2% pour des structures inverses[79]. Une partie de mon travail de thèse fait suite à cette étude et se focalisera sur une analyse plus approfondie de la morphologie des mélanges P3HT-*b*-P4VP:PCBM ainsi que sur le transport de charge. Les copolymères étudiés dans le cadre de ma thèse comportent des blocs de tailles différentes à ceux étudiés par Sary.

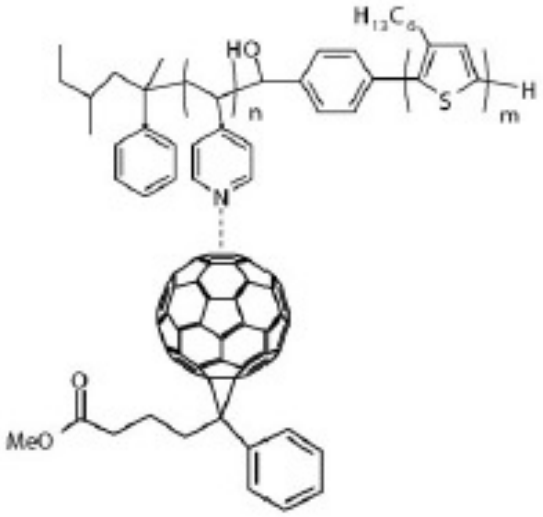


Figure 9 : Représentation de l'interaction chimique entre le copolymère P3HT-*b*-P4VP et le PCBM[79]**.**

Dans le registre même, Chueh *et al.* décrivent l'auto-organisation et les performances optoélectroniques des films de copolymère poly(3-héxylthiophène)-*b*-poly(3-phénoxyméthylthiophène) mélangé à du PCBM. Ce copolymère dont les deux blocs sont de nature donneur d'électrons, doit contribuer à la structuration du film mince et de ce fait apporter une meilleure mobilité des charges. Les films ont été traités après leur élaboration aux vapeurs de chloroforme et d'*o*-DCB[110]. Contrairement aux films traités dans le chloroforme, les films traités dans l'*o*-DCB se révèlent être mieux organisés et ont permis d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 2,8 %, pour un mélange copolymère:PCBM de 1:0,7.

Une approche originale, développée par Botiz et Darling, consiste en la synthèse de copolymères à blocs à base de P3HT susceptibles d'être partiellement dégradés afin d'introduire le matériau accepteur d'électrons dans les interstices créés au sein de la matrice de P3HT. Le bloc flexible du copolymère à base de poly(L-lactide) a pour vocation d'être dégradé dans une solution de soude puis ôté par un rinçage à l'eau. Le film de copolymère

ainsi modelé est trempé dans une solution contenant du C_{60} pendant plusieurs jours afin de remplir les interstices créés par du C_{60}[111].

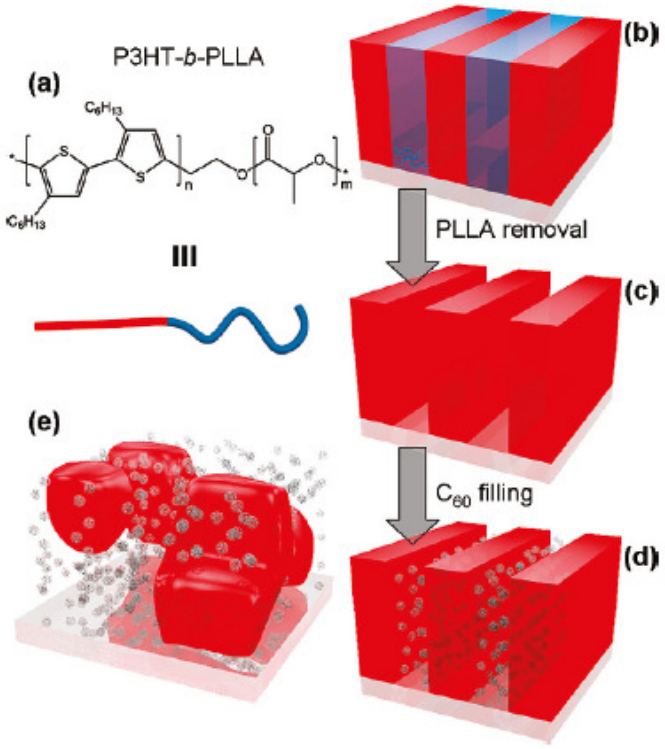


Figure 10 : a) Représentation du copolymère P3HT-*b*-PLLA et b-d) description du protocole de mise en œuvre pour l'obtention d'un réseau lamellaire interpénétré D/A. e) représentation d'une morphologie moins ordonnée obtenue par le mélange de l'homopolymère de P3HT et du C_{60}[111].

2.2.2. Utilisation du pérylène bisimide (BPI) comme accepteur d'électrons

Les pérylènes bisimides sont une alternative à l'utilisation du PCBM comme molécule accepteur d'électrons. Cette famille de molécules est connue pour ses capacités à former des domaines cristallins, très bons conducteurs d'électrons, et pour leurs propriétés d'absorption élevées. En mélange avec des polymères, le pérylène bisimide continue à former des domaines cristallins[112,113]. Plusieurs équipes ont mis au point des copolymères à blocs donneur-accepteur ayant pour bloc accepteur d'électrons le BPI. Plus particulièrement, les équipes de Emrick (Figure 11a)), Fréchet (Figure 11b), Segalman (Figure 11c) et Thelakkat (Figure 11d) ont créé des copolymères P3HT-*b*-BPI[114,115,116]. De manière générale, la compétition régnant entre la cristallisation des domaines P3HT et BPI influence directement l'organisation du copolymère à blocs[117]. Jusqu'à présent les performances photovoltaïques obtenues avec de tels systèmes avoisines 0,2 %. L'équipe de Thelakkat a montré que selon le traitement post-élaboration subi par les films de copolymère P3HT-*b*-BPI et selon la taille des blocs, ce type de matériaux a la faculté de s'organiser et de former des domaines cristallins de P3HT et de PBI (Figure 11d)[118,119]. De manière générale, le copolymère s'organise de telle sorte que le bloc PBI cristallise sous la forme de fibres au

sein de la matrice de P3HT. La comparaison de copolymères ayant des blocs BPI de même dimension a permis aux auteurs de mettre en évidence que les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues pour les copolymères ayant les plus longs blocs P3HT. Ils attribuent notamment ce résultat à la meilleure cristallinité du P3HT des copolymères.

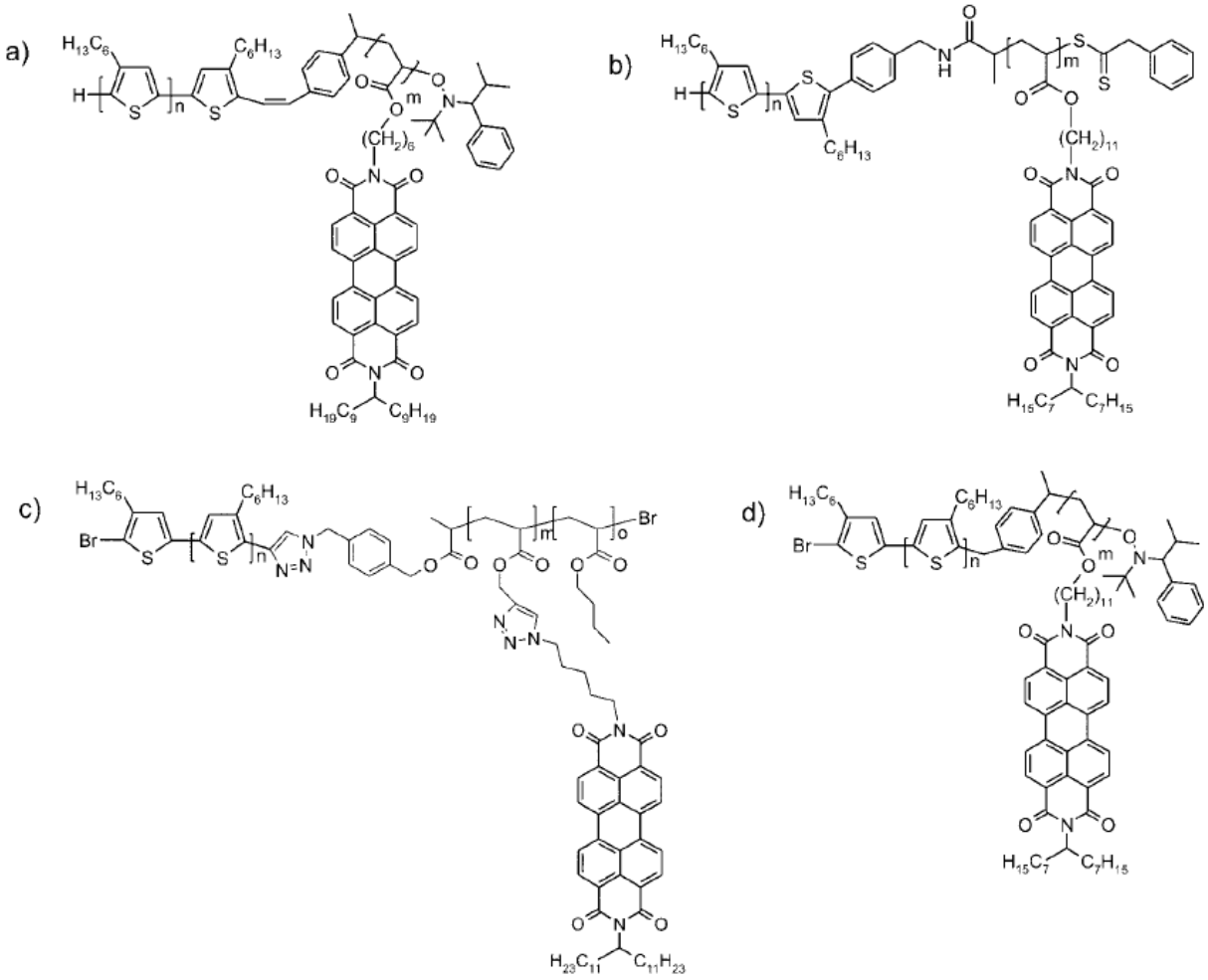


Figure 11 : Représentation schématique de copolymères à blocs P3HT-*b*-BPI[120]**.**

3. Les copolymères à blocs en tant que compatibilisant des mélanges P3HT:PCBM (additif)

Les copolymères à blocs peuvent aussi être employés dans le but de réduire la tension de surface entre deux milieux non-miscibles d'un mélange biconstituant hétérogène. L'équipe de Heeger propose pour la première fois d'utiliser ce concept pour compatibiliser les mélanges P3HT:PCBM (Figure 12). Le fait que le bloc rigide du copolymère soit à base de P3HT et le bloc flexible greffé par du C_{60} devrait amener le copolymère à se localiser préférentiellement à l'interface D/A. L'ajout de 5 % massique de ce copolymère à bloc au sein du mélange P3HT:PCBM a permis d'augmenter le rendement de conversion photovoltaïque de 35 % par rapport au mélange de référence P3HT:PCBM, pour atteindre 3,5 %[121].

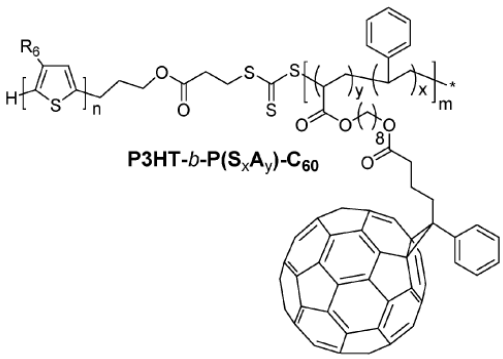
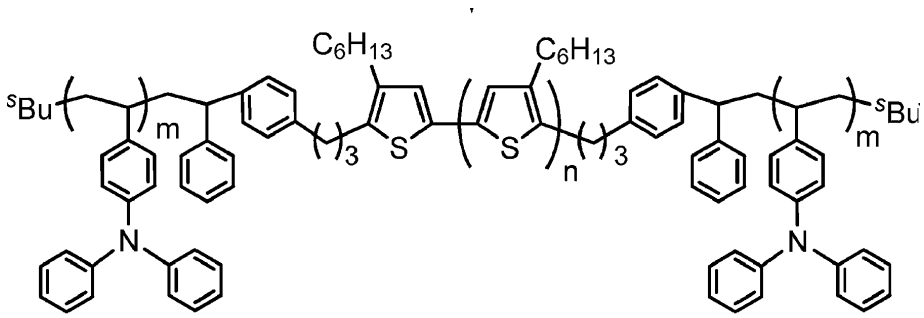


Figure 12 : Représentation du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(S_xA_y)-C_{60}[121].

Tsai *et al.* ont développé un copolymère triblocs constitué d'un homopolymère central de P3HT entouré par deux blocs identiques de poly(4-vyniltriphénylamine), bloc miscible dans le PCBM-C_{60} (Figure 13). L'introduction de moins de 5 % massique de copolymère au sein des mélanges P3HT:PCBM permet d'augmenter la mobilité des charges ainsi que le rendement des dispositifs photovoltaïques de 3,9 % à 4,4 %. La morphologie du mélange actif évolue en fonction de la concentration de copolymères et pour les mélanges les plus performants une structure fibrillaire est observée. De plus, les auteurs mettent en évidence une plus faible cristallisation du PCBM en présence du copolymère sans conséquence néfaste sur le transport de charge[122].



PTPA-P3HT-PTPA

Figure 13 : Schématisation du copolymère PTPA-P3HT-PTPA utilisé comme compatibilisant des mélanges P3HT:PCBM[122].

4. Conclusion et motivations de la thèse

Dans le chapitre précédent, nous avions mis en évidence l'importance de stabiliser et de contrôler la morphologie des couches organiques photovoltaïques pour développer des dispositifs solaires performants et durables. En nous appuyant sur les propriétés d'auto-assemblage des copolymères, nous avons pris le parti d'utiliser les copolymères à blocs de type rigide-flexible pour stabiliser les couches actives de nos cellules solaires.

Dans ce chapitre nous avons abordé deux utilisations possibles de ces matériaux pour le photovoltaïque organique. La première consiste à employer les copolymères à blocs en tant que constituant majoritaire des couches photo-actives. Dans ce cas, d'une part les copolymères apportent leur stabilité morphologique aux couches actives mais ils permettent aussi d'atteindre des morphologies inaccessibles avec de simples mélanges physiques de deux matériaux D et A, telle que la morphologie gyroïdale. Toutefois, les difficultés liées à la synthèse de molécules aussi complexes et au contrôle de leur structure macromoléculaire (longueur des blocs, nature des blocs, pureté…) ainsi qu'à l'influence non négligeable du procédé d'élaboration des films sur leur morphologie finale doivent être totalement maîtrisées pour permettre le développement de ce type de système. En outre, dans le cas particulier des copolymères rigide-flexible, il est indispensable de contrôler l'organisation du bloc flexible isolant afin qu'il n'entrave pas le transport des charges. La deuxième stratégie développée est l'utilisation des copolymères à blocs comme compatibilisant dans les mélanges D:A. Il a été démontré que cette voie peut être efficace pour stabiliser ou pour optimiser la morphologie de mélanges physiques prometteurs. Toutefois, du fait que nous soyons en présence d'un mélange ternaire, plus de paramètres doivent être pris en compte pour l'optimisation des mélanges.

Forts de l'expérience acquise lors de précédents travaux menés au sein du laboratoire, de nouveaux copolymères à blocs D-A ont été conçus. Ainsi le travail mené par Barrau et *al.* sur l'utilisation de copolymères PPV-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) nous a guidé vers l'utilisation de blocs rigides ayant un meilleur π-stacking. C'est ainsi que lors de sa thèse, Fanny Richard a synthétisé des copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) et P3HT-*b*-P4VP. Les copolymères P3HT-*b*-P4VP ayant déjà fait l'objet d'une première étude menée par Sary, ce travail de thèse s'inscrit donc dans la continuité de l'ensemble de ces travaux.

Ainsi, dans un premier temps ce manuscrit sera dédié à l'étude de ces deux familles de copolymères à blocs en tant que compatibilisants des mélanges P3HT:PCBM. Puis nous étudierons ces mêmes matériaux en tant que matériau principal de la couche active. Les copolymères P3HT-*b*-P4VP n'étant pas greffé par du C_{60}, nous les étudierons en mélange avec du PCBM.

* * *

[1] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 37), *Prog. Photovolt : Res. Appl.* **2011**, 19, 84-92.

[2] M.C. Scharber, D. Mülhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-Towards 10 % energy-conversion efficiency, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.

[3] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sacriftci, Organic Photovoltaics : Concepts and Realization, *Spring-Verlag*, **2003**.

[4] G. Hadziioannou, G. Malliaras, Semiconducting Polymers : chemistry, Physics and Engineering, *Wiley-VCH*, **2007**.

[5] D.K. Schroder, Semiconductor Material and device Characterization, *Wiley-Interscience*, **1990**.

[6] D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hummelen, V. Dyakonov, Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites, *Nanotechnology* **2004**, 15, 1317-1323.

[7] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841-843.

[8] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials* **2005**, 4, 864-868.

[9] J. Jo, S.S. Kim, S.I. Na, B.K. Yu, D.Y. Kim, Time dependent morphology evolution by annealing processes on polymer:fullerene blend solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 866-877.

[10] J.H. Park, J.S. Kim, J.H. Lee, W.H. Lee, K. Cho, Effect of annealing solvent solubility on the performance of poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene solar cells, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 13, 17579-17584.

[11] D. Kearns, M. Calvin, Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 950.

[12] C.W. Tang, Tow-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1985**, 48, 183-185.

[13] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, A. Wudl, Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 585-587.

[14] N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, U.S. Patent 5 331 183 (**1994**); U.S. Patent 5 454 880 (**1995**).

[15] S.H. Park, A. roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nature Photonics* **2009**, 3, 297-303.

[16] G. Zhao, Y. He, Y. Li, 6.5% efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and indene-C_{60} bisadduct by device optimization, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4355-4358.

[17] 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, D.M. Leeuw, Two-dimensional charge transport in self organized, high-mobility conjugated polymers, *Nature* **1999**, 401, 685-688.

[18] A.M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F.M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D.D.C. Bradley, J. Nelson, The effect of poly(3-hexylthiophene) molecular weight on charge transport and the performance of polymer:fullerene solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2373-2380.

[19] E. Bundgaard, F.C. Krebs, Low band gap polymer for organic photovoltaic, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 954-985.

[20] T.J. Prosa, M.J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb, *Macromolecules* **1992**, 25, 4364-4372.

[21] S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzel, T. Thurn-Albrecht, Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene), *Colloid Polym Sci* **2004**, 282, 932-938.

[22] M. Brinkmann, J.C. Wittmann, Orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) by directional solidification: a simple method to reveal the semicrystalline structure of a conjugated polymer, *Adv. Mat.* **2006**, 18, 860-863.

[23] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C_{60}: buckminsterfullerene, *Nature* **1985**, 318, 162-163.

[24] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of fullerenes and carbon nanotubes *Academic Press, New York* **1996**.

[25] J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 532-538.

[26] P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry*, J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050-1051.

[27] B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, Polymer-fullerene composite solar cells, *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, 46, 2-22.

[28] S.M. Tuladhar, D. Polplavskyy, S.A. Choulis, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, Ambipolar charge transport in films of methanofullerene and poly(phenylenevinylene)/methanofullerene blends, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1171-1182.

[29] M.T. Rispens, A. meetsma, R. Rittberger, C.J. Bradec, N.S. Sacriciftci, J.C. Hummelen, Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the effiency of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells, *Chem. Comm.* **2003**, 2116-2118.

[30] X. Yang, J.K.J. Van Duren, M.T. Rispens, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, M.A.J. Michels, J. Loos, Crystalline organization of a methanofullerene as used for plastic solar cell applications, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 802-806.

[31] C. Müller, T.A.M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J.M. Frost, D.D.C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Strutzmann, J. Nelson, Binary organic photovoltaic blends: a simple rationale for optimum compositions, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3510-3515.

[32] J.Y. Kim, C.D. Frisbie, Correlation of phase behaviour and charge transport in conjugated polymer/fullerene blends*, J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17726-17736.

[33] J. Zhao, A. Swinnen, G. Van Assche, J. Manca, D. Vanderzande, B. Van Mele, Phase diagramm of P3HT/PCBM blends and its implication for stability of morphology, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1587-1591.

[34] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. Stavrinou, D.D.C. Bradley, J. Nelson, Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends, *Nature Materials* **2008**, 7, 158-164.

[35] A. Swinnen, I. Haeldermans, M. Vande Ven, J. D'Haen, G. Vanhoyland, S. Aresu, M. D'Olieslaeger, J. Manca, Tuning the dimensions of C_{60}-based needlelike crystals in blended thin films, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 760-765.

[36] A. Swinnen, I. Haeldermans, P. Vanlaeke, J. D'Haen, J. Poortmans, M. D'Olieslaeger, J.V. Manca, Dual crystallization behaviour of polythiophene/fullerene blends, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007, 36, 251-256.

[37] R.M. Beal, A.Stavrinadis, J.H. Warner, J.M. Smith, H.E. Assender, A.A.R. Watt, The molecular structure of polymer-fullerene composite solar cells and its influence on device performance, *Macromolecules* **2010**, 43, 2343-2348.

[38] N.D. Treat, M.A. Brady, G. smith, M.F. Toney, E.J. Kramer, C.J. Hawker, M.L. Chabinyc, Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend, *Adv. Energy Mater*. **2011**, 1, 82-89.

[39] T. Agostinelli, S. Lilliu, J.G. Labram, M. Campoy-Quiles, M. Hampton, E. Pires, J. Rawle, O. Bikondoa, D.D.C. Bradley, T.D. Anthopoulos, J. Nelson, J.E. Macdonald, Real-time investigation of crystallization and phase-segregation dynamics in P3HT:PCBM solar cells during thermal annealing, *Adv. Funct. Mater*. **2011**, 21, 1701-1708.

[40] S. Lilliu, T. Agostinelli, E. Pires, M. Hampton, J. Nelson, J.E. Macdonald, Dynamics of crystallization and disorder during annealing of P3HT/PCBM bulk heterojunctions, *Macromolecules* **2011**, 44, 2725-2734.

[41] W.R. Wu, U.S. Jeng, C.J. Su, K.H. Wei, M.S. Su, M.Y. Chiu, C.Y. Chen, W.B. Su, A.C. Su, Competition between fullerene aggregation and poly(3-hexylthiophene) crystallization upon annealing of bulk heterojonction solar cells, *ASC Nano* **2011**, 5, 6233-6243.

[42] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C.J. Bradec, Influence of the molecular weight of polyl(3-hexylthiophene) on the performance of bulk heterojunction solar cells, *Chem. Mater*. **2005**, 17, 2175-2180.

[43] A. Zen, J. Pfaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J.P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors, *Adv. Funct. Mat.* **2004**, 14, 757-764.

[44] R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Fréchet, M.F. Toney, Dependence of regioregular poly(3-hexylthiophene) film morphology and field effect mobility on molecular weight, *Macromolecules* **2005**, 38, 3312-3319.

[45] C.H. Woo, B.C. Thompson, B.J. Kim, M.F. Toney, J.M.J Fréchet, The influence of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on fullerene-composite solar cell performance, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, 130, 16324-16329.

[46] R.J. Kline, D.M. Delongchamp, D.A. Fischer, E.K. Lin, L.J. Richter, M.L. Chabinyc, M.F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch, Critical role of side-chain attachment density on the order and device performance of polythiophenes, *Macromolecules* **2007**, 40, 7960-7965.

[47] M. Brinkmann, Structure and Morphology control in Thin Films of regioregular poly(3-hexylthiophene), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, 49, 1218-1233.

[48] K.E. Strawhecker, S.K. Kumar, J.F. Douglas, A. Karim, The critical role of the solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films, *Macromolecules* **2001**, 34, 4669-4672.

[49] V.D. Mihailetchi, H. Xie, B. de Boer, L.M. Popescu, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom, L.J.A. Koster, Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C_{61}-butyl acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 012107.

[50] M.N. Yusli, T. Way Yun, K. Sulaiman, Solvent effect on the thin film formation of polymeric solar cells, *Materials Letters* **2009**, 63, 2691-2694.

[51] L. Chang, W.A. Lademann, J.B. Bonekamp, K. Meerholz, A.J. Moulé, Effect of trace solvent on the morphology of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater*. **2001**, 21, 1779-1787.

[52] S.S. Van Bavel, E. Sourty, G. de With, K. Frolic, J. Loos, Relation between photoactive layer thickness, 3D morphology, and device performance in P3HT/PCBM bulk-heterojunction solar cells, *Macromolecules* **2009**, 42, 7396-7403.

[53] B. Watts, W.J. Belcher, L. Thomsen, H. Ade, P.C. Dastoor, A quantitative study of PCBM diffusion during annealing of P3HT:PCBM blend films, *Macromolecules* **2009**, 42, 8392-8397.

[54] X. Yang, A. Alexeev, M.A.J. Michels, J. Loos, Effect of spatial confinement on the morphology evolution of thin poly(*p*-phenylenevinylene)/methanofullerene composite films, *Macromolecules* **2005**, 38, 4289-4295.

[55] M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. stavrinou, D.D.C. Bradley, J. Nelson, Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion polymer:fullerene solar cell blends, *Nature Materials* **2008**, 7, 158-164.

[56] G.L. Desti, T.F. Keller, M. Catellani, F. Punzo, K.D. Jandt, G. Marletta, Crystalline monolayer ordering at substrate/polymer interfaces in poly(3-hexylthiophene) ultrathin films, *Macromol. Chem. Phys*. **2011**, 212, 905-914.

[57] S.S. Van Bavel, E. Sourty, G. de With, J. Loos, Three-dimensional nanoscale organization of bulk heterojunction polymer solar cells, *Nano Lett*. **2009**, 9, 507-513.

[58] F. Padinger, R.S. Rittberger, N. Sariciftci, Effects of postporduction treatment on platic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85-88.

[59] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater*. **2005**, 15, 1617-1622.

[60] Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, L.L. Chua, U. Steiner, R.H. Friend, Surface-directed spinodal decomposition in poly[3-hexylthiophene] and C_{61}-butyric acid methyl ester blends, *ACS Nano* **2011**, 5, 329-336.

[61] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Janssen, Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells, *Nano Letters* **2005**, 5, 579-583.

[62] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *Adv. Mater*. **2009**, 21, 1193-1196.

[63] Y.C. Huang, S.Y. Chuang, M.C. Wu, H.L. Chen, C.W. Chen, W.F. Su, Quantitative nanoscale monitoring the effect of annealing process on the morphology and optical properties of poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenylC61-butyric acid methyl ester thin film used in photovoltaic devices, *J. Appl. Phys*. **2009**, 106, 034506.

[64] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self organization of polymer blends, *Nature Materials* **2005**, 4, 864-868.

[65] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, “Solvent annealing” effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1636-1644.

[66] J. H. Park, J. S. Kim, J.H. Lee, W. H. Lee, K. Cho, Effect of annealing solvent solubility on the performance pf poly(3-hexylthiophene)/methanofullerene solar cells, *J. Phys. Chem*. **2009**, 13, 17579-17584.

[67] Y. Zhao, Z. Xie, Y. Qu, Y. Geng. L. Wang, Solvent-vapor treatment induced performance enhancement of poly(3-hexylthiophene): methanofullerene bulk-heterojunction photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 0435004.

[68] H. Tang, G. Lu, L. Li, Y. Wang, X. Yang, Precise construction of PCBM aggregates for polymer solar cells via multi-step controlled solvent vapor annealing, *J. Mater. Chem*. **2010**, 20, 683-688.

[69] S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly, S. Guillerez, Poly(3-hexylthiophene) fibers for photovltaic applications, *Adv. Funct. Mater***. 2007**, 17, 1377-1384.

[70 A. Moulé, K. Meerholz, Controlling morphology in polymer-fullerene mixtures, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 240-245.

[71] L. Li, G. Lu, X. Yang, Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution, *J. Mater. Chem*. **2008**, 18, 1984-1990.

[72] S. Sun, T. Salim, L.H. Wong, Y. Lim, F. boey, Y.M. Lam, A new insight into controlling poly(3-hexylthiophene) nanofiber growth through a mixed-solvent approach for organic photovoltaics applications, *J. Mater. Chem*. **2011**, 21, 377-386.

[73] J.S. Kim, J.H. Lee, J.H. Park, C. Shim, M. Sim, K. Cho, High-efficiency organic solar cells based on performed poly(3-hexylthiophene) nanowires, *Adv. Funct. Mater*. **2011**, 21, 480-486.

[74] T. Walim, L.H. Wong, B. Bräuer, R. Kukreja, Y.L. Foo, Z. Bao, Y.M. Mal, Solvent additives and their effects on blend morphologies of bulk heterojunctions, *J. Mater. Chem.* **2001**, 21, 242-250.

[75] K. Sivula, Z.T. Ball, N. Watanabe, J.M.J Fréchet, Amphiphil diblock copolymer compatibilizers and their effect on the morphology and performance of polythiophene:fullerene solar cells, *Adv. Mater*. **2006**, 18, 206-201.

[76] R. Bechara, N. Leclerc, P. Lévêque, F. Richard, T. Heiser, G. Hadziioannou, Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thieno-thiophene based copolymers as nucleation agents for polythiophene crystallization, *Appl. Phys. Lett.* **2008***,* 93, 013306.

[77] G. Tu, A. Bilge, S. Adamczyk, M. Forster, R. Heiderhoff, L.J. Balk, D. Mühlbacher, M. Morana, M. Koppe, M.C. Scharber, S.A. Choulis, C.J. Bradec, U. Scherf, The influence of interchain branches on solid state packing, hole mobility and photovoltaic properties of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1781-1785.

[78] H. Yan, Y. Yan, Z. Yu, Z. Wei, Self-assembling branched and hyperbranched nanostructures of poly(3-hexylthiophene) by solution process, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 3257-3262.

[79] N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévêque, J.N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, R. Menzzenga, A new supramolecular route for use of rod-coil block copolymers in photovoltaic applications, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 763-768.

[80] L. Leibler, Theory of microphase separation in block copolymers, *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.

[81] M.W. Matsen, F.S. Bates, Unifying weal and strong segregation block copolymer, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098.

[82] F.S. Bates, Polymer-polymer phase behaviour, *Science* **1991**, 251, 898-905.

[83] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en œuvre, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* **2001**. ISBN 2-88074-415-6.

[84] Z.G. Wang, S.A. Safran, Curvature elasticity of diblock copolymer monolayers, *J. Chem. Phys* **1991**, 94, 679-687.

[85] F.S. Bates and G.H. Fredrickson, Block copolymers-designer soft materials, *Physics Today* **1999**, 32-38.

[86] M. Reenders, G. Ten Brinke, Compositional and orientational ordering in rod-coil diblock copolymer melts, *Macromolecules* **2002**, 35, 3266-3280.

[87] B.D. Olsen, R.A. Segalman, Structure and thermodynamics of weakly segregated rod-coil block copolymers, *Macromolecules* **2005**, 38, 10127-10137.

[88] B.D. Olsen, R.A. Segalman, Nonlamellar phase asymmetric rod-coil block copolymers at increased segregation strengths, *Macromolecules* **2007**, 40, 6922-6929.

[89] D.R.M. Williams, G.H. Fredrickson, Cylindrical micelles in rigid-flexible diblock copolymers, *Macromolecules* **1992**, 25, 3561-3568.

[90] C.L. Liu, C.H. Lin, C.C. Kuo, S.T. Lin, W.C. Chen, Conjugated rod-coil bloc copolymers: synthesis, morphology, photophysical properties, and stimuli-responsive applications, *Prog. Polym*. Sci. **2011**, 36, 603-637.

[91] A. De Cuendias, R.C. Hiorns, E. Cloutet, L. Vignau, H. Cramail, Conjugated rod-coil block copolymers and optoelectronic applications, *Polym. Int*. **2010**, 59, 1452-1476.

[92] J.Z. Chen, C.X. Zhang, Z.Y. Sun, Y.S. Zheng, L.J. An, A novel self-consistent-field lattice model for block copolymers, *J. Chem. Phys*. **2006**, 124, 104907.

[93] R. Verduzco, I. Botiz, D.L. Pickel, S.M. Kilbey II, K. Hong, E. Dimasi, S.B. Darling, Polythiophene-*block*-polyfluorene and polythiophene-*block*-poly(fluorine-*co*-benzothiadiazole):insights into the self-assembly of all-conjugated block copolymers, *Macromolecules* **2001**, 44, 530-539.

[94] C.H. Braun, B. Schöpf, C. Ngov, C. Brochon, G. Hadziioannou, E.J.W. Crossland, S. Ludwigs, Synthesis and thin film phase behaviour of functional rod-coil block copolymers based on poly(para-phenylenevinylene) and poly(lactic acid), *Macromol. Rapid Commun*. **2011**, 32, 813-819.

[95] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* **1990**, 347, 539-541.

[96] N. Sary, R. Menzzenga, C. Brochon, G. Hadziioannou, J. Ruokolainen, Weakly segregated smectic C lamellar cluster in blends of rods and rod-coil block copolymers, *Macromolecules* **2007**, 40, 3277-3286.

[97] U. Stalmach, B. De Boer, C. Videlot, P.F. Van Hutten, G. Hadziioannou, Semiconducting diblock copolymers synthesized by means of controlled radiacal polymerization techniques, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5464-5472.

[98] B. De Boer, U. Stalmach, P.F. Van Hutten, C. Melzer, V.V. Krasnikov, G. Hadziioannou, Supramolecular self-assembly and opto-electronic properties of semiconducting block copolymers, *Polymer* **2001**, 42, 9097-9109.

[99] M.H. van der Veen, B. De Boer, U. Stalmach, K.I. van de Wetering, G. Hadziioannou, Donor-acceptor diblock copolymers based on PPV and C_{60}: synthesis, thermal properties, and morphology, *Macromolecules* **2004**, 37, 3673-3684.

[100] T. Heiser, G. Adamopoulos, M. Brinkmann, U. Giovanella, S. Ould-Saad, C. Brochon, K.I. Van De Wetering, G. Hadziioannou, Nanostructure of self-assembled rod-coil block copolymer films for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* **2006**, 511, 219-223.

[101] U. Stalmach, B. De Boer, A.D. Post, P.F. Van Hutten, G. Hadziioannou, Synthesis of conjugated macromolecular initiator for nitroxide-mediated free radical polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 428-430.

[102] S. Barrau, T. Heiser, R. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. Van De Wetering, G. Hadiizoannou, Self-assembling of novel fullerene grafted donor-acceptor rod-coil block copolymers, *Macromolecules* **2008**, 41, 2701-2710.

[103] F. Richard, conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs « bâtonnet-pelote » en vue d'applications photovoltaïques : de la macromolécule au dispositif, *Manuscrit de thèse* **2008**.

[104] S. Sary, L. Rubatat, C. Brochon, G. Hadziiouannou, J. Ruokalainen, R. Mezzenga, Self-assembly of poly(diethylhexylloxy-p-phenylenevinylene)-b-poly(4-vinylpyridine) rod-coil block copolymer systems, *Macromolecules* **2007**, 40, 6990-6997.

[105] S.S. Sun, Design of block copolymer solar cell, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2003**, 79, 257-264.

[106] S.S. Sun, C. Zhang, A. Ledbetter, S. Cho, K. Seo, C.E. Bonner, Photovoltaic enhancement of organic solar cells by a bridged donor-acceptor block copolymer approach, *Appl. Phys. Lett* **2007**, 90, 043117.

[107] J.Z. Chen, Z.Y. Sun, C.X. Zhang, L.J. An, Z. Tong, Self-assembly of rod-coil-rod ABA-type triblock copolymers, *J. Chem. Phys*. **2008**, 128, 074904.

[108] J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R.D. McCullough, Tuning the electrical conductivity and self-assembly of regioregular polythiophene by block copolymerization : nanowire morphologies in new di- and triblock copolymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 329-332.

[109] J.U. Lee, A. Cirpan, T. Emrick, T.P. Russell, W.H. Jo, Synthesis and photophysical property of well-defined donor-acceptor diblock copolymer based on regioregular poly(3-hexylthiophene) and fullerene, *J. Mater. Chem.* **2009**,19, 1483-1489.

[110] C.C. Chueh, T. Higashihara, J.H. Tsai, M. Ueba, W.C. Chen, All-conjugated diblock copolymer of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(3-phenoxymethylthiophene) for field-effect transistor and photovoltaic applications, *Organic Electronics* **2009**, 10, 1541-1548.

[111] I. Botiz, S.B. Darling, Self-assembly of poly(3-hexylthiophene)-block-polylactide block copolymer and subsequent incorporation of electron acceptor material, *Macromolecules* **2009**, 42, 8211-8217.

[112] J.J. Dittmer, E.A. Marseglia, R.H. Friend, Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells, *Adv. Mater*. **2000**, 12, 1270-1274.

[113] JJ. Dittmer, R. Lazzaroni, P. Leclère, P. Moretti, M. Granström, K. Petrisch, E.A. Marseglia, R.H. Friend, J.L. Brédas, H. Rost, A.B. Holmes, Crystal network formation in organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 61, 53-61.

[114] Q. Zhang, A. Cirpan, P. Russell, T. Emrick, Donor-acceptor poly(thiophene-block-perylene diimide) copolymers : synthesis and solar cell fabrication, *Macromolecules* **2009**, 42, 1079-1082.

[115] S. Rajaram, P.B. Armstrong, B.J. Kim, J.M.J. Fréchet, Effect of addition of diblock copolymer on blend morphology and performance of poly(3-hexylthiophene):perylene diimide solar cells, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1775-1777.

[116] Y. Tao, B. McCulloch, S. Kim, R.A. Segalman, The relationship between morphology and performance of donor-acceptor rod-coil block copolymer solar cells, *Soft Matter* **2009**, 5, 4219-4230.

[117] R.V. Castillo, A.J. Müller, Crystallization and morphology of biodegradable or biostable single and double crystalline block copolymers, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 516-560.

[118] M. Sommer, S. Hüttner, U. Steiner, M. Thelakkat, Influence of molecular weight on the solar cell performance of double-crystalline donor-acceptor block copolymers, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 183308.

[119] M. Sommer, S. Huettner, M. Thelakkat, Donor-acceptor block copolymers with nanoscale morphology for photovoltaic applications, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 228, 123-153.

[120] M. Sommer, S. Hüttner, M. Thelakkat, Donor-acceptor block copolymers for photovoltaic applications, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10788-10797.

[121] C. Yang, J.K. lee, A.J. Heeger, F. Wudl, Well-defined donor-acceptor rod-coil block copolymers based on P3HT containing C_{60}: the morphology and role as a surfactant in bulk-heterojunction solar cells, *J. Mat. Chem.* **2009**, 19, 5416-5423.

[122] J.H. Tsai, Y.C. Lai, T. Higashihara, C.J. lin, M. Ueda, W.C. Chen, enhancement of P3HT/PCBM photovoltaic efficiency using the surfactant of triblock copolymer containing poly(3-hexylthiophene) and poly(4-vyniltriphenylamine) segments, *Macromolecules* **2010**, 43, 6085-6091.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Description des copolymères à blocs

Ce chapitre est dédié à la présentation des copolymères à blocs étudiés tout au long de ce travail de thèse. Un bref rappel de la synthèse de ces matériaux ainsi que de certaines de leurs propriétés sera fait (pour plus d'information se rapporter à la thèse de Fanny Richard)[1].

1. Les copolymères à blocs avec C_{60} greffés

Les copolymères à blocs rigide-flexible (« rod-coil ») de type poly(3-hexylthiophène)-*bloc*-poly(butylacrylate-*stat*-chloromethylstyrene-C_{60}) (P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS)) ont été conçus en vue d'applications photovoltaïques par Fanny Richard dans le cadre de son doctorat[2]. De ce fait, ils présentent un bloc rigide donneur d'électrons et un bloc flexible accepteur d'électrons. Ces copolymères comprennent un bloc rigide de P3HT régiorégulier et un bloc flexible PBA-co-CMS greffé par du C_{60}.

Dans un premier temps, le bloc de P3HT est synthétisé par la méthode de polymérisation par Grignard Méthathèse (GRIM)[3]. Le copolymère à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS) est ensuite obtenu par polymérisation radicalaire vivante du bloc statistique PBA-co-CMS à partir du macro-amorceur de P3HT. Enfin, le copolymère à blocs greffé de fullerènes est atteint par azidation des unités CMS, puis réaction sur le fullerène. La structure du copolymère greffé P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) est illustrée par la Figure 1.

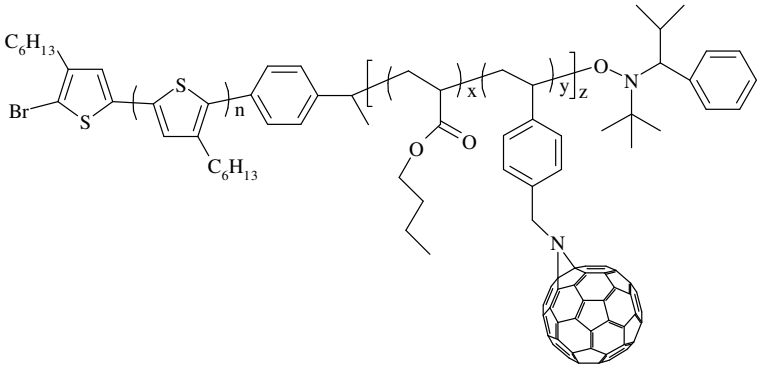


Figure 1 : Schéma du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS).

Lors de ma thèse, j'ai essentiellement utilisé un matériau de cette famille de copolymères à blocs comme additif dans les mélanges P3HT:PCBM. Les caractéristiques de ce matériau sont décrites dans le Tableau 1.

Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Rod rr [%]	Coil Mn [kg/mol]	C60/chaîne	C_{60} dans copolymère [%]
14.0	2.0	93	9.4	6.3	28%

Tableau 1 : Caractéristiques et composition du copolymère à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS).

2. Les copolymères à blocs non greffés par du C_{60}

Avec cette nouvelle famille de matériaux, une approche originale est abordée : les copolymères à blocs sont toujours munis d'un bloc rigide de P3HT régiorégulier, donneur d'électrons, et d'un bloc souple à base de poly(4-vinylpyridine) (P4VP) isolant. Le caractère accepteur est apporté par la complexation de la P4VP avec le fullerène du PCBM par transfert de charge entre le doublet libre de l'azote de la vinylpirydine et le fullerène très électrophile. L'incompatibilité entre les blocs P3HT et P4VP étant plus importante que celle entre les blocs P3HT et le PBA-*stat*-CMS, une meilleure séparation de phase est attendue. Le copolymère à blocs P3HT-*b*-P4VP est schématisé par la Figure 2.

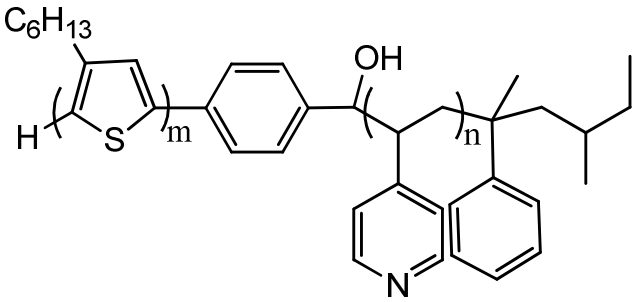


Figure 2 : Illustration de la molécule P3HT-*b*-P4VP.

Deux voies de synthèse différentes du bloc P4VP ont été employées : par polymérisation anionique et par polymérisation contrôlée. La synthèse par polymérisation anionique a été réalisée dans le cadre du doctorat de Fanny Richard et la seconde voie a été explorée dans le cadre de la thèse de Sébastien Mognier.

La synthèse par polymérisation anionique, de type convergente, nécessite dans un premier temps la post-fonctionnalisation du P3HT, synthétisé par GRIM, à l'aide d'un groupement aldéhyde. La P4VP, est synthétisée par polymérisation anionique et cette polymérisation est stoppée par addition du P3HT fonctionnalisé dans le milieu réactionnel. Ainsi l'anion de la chaîne en croissance de P4VP va réagir par substitution nucléophile sur l'aldéhyde terminal du P3HT pour former le copolymère. La polydispersité moyenne obtenue avec ce type de polymérisation est de 1,4.

La synthèse par polymérisation radicalaire, ici de type divergente, est moins sensible que la polymérisation anionique à l'eau et aux impuretés. Elle est contrôlée dans notre cas par les nitroxydes (communément appelés NMRP) et ne fait pas intervenir de métaux de transition. Le bout de chaîne de P3HT en croissance, au cours de la polymérisation du type GRIM, est fonctionnalisé *in-situ*. Le macroamorceur de P3HT est obtenu par modification de la fonction en bout de chaîne sur lequel on vient greffer le nitroxyde. Ce dernier permet d'amorcer la polymérisation radicalaire de la plupart des monomères acrylates et styrèniques dont la 4-vinylpyridine (4VP). En réglant le temps de réaction, il est possible d'ajuster la masse molaire du bloc flexible (P4VP). Les copolymères rigide-flexible ainsi obtenus possèdent une polydispersité moyenne de 1,3.

Les caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie convergente et par voie divergente sont respectivement développées dans les Tableaux 2 et 3. Pour les deux familles de P3HT-*b*-P4VP, la masse du bloc flexible de P4VP varie, seul le bloc rigide reste inchangé d'un matériau à l'autre d'une même famille. Ainsi, l'influence de la taille du bloc flexible sera mise en évidence.

Copolymère	Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Coil Mn [kg/mol]
A	11.1	3.1	8
B	8.6	3.1	5.5

Tableau 2 : Caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie convergente.

Copolymère	Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Coil Mn [kg/mol]
C	7.8	2.8	5
D	10.8	2.8	10
E	22.8	2.8	20

Tableau 3 : Caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie radicalaire.

***

Etude des copolymères à blocs comme agents compatibilisants des mélanges P3HT:PCBM

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1.1, la morphologie du mélange donneur:accepteur qui compose la couche active est un paramètre majeur qui conditionne les bonnes performances des dispositifs photovoltaïques organiques. Dans ce chapitre, notre principal objectif sera de contrôler la morphologie des mélanges P3HT:PCBM par l'ajout d'un additif. En particulier, le rôle de ces additifs est d'empêcher la macro-séparation de phase qui peut apparaître lors de l'élaboration et/ou de l'utilisation des composants.

La première voie explorée pour contrôler et stabiliser la morphologie des couches actives des cellules solaires organiques consiste en l'incorporation de copolymères à blocs, portant les fonctions donneur et accepteur d'électrons, comme compatibilisant des mélanges P3HT:PCBM. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1.2, différents groupes de recherche ont montré une stabilité accrue des mélanges P3HT:PCBM grâce à l'utilisation de ce type de compatibilisants.

Au cours de ce travail, deux compatibilisants différents vont être étudiés et comparés. La première partie de ce chapitre portera sur l'étude du copolymère à blocs donneur-accepteur poly(3-hexylthiophène)-*bloc*-poly(butylacrylate-*stat*-chloromethylstyrene-C_{60}), P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS), possédant des liaisons covalentes entre le bloc flexible et le fullerène accepteur d'électrons[4]. La deuxième voie explorée consiste en l'utilisation de copolymères poly(3-hexylthiophène)-*bloc*-poly(4-vinylpyridine), P3HT-*b*-P4VP, comme additif au sein des mélanges P3HT:PCBM. Bien que cette famille de copolymères comprenne un bloc P3HT donneur d'électrons, elle ne possède pas intrinsèquement la fonction d'accepteur d'électrons. Néanmoins, le bloc flexible P4VP du copolymère présente une forte affinité chimique avec le fullerène et par complexation avec ce dernier, il permet au copolymère P3HT-*b*-P4VP de présenter les deux caractères donneur et accepteur d'électrons. L'influence respective de la taille de chacun des deux blocs, sur la capacité de cette famille de copolymère à stabiliser le mélange P3HT:PCBM, sera mise en avant dans une seconde partie.

Enfin, l'utilisation d'un même bloc rigide (le P3HT) facilitera la comparaison entre ces deux matériaux.

1. Préparation des mélanges ternaires

Les films minces constitués de P3HT, de PCBM et de compatibilisant sont préparés à partir de solutions diluées dans de l'*ortho*-dichlorobenzène (la concentration globale des solutions est de 40 $g.L^{-1}$) et sont déposés sur les substrats par tournette (se reporter à l'annexe pour plus de détails sur cette méthode de dépôt). Deux ratios massiques entre le P3HT et le PCBM sont abordés dans cette étude : 1:0,6, et 1:1. Une étude systématique des performances photovoltaïques mesurées en atmosphère inerte (moyennées sur deux échantillons comportant quatre diodes chacun) est réalisée en fonction de la quantité de copolymère à blocs dans chacune de ces deux conditions. Afin de définir dans quelle proportion chaque matériau a été introduit, le calcul des masses pour le ratio 1:1 est le suivant : la fraction massique de PCBM dans le mélange est fixée à 0,5 alors que celle du P3HT et du compatibilisant sont respectivement fixées à 0,5-X et X, où X varie de 0 à 0,1.

Etant donné que cette étude s'est déroulée sur plusieurs mois, différents lots de matériaux commerciaux, dont voici les références et caractéristiques, ont été utilisés. Dans la première étude (matériau P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS)), le *rr*-P3HT a été acheté auprès de deux fournisseurs : Aldrich et Merck. Ces P3HT sont respectivement régioréguliers à 90% et 97% et ont une masse molaire (déterminée par RMN du proton et par CES) de 24,3 $kg.mol^{-1}$ et de 20 $kg.mol^{-1}$. Le P3HT provenant de chez Aldrich est principalement utilisé dans l'investigation de la stabilité des composants alors que le matériau de chez Merck est utilisé dans le reste de l'étude. Quant au PCBM utilisé, il provient de chez Nano-C et est pur à 99.5 %.

Pour la deuxième étude, portant sur les P3HT-*b*-P4VP, le P3HT a été acheté chez Rieke Metals et a une régiorégularité supérieure à 98 % ainsi qu'une masse molaire inférieure à 50 $kg.mol^{-1}$ (données fournisseur pour le P3HT P200). Le PCBM est fourni par Solenn BV.

2. L'additif P3HT-*b*-P(BA-stat-C_{60}MS)

Le copolymère à blocs rigide-flexible P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) utilisé dans le cadre de cette étude présente un bloc rigide donneur d'électrons de P3HT régiorégulier et un bloc flexible PBA-co-CMS greffé par du C_{60} (Figure 1). La taille des blocs rigide et flexible sont respectivement de 2 $kg.mol^{-1}$ et de 9,4 $kg.mol^{-1}$.

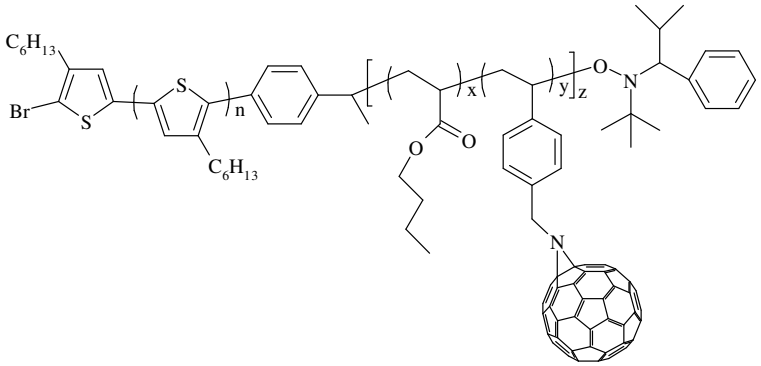


Figure 1 : Structure chimique du copolymère P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS).

2.1. Caractérisations photovoltaïques en fonction du ratio massique P3HT:PCBM

Pour les deux ratios massiques P3HT:PCBM égaux à 1:0,6 et 1:1, l'évolution du rendement photovoltaïque en fonction du pourcentage en copolymère (défini par 100·X) est représentée sur la Figure 2. Comme les performances et la reproductibilité du système de référence P3HT:PCBM sont améliorées par un recuit post-élaboration de 15 minutes à 140°C, nous avons systématiquement effectué ce traitement sur tous les échantillons, et cela quelque soit la teneur en copolymères[5]. Pour le ratio 1:1, le rendement photovoltaïque augmente lorsque le pourcentage de copolymère avoisine 2 %. Au-delà, le rendement chute progressivement. Dans le cas du ratio 1:0,6, deux paliers se distinguent : le rendement est constant pour les mélanges contenant 0 % et 1 % de copolymère. Entre 1 et 2 % le rendement chute puis reste constant pour 2 à 8 %.

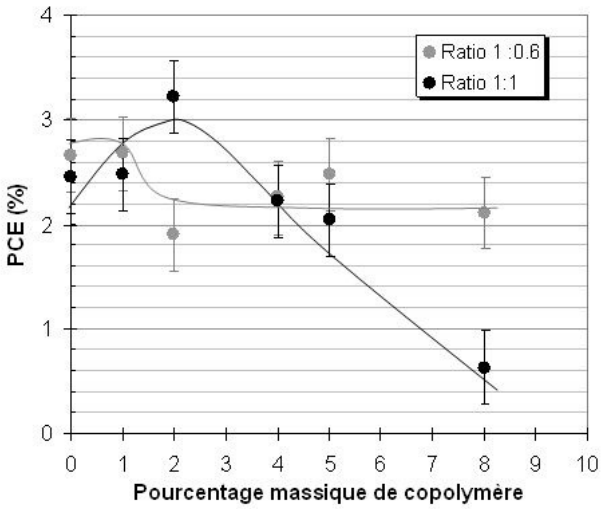


Figure 2 : Evolution du rendement photovoltaïque en fonction du pourcentage massique de copolymère dans les mélanges P3HT:PCBM de ratio 1:0.6 et 1:1 après un recuit de 15 minutes à 140°C.

Les paramètres photovoltaïques des mélanges ternaires, P3HT:PCBM :copolymère, sont détaillées dans les Tableaux 1 et 2 en fonction du pourcentage de copolymère pour les deux ratios 1:0,6 et 1:1.

Pour le mélange 1:0,6, l'ajout du copolymère n'influence que faiblement les performances photovoltaïques.

Fraction massique de copolymère [masse %]	**V_{oc} [V]**	**J_{sc} [mA.cm^{-2}]**	**FF [%]**	**PCE [%]**
0	0,58 ±0,01	8,2 ±0,5	56 ±5	2,7 ±0,2
1	0,58 ±0,01	7,6 ±0,4	61 ±1	2,7 ±0,1
2	0,53 ±0,01	6,5 ±0,3	55 ±5	1,9 ±0,2
4	0,56 ±0,01	6,8 ±0,8	58 ±2	2,3 ±0,3
5	0,56 ±0,01	8,12 ±0,7	55 ±2	2,5 ±0,2
8	0,54 ±0,01	7,1 ±0,3	54 ±1	2,1 ±0,1

Tableau 1 : Evolution des paramètres photovoltaïques pour le ratio massique 1:0,6 de P3HT:PCBM en fonction de la fraction massique de copolymère à blocs (après un recuit de 15 minutes à 140 °C).

En revanche pour le ratio 1:1, l'ajout de 2 % de copolymère dans le mélange augmente de manière significative les paramètres photovoltaïques et amène à un PCE de 3,2 %, soit une augmentation de 30 % par rapport aux dispositifs de référence. L'augmentation du J_{sc} laisse penser que la présence du copolymère induit un changement morphologique de la couche active et favorise ainsi la génération de charges libres et leur transport au sein du mélange (augmentation de la surface d'échange D/A). Toutefois, pour des quantités plus importantes de copolymère dans le mélange, les performances des cellules solaires chutent.

Fraction massique de copolymère [masse %]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]
0	0,59 ±0,02	8,1 ±0,4	50 ±2	2,5 ±0,2
1	0,6 ±0,01	8,2 ±0,6	50 ±3	2,5 ±0,5
2	0,62 ±0,01	9,4 ±0,5	55 ±3	3,2 ±0,3
4	0,57 ±0,03	9,3 ±0,4	42 ±4	2,2 ±0,4
5	0,57 ±0,01	9,2 ±0,7	39 ±3	2,0 ±0,3
8	0,56 ±0,03	4,7 ±0,3	24 ±2	0,6 ±0,1

Tableau 2 : Evolution des paramètres photovoltaïques pour un ratio 1:1 de P3HT:PCBM en fonction de la fraction massique de copolymère à blocs (après un recuit de 15 minutes à 140°C).

Une « fenêtre » de composition du mélange ternaire dans laquelle le copolymère améliore les performances des cellules semble donc exister. Afin d'étudier la morphologie des couches actives dans les mêmes conditions, une étude morphologique a été menée par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par Microscopie Electronique en Transmission (TEM).

2.2. Organisation de l'hétérojonction volumique en fonction de la quantité de copolymère

Les images AFM obtenues en mode tapping (Figure 3) ont été réalisées sur des films constitués des mélanges ternaires, dont le ratio massique P3HT:PCBM est de 1:1, déposés sur du mica dans les mêmes conditions d'élaboration que les films utilisés précédemment pour les dispositifs photovoltaïques. Ils ont de ce fait été recuits 15 minutes à 140°C. Trois pourcentages massiques en copolymère à blocs ont été étudiés : 0 % (échantillon de référence), 2 %, et 5 %. En image de phase, le contraste résulte essentiellement de l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon qui varie au cours du balayage. Les domaines foncés sont associés à des régions molles alors que les régions claires sont caractéristiques des domaines plus durs. La morphologie de la référence (Figure 3a) apparaît comme un réseau lamellaire dense (lamelles d'environ 10 nm de diamètre) organisé sous forme de micro-domaines de natures différentes. Cette morphologie a déjà été décrite dans le chapitre 1.1 comme étant des lamelles de P3HT (régions claires) séparées par des régions amorphes riches en PCBM (régions sombres)[6,7]. L'ajout du copolymère à blocs entraîne un changement significatif de la morphologie du mélange actif. Avec l'introduction

de 2 % massique de compatibilisant, la structure lamellaire est conservée mais apparait moins dense. Une observation attentive de la Figure 3b montre l'alignement parallèle d'un réseau de lamelles en présence du copolymère (exemple dans le cercle noir). Le film contenant 5 % de copolymère présente une structure plus allongée et enchevêtrée de type fibrillaire (Figure 3c). Il apparaît donc que le copolymère modifie l'organisation des films de P3HT:PCBM. Au delà de 5 % de copolymère dans le mélange, un plus large balayage de la surface montre la présence d'agrégats à la surface des films (Figure 3d), que l'on ne retrouve pas pour des pourcentages inférieurs en copolymère.

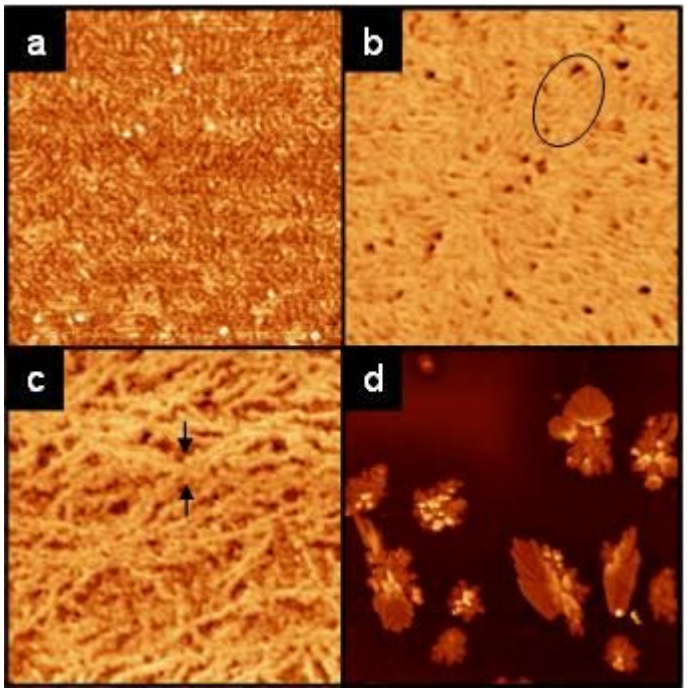


Figure 3 : Images AFM (contraste de phase) après un recuit de 15 minutes à 140°C en fonction du taux massique de copolymère pour les mélanges de ratio massique 1:1 : a) P3HT:PCBM, b) P3HT:PCBM:2 % de copolymère, c) P3HT:PCBM:5 % de copolymère, d) image AFM de topographie du mélange P3HT:PCBM:10 % de copolymère. L'échelle des images de phase est de 1x1 µm² et de 20x20 µm² pour l'image topographique.

Comme le montre l'image AFM du film contenant 2 % de copolymère, pour de faibles fractions de copolymère les lamelles de P3HT sont préservées de l'influence du compatibilisant. Au-delà de ce pourcentage, la morphologie lamellaire du mélange fait place à une organisation fibrillaire. En se rapportant aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères à bloc décrit dans le chapitre 1.2, on peut émettre l'hypothèse que le copolymère à blocs se trouve à l'interface entre les domaines de P3HT et de PCBM. Ainsi, les fibrilles observées seraient des micelles constituées d'un cœur riche en P3HT enrobés de copolymère à blocs.

En revanche, la chute brutale des performances photovoltaïques observée dans le Tableau 2 lorsque le pourcentage de copolymère est supérieur à 5 % est expliquée par la formation

d'agrégats micrométriques. Les domaines formés par cette séparation de phase ont des tailles supérieures à la longueur de dissociation de l'exciton ce qui a pour conséquence la diminution du nombre de porteurs de charge libres générés et la baisse du courant photo-généré.

Afin de compléter l'étude morphologique réalisée à la surface des films via les mesures AFM, une analyse en TEM de la morphologie en volume des films a été réalisée par Raffael Mezzenga du département de physique de l'Université de Fribourg en Suisse. Pour dissocier les différentes phases des mélanges, le colorant utilisé dans cette étude est le RuO_4.

Les images a et b de la Figure 4 montrent respectivement la morphologie des hétérojonctions volumiques du mélange P3HT:PCBM et du mélange P3HT:PCBM:3 % de copolymère, mélange compris dans la fourchette des mélanges fournissant les performances photovoltaïques les plus élevées. La morphologie volumique observée pour l'échantillon de référence présente un mélange intime des phases P3HT et PCBM. En revanche, la morphologie de la couche contenant 3 % de copolymère présente une séparation de phase plus nette et cohérente avec les observations AFM.

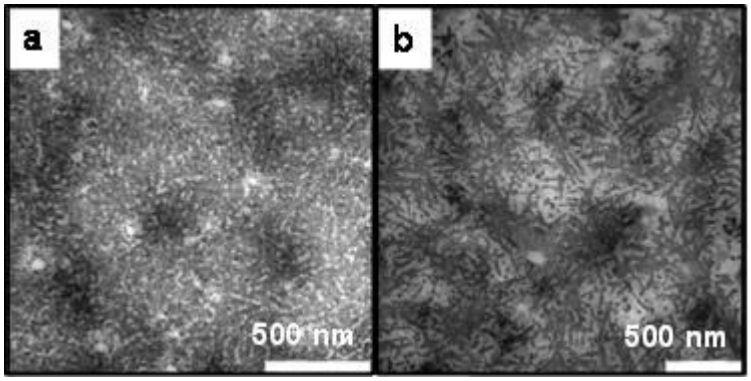


Figure 4 : Images TEM après un recuit de 15 min à 140°C (a) du mélange P3HT:PCBM pour un ratio massique 1:1 et (b) du mélange P3HT:PCBM:3% de copolymère.

Il apparaît donc que le copolymère à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) a un effet bénéfique sur l'organisation des couches actives et améliore les performances photovoltaïques lorsqu'il est introduit en petite quantité dans le mélange P3HT:PCBM.

Toutefois, la raison qui a motivé l'ajout des copolymères est la possibilité d'accroître la stabilité morphologique de la couche active en supprimant la macro-séparation de phase du mélange P3HT:PCBM. De ce fait, l'étude de la stabilité des films à base de mélange ternaire est donc primordiale. Cette étude a été effectuée en s'appuyant sur des caractérisations photovoltaïques et des analyses morphologiques réalisées en TEM et en SIMS.

2.3. Vieillissement des cellules solaires

L'évolution du PCE en fonction du temps de recuit, appliqué en atmosphère inerte à 140°C, est représentée sur la Figure 5. Afin de faciliter la comparaison des performances obtenues pour différentes concentrations de copolymère, les courbes ont été normalisées par rapport aux rendements photovoltaïques obtenus avant recuit. On peut remarquer que le rendement des cellules de référence augmente jusqu'à un temps de recuit de 420 min. Cette augmentation est vraisemblablement associée à une modification de la morphologie du mélange, favorable à la génération et au transport de charges. Pour des recuits prolongés, une dégradation rapide des performances est observée. Nous attribuons cette variation à une macro-séparation de phase des composants du mélange (voir plus loin).

Le rendement photovoltaïque des cellules contenant 2,5 % de copolymère à blocs est relativement constant jusqu'à 300 minutes de traitement thermique. Cela laisse penser que la morphologie du mélange est optimale dès le dépôt du film. Comparativement aux cellules de référence la dégradation du rendement est précoce et plus rapide en présence de 2,5 % de copolymère dans le mélange actif. Ce phénomène est accentué pour une fraction massique de 5 % en copolymère. Dans ce cas, la dégradation du rendement sous recuit thermique est immédiate (performances photovoltaïques nulles au-delà de 420 minutes de recuit).

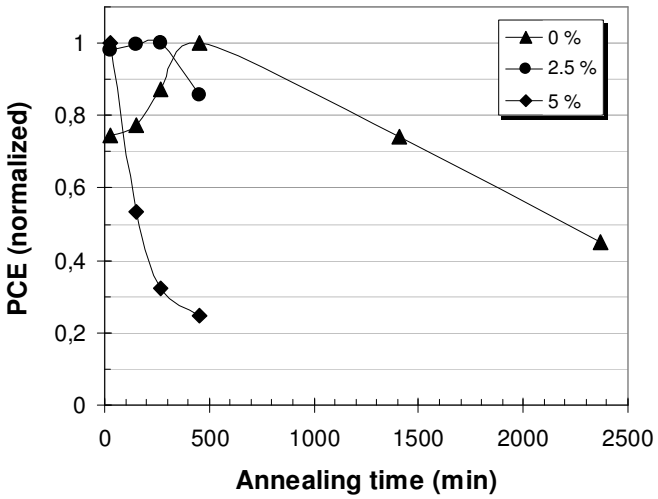


Figure 5 : Evolution du rendement photovoltaïque en fonction du temps de recuit à 140°C pour différentes quantités de copolymère dans le mélange P3HT:PCBM.

Nous pouvons corréler la dégradation des performances des cellules solaires à l'observation en AFM d'agrégats pour les films contenant 5 % de compatibilisant (Figure 3d). Pour un recuit identique, l'apparition de ces agrégats est d'autant plus rapide, et leur nombre plus élevé, que la concentration en copolymère est grande. Leur présence est donc indéniablement liée à celle du copolymère.

Afin d'identifier la nature chimique de ces agrégats, des cartographies SIMS (cf annexe) ont été réalisées sur les échantillons de référence et les échantillons contenant 10 % de copolymère par Jean-Nicolat Audinot.

La Figure 6 présente l'image SIMS d'un échantillon de P3HT:PCBM de référence ayant subi un traitement thermique prolongé de 3h à 140°C. La distribution du P3HT est obtenue en mesurant la concentration en soufre ^{32}S, atome absent de la composition du PCBM (Figure 6a)[8]. Les zones claires de la Figure 6a sont riches en soufre et donc riches en P3HT alors que les zones sombres sont pauvres en soufre et donc potentiellement riches en PCBM. De même, l'oxygène ^{16}O, qui n'est inclut que dans la structure moléculaire du PCBM, peut être utilisé comme marqueur du PCBM (Figure 6b). Ce marquage ne permettra pas la visualisation du bloc flexible du copolymère car la fraction molaire du PCBM est soixante-dix sept fois supérieure à celle du copolymère. Les Figures 6a et 6b sont donc complémentaires et permettent d'affirmer que les agrégats observés sont essentiellement composés de PCBM.

La forme angulaire des domaines riches en PCBM suggère que les agrégats de PCBM sont cristallins. Au centre du cristal de PCBM (Figure 6a), une zone blanche est observée. Cette zone semble être une impureté (à base de soufre et d'oxygène) jouant le rôle de centre de nucléation pour la cristallisation du PCBM. La présence d'une telle impureté est observée quasi-systématiquement pour tous les agrégats de PCBM. Bien que la nature de l'impureté reste inconnue (il pourrait par exemple s'agir d'agrégats déjà présents en solution), ces résultats mettent en évidence que la stabilité morphologique d'un film de P3HT:PCBM (sans copolymère) dépend de la pureté du film.

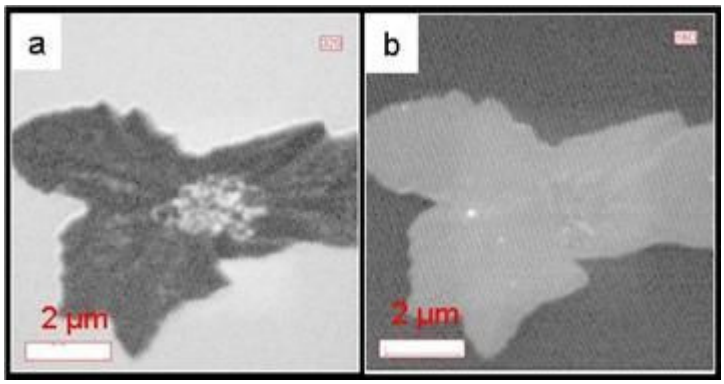


Figure 6 : Cartographie SIMS du mélange P3HT:PCBM de référence (ratio massique 1:1) après un recuit de 3h à 140°C : a) suivi de la distribution de l'isotope ^{32}S et b) de la distribution de l'isotope ^{16}O.

La Figure 7 compare l'évolution de la distribution du soufre d'un film de référence P3HT:PCBM à celle d'un film à base du mélange ternaire à 10 % massique de copolymère pour des recuits à 140°C. Après sa mise en œuvre (Figure 7a$_1$) et un recuit court de 15

minutes à 140°C (Figure 7a$_2$), l'échantillon de référence présente une distribution homogène du soufre. La distribution du P3HT, et par conséquent celle du PCBM, est homogène sur une échelle de 50 nm (échelle correspondant à la résolution de l'équipement). En revanche, après un recuit de 3 h à 140°C, le film présente des régions micrométriques désertées par le ^{32}S, soit des régions riches en PCBM. Comme précédemment, on peut noter la présence d'un défaut (centre de nucléation) au niveau des cristaux de PCBM.

Le comportement du mélange ternaire est radicalement différent. Après le dépôt de la couche active et avant même l'application d'un recuit thermique, un grand nombre de petits agrégats de PCBM est présent sur le film (Figure 7b$_1$). Comme le montrent les Figures 7b$_2$ et b$_3$, la taille de ces agrégats augmente progressivement avec le recuit alors que leur densité décroît. Un halo blanc entourant les agrégats de PCBM est visible notamment sur l'image b$_2$ de la Figure 7. Cette observation est expliquée par l'enrichissement en PCBM des agrégats via la migration du PCBM vers ces derniers, ce qui engendre un appauvrissement en PCBM à la périphérie des agrégats. Il est important de souligner que le halo observé dans le cas du mélange binaire P3HT:PCBM après 3 h de recuit (Figure 7a$_1$) est dû à un effet d'ombrage dû à la déviation du faisceau sur les agrégats et non à une déplétion en PCBM.

Contrairement au mélange P3HT:PCBM, les cristaux de PCBM des mélanges ternaires ne présentent aucune trace d'impuretés en leur centre. (Figure 7b$_3$).

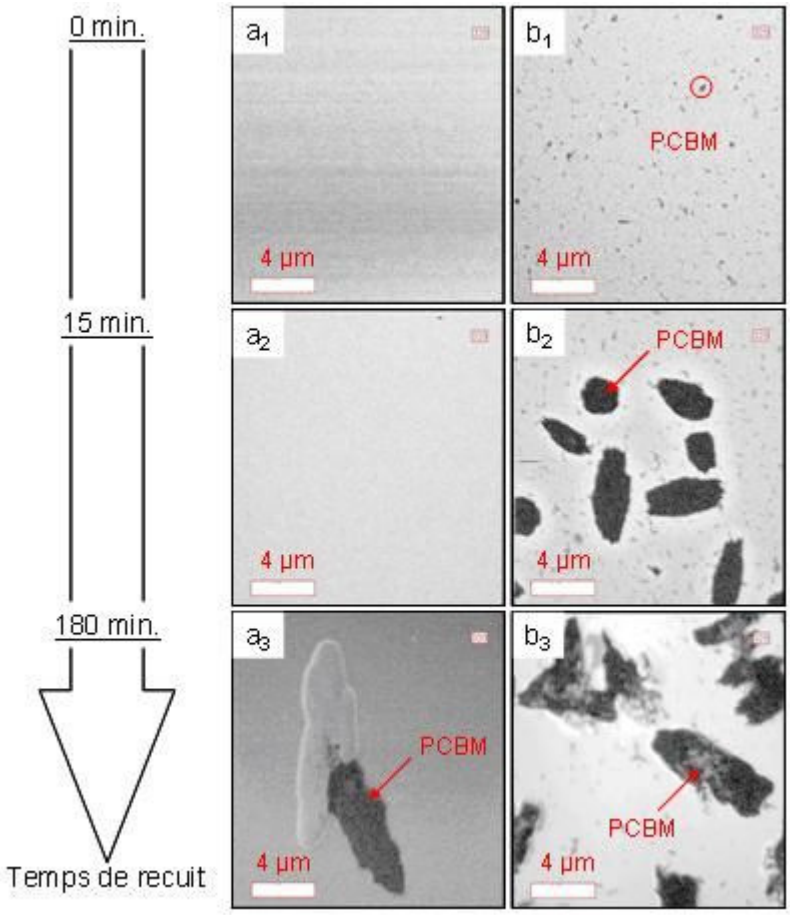


Figure 7 : Images SIMS représentant la distribution de ^{32}S en fonction du recuit à 140°C dans a) le mélange P3HT:PCBM et b) le mélange P3HT:PCBM:10 % copolymère.

La microscopie optique permet d'appréhender l'ampleur de la séparation de phase à une échelle plus large que celle utilisée en SIMS (Figure 8). Ainsi, les clichés 8a et 8b confirment l'augmentation de la densité de présence des cristaux de PCBM entre le film de référence et le film contenant 10 % de copolymère. De plus, on peut observer sur la Figure 8c que la formation de ces agrégats de PCBM a un effet secondaire néfaste sur les cellules solaires : la photographie montre que ces agrégats détériorent l'interface entre la couche active avec la cathode en aluminium.

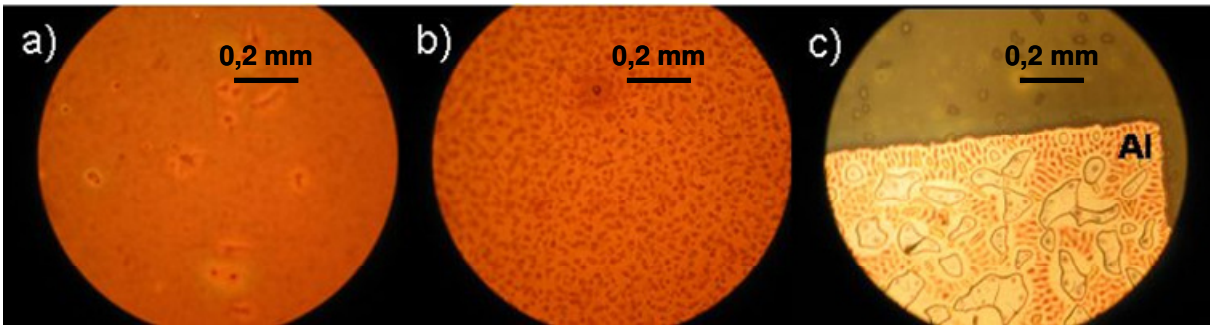


Figure 8 : Microscopie optique après un recuit de 15 minutes à 140°C : a) de la surface de P3HT:PCBM, b) de la surface P3HT:PCBM:10 % de copolymère, c) vue du dessous de l'électrode d'aluminium.

En conclusion de cette première étude, nous avons pu corréler l'évolution morphologique des films photo-actifs contenant du copolymère à blocs et la dégradation des performances photovoltaïques des dispositifs solaires. Tout d'abord, nous avons montré que les performances photovoltaïques des cellules solaires P3HT:PCBM avec un rapport massique équivalent à 1:0,6 sont moins affectées par la présence du copolymère que le mélange 1:1. On peut donc faire l'hypothèse qu'en présence d'une plus faible quantité de PCBM dans ce mélange ralentit la formation de cristaux de PCBM et engendre une dégradation plus lente. De plus, la présence du copolymère accélère la formation des cristaux de PCBM et modifie leur mode de croissance. Dans le cas du mélange de référence, la croissance cristalline se fait à partir d'un défaut présent dans le mélange alors qu'en présence du copolymère à blocs greffé par du C_{60}, aucun défaut ou impureté du film ne semble être mis en cause dans la formation des cristaux de PCBM. En s'appuyant sur l'étude réalisée par Barrau, qui a montré une organisation lamellaire du copolymère à blocs PPV-*b*-PBA (cf. chapitre 2.2) et l'apparition de cristaux de C_{60} accompagnée de la dégradation de la morphologie lamellaire lorsque le copolymère est greffé par du C_{60}[9], nous avançons l'hypothèse que le bloc flexible du copolymère greffé de C_{60} peut jouer le rôle de centre de nucléation et favoriser ainsi la croissance cristalline du PCBM.

Pour contourner cette difficulté, nous nous sommes intéressés aux copolymères P3HT-*b*-P4VP. Par la nature du bloc rigide, et l'affinité chimique du bloc flexible avec le C_{60}, cette famille de copolymères semble pouvoir être utilisée comme compatibilisant dans les mélanges P3HT:PCBM. De plus, l'absence de C_{60} greffé sur le bloc flexible laisse espérer qu'il ne fera pas office de centre de nucléation des cristaux de PCBM et ne déstabilisera pas le mélange P3HT:PCBM.

3. L'additif P3HT-*b*-P4VP

Les copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP (Figure 9) employés dans cette étude sont répartis en deux groupes, selon que leur synthèse ait été effectuée par voie convergente ou radicalaire. Pour chaque groupe, les matériaux comportent un même bloc rigide et un bloc flexible de masse molaire différente (Tableaux 3 et 4). Cette gamme de matériaux nous permettra de mettre en évidence l'impact de la taille du bloc flexible sur les performances photovoltaïques des mélanges ternaires à base de P3HT:PCBM.

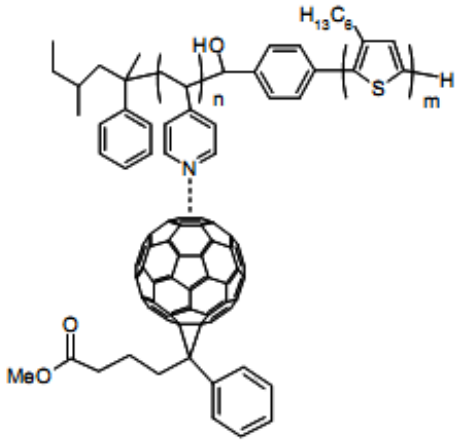


Figure 9 : Illustration de l'interaction du copolymère P3HT-*b*-P4VP avec le PCBM.

Copolymère	Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Coil Mn [kg/mol]
A	11.1	3.1	8
B	8.6	3.1	5.5

Tableau 3 : Caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie convergente.

Copolymère	Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Coil Mn [kg/mol]
C	7.8	2.8	5
D	10.8	2.8	10
E	22.8	2.8	20

Tableau 4 : Caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie radicalaire.

L'intérêt du bloc P4VP pour l'application photovoltaïque est sa forte affinité chimique avec le C_{60} qui lui permet de se complexer avec le PCBM[10,11]. La première étude réalisée sur ces matériaux par Sary *et al.* a mis en évidence que le bloc P4VP a également une affinité chimique avec le PEDOT:PSS. Les conséquences de cette affinité chimique sont la ségrégation du copolymère à l'interface avec l'anode de la cellule photovoltaïque et une accumulation du PCBM au niveau de cette même interface. Il en résulte une barrière

énergétique qui entrave la collecte des trous et réduit considérablement les performances des dispositifs[12]. Ce problème a été contourné via l'élaboration de dispositifs dits inverses (se reporter à annexe). Dans le cadre de notre étude, la concentration en copolymère utilisé comme compatibilisant étant considérablement plus faible que dans les travaux de Sary nous espérons ne pas rencontrer ce problème. Nous avons néanmoins effectué l'étude sur les deux types de composants, c'est-à-dire des cellules en configuration respectivement standard et inverse (voir l'annexe). Tout comme dans l'étude précédente, le ratio P3HT:PCBM global est fixé et égal à 1:1 (la concentration de chaque constituant du mélange est calculée de la même manière).

3.1. Etude préliminaire : cellules standards avec le compatibilisant P3HT-*b*-P4VP

L'étude des P3HT-*b*-P4VP en tant qu'agent compatibilisant des mélanges P3HT:PCBM a débuté avec le copolymère A, avec des pourcentages massiques en copolymère équivalents à 2,5 %, 5 % et 10 %. La configuration des cellules élaborées est :

Verre / ITO / PEDOT:PSS / couche active / Al

La Figure 10 représente les courbes J-V sous illumination et sous obscurité d'une cellule de référence (Figure 10a) et d'une cellule contenant 2,5 % de copolymère A dans le mélange actif (Figure 10b). Les performances photovoltaïques de la cellule de référence (sans copolymère) sont excellentes : un courant de court circuit de 11,4 mA.cm^{-2}, une tension de circuit ouvert de 0,56 V, un facteur de forme de 59 % et un rendement photovoltaïque de 3,8 %. En revanche, l'ajout du copolymère, même en très faible quantité, donne lieu à un photo-courant quasiment nul et un rendement négligeable.

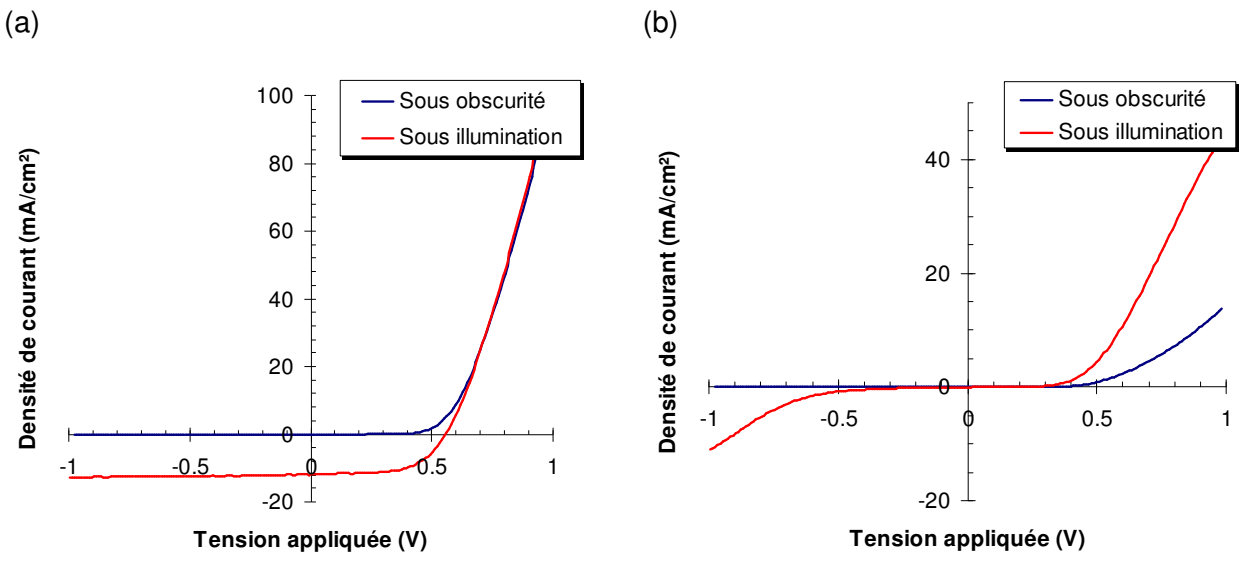


Figure 10 : Courbe *J-V* après un recuit de 15 min à 140°C pour une architecture ITO/PEDOT:PSS/couche active/Al a) la référence P3HT:PCBM et b) le mélange P3HT:PCBM:2,5 % de copolymère.

Compte tenu des résultats obtenus par Sary, nous attribuons cette dégradation à l'accumulation du copolymère au niveau du PEDOT:PSS. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons testé deux configurations supplémentaires pour l'anode :

- n°1 : verre / **ITO** / couche active / Al ;
- n°2 : verre / **ITO** / **PEDOT:PSS** / couche active / Al.

La couche active est un mélange P3HT:PCBM de ratio 1:1 dans lequel on ajoute 5 % massique de P4VP (Mn = 4600 g.mol^{-1}). Les Figures 11a et 11b présentent respectivement les courbes *J-V* obtenues pour les architectures n°1 et n°2, après un traitement thermique de 15 minutes à 140°C.

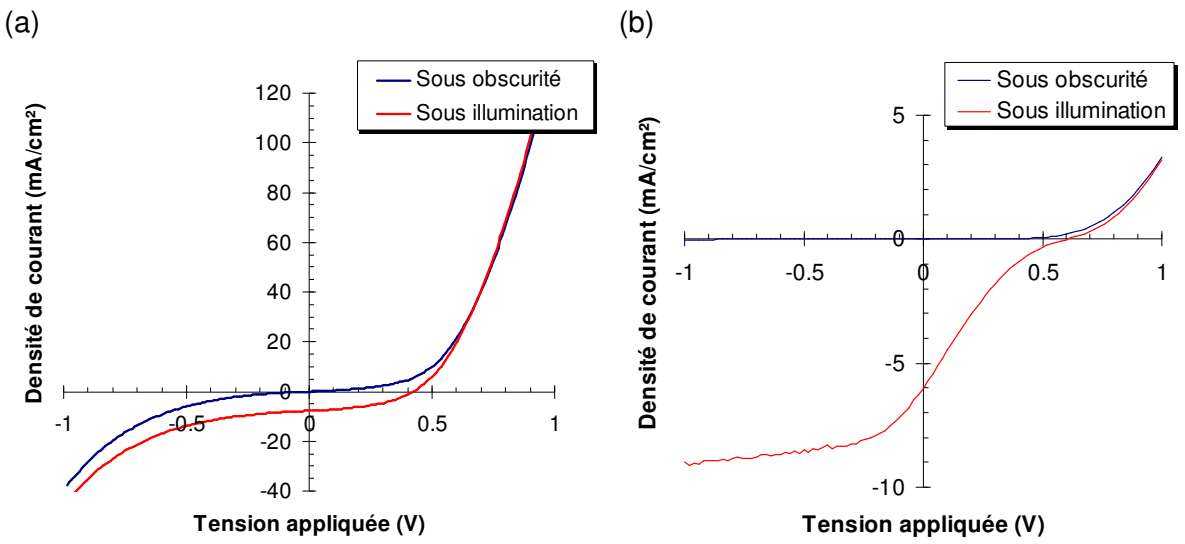


Figure 11 : Courbe *J-V* après un recuit de 15 min à 140°C avec une couche active P3HT:PCBM:5 % massique P4VP pour des composants standards a) l'anode ITO sans PEDOT:PSS et b) l'anode d' ITO/PEDOT:PSS.

Les courbes *J-V* mesurées dans l'obscurité et sous illumination sur les dispositifs sans couche d'interface de PEDOT:PSS (architecture n°1) présentent des courants de fuites importants (Figure 11a). Néanmoins, la caractéristique *J-V* ne présente plus de changement de courbure pour des tensions positives. D'autre part, la densité de courant à 1 V est vingt fois plus élevée que celle mesurée sur les dispositifs munis de la couche de PEDOT:PSS. La forme en « S » de la courbe *J-V* en présence du copolymère est caractéristique de la présence d'une couche barrière à l'une des interfaces du dispositif[13]. Ces résultats indiquent que la présence de la molécule de P4VP dans le mélange, même à faible concentration, conduit à une barrière d'accumulation du PCBM au niveau de l'anode. La dégradation des performances photovoltaïques observée précédemment dans la cellule à base du mélange compatibilisé par le copolymère P3HT-*b*-P4VP (Figure 10b) résulte donc très vraisemblablement de l'interaction entre le PEDOT:PSS et la P4VP.

Pour contourner la difficulté liée à cette barrière énergétique, nous avons continué l'étude en élaborant des cellules inverses, pour lesquelles le dépôt de la couche organique n'est plus réalisé sur une couche de PEDOT:PSS.

3.2. Etude des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP en cellules inverses

Dans un premier temps, nous avons utilisé l'architecture des cellules inverses mise au point au sein du laboratoire et dont la structure est la suivante :

Verre / ITO / TiO_2 / couche active / PEDOT:PSS/ Ag

La solution de PEDOT:PSS utilisée (PEDOT:PSS Clevios) a été spécialement développée par le fournisseur pour faciliter le dépôt du PEDOT:PSS sur une couche organique

hydrophobe (voir annexe). Cependant, lors de l'élaboration de ces composants nous nous sommes rendu compte que la couche active est dégradée par le dépôt ultérieur du PEDOT:PSS. Ce phénomène est d'autant plus dramatique que la quantité de copolymère dans le mélange et la taille du bloc P4VP du copolymère sont importantes. Le solvant utilisé dans la formulation du PEDOT:PSS Clevios est de l'isopropanol, or la P4VP est soluble dans certains alcools[14]. Nous attribuons cette dégradation de la couche active au fait que le PEDOT:PSS dissout le bloc P4VP du copolymère.

Cette difficulté inattendue nous a amenée à réaliser cette étude en collaboration avec l'équipe de Solenn Berson de l'Institut National de l'Energie Solaire (INES) de Chambéry, qui a mis au point la fabrication de cellules inverses sans PEDOT:PSS. L'architecture utilisée est la suivante :

Verre / ITO / ZnO / couche active / HTL / Ag

La couche de 20 nm de ZnO a un rôle équivalent à celui de la couche de TiO_x décrite en annexe[15,16]. Elle est déposée par tournette en atmosphère ambiante. La couche active est ensuite déposée en boîte à gants. Puis, une couche bloqueuse de trous (polymère conducteur en solution dans peu d'eau) est déposée sur la couche active, séchée et densifiée par un recuit thermique de 15 minutes à 140°C à l'intérieur de la boîte à gants. Enfin, 100 nm d'argent sont déposés par évaporation.

Pour des raisons pratiques, les copolymères ont préalablement été mis en solution dans de l'*o*-DCB puis ajoutés aux solutions de P3HT:PCBM. Lors du prélèvement de la solution de copolymère E, nous avons remarqué une mauvaise solubilité de ce dernier dans l'*o*-DCB. Pour cette raison, les pourcentages massiques annoncés dans le cas de ce copolymère sont approximatifs. De plus, bien que la quantité de copolymère ajoutée au mélange P3HT:PCBM soit négligeable, une agrégation du copolymère est tout à fait plausible lors de la réalisation des films actifs. Cette mauvaise solubilité a été observée uniquement dans le cas du copolymère E ayant le plus long bloc P4VP. Nous l'avons donc imputé à une mauvaise solubilité du bloc P4VP dans l'*o*-DCB.

La Figure 12 représente la caractéristique J-V obtenue pour une cellule contenant 2 % massique de copolymère E (copolymère ayant le plus long bloc P4VP). La forme de la courbe est très proche de celle obtenue avec une cellule de référence. Nous pouvons donc conclure que le recours à une architecture inverse permet de contourner le problème de la ségrégation du bloc P4VP à l'anode.

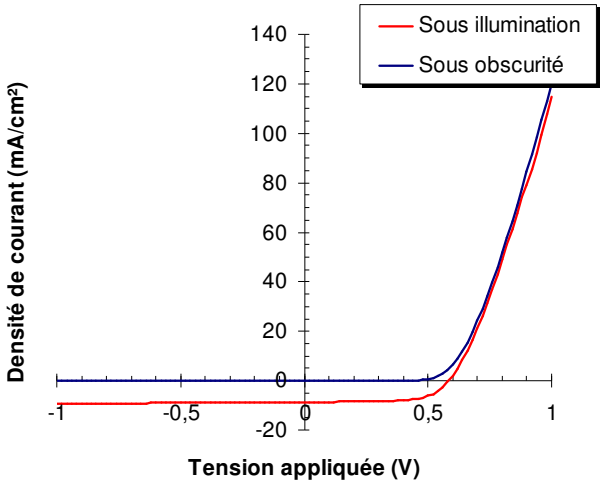


Figure 12 : Courbes *J-V* obtenues pour les mélanges le P3HT:PCBM:2% de copolymère E.

Les performances photovoltaïques moyennes obtenues en fonction du pourcentage massique des copolymères C, D et E au sein du mélange actif sont résumées dans le Tableau 5.

En présence des copolymères C et D, le V_{oc} reste sensiblement constant quelque soit la taille du bloc P4VP et la quantité de copolymère dans le mélange ternaire. En revanche, le J_{sc} subit des variations non négligeables. Sa valeur chute progressivement lorsque le pourcentage de copolymère au sein du mélange augmente, ce qui a des répercutions sur le PCE. Le rendement photovoltaïque chute respectivement de moitié et d'un quart de sa valeur lorsqu'on incorpore 8 % massique de copolymères C et D. Parallèlement, le facteur de forme baisse en présence du copolymère C alors qu'il augmente plus le copolymère D est présent au sein du mélange.

La tendance observée avec les copolymères C et D est confirmée par les résultats obtenus avec le copolymère E, possédant un bloc P4VP beaucoup plus long que les deux premiers copolymères. Comme précédemment la présence du copolymère à blocs E ne perturbe pas les performances photovoltaïques. En revanche, le facteur de forme s'améliore en sa présence.

Il est à noter que les cellules à 8 % de copolymère E n'ont pas fonctionné pour des raisons qu'on ignore.

Fraction massique de copolymère [masse %]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA.cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]
Référence	0,57 ±0,01	9,5 ±0,1	63 ±1	3,5 ±0,1
Copolymère C				
1	0,56 ±0,01	8,5 ±0,1	59 ±6	3,2 ±0,2
2	0,56 ±0,02	7,8 ±0,3	61 ±7	2,7 ±0,3
8	0,57 ±0,02	6,8 ±0,1	47 ±6	1,8 ±0,3
Copolymère D				
1	0,55 ±0,04	8,9 ±0,6	54 ±7	2,6 ±0,5
2	0,55 ±0,02	8,6 ±0,1	55 ±8	2,6 ±0,5
8	0,57 ±0,01	7,1 ±0,1	63 ±1	2,6 ±0,4
Copolymère E				
1	0,57 ±0,02	9 ±0,3	62 ±2	3,2 ±0,2
2	0,57 ±0,01	8,7 ±0,2	63 ±4	3,2 ±0,3
8	–	–	–	–

Tableau 5 : Evolution des paramètres photovoltaïques pour un ratio 1:1 de P3HT:PCBM en fonction du pourcentage massique de copolymères à blocs (après un recuit de 15 minutes à 140°C).

De manière générale, il apparaît que les performances photovoltaïques sont stables en présence d'un copolymère à blocs P3HT-*b*-P4VP constitué d'un bloc P4VP.

3.3. Stabilité des mélanges ternaires

La stabilité de ces mélanges a été évaluée par la caractérisation J-V et par microscopie optique des cellules solaires après un second recuit de 75 minutes à 140 °C en atmosphère inerte (Tableau 6).

De manière générale, après ce long traitement thermique, les performances des cellules solaires chutent. A titre d'exemple, le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule de référence décroît de 60 % et son J_{SC} de presque 40 %. Contrairement à la référence, la tension de circuit ouvert des cellules à base d'un mélange ternaire est modérément affectée par le recuit. La chute du PCE est légèrement plus prononcée pour les mélanges à base de copolymère D que pour ceux à base de copolymère C. En revanche, en présence du

copolymère E les performances photovoltaïques évoluent très peu. Pour une concentration massique de 1 % la perte de rendement est inférieure à 10% (à comparer à une baisse d'un facteur 2,6 pour le copolymère D et d'un facteur 1,6 pour le copolymère C).

Fraction massique de copolymère [masse %]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^{-2}]	FF [%]	PCE [%]
Référence	0,47 ±0,05	5,9 ±0,2	46 ±2	1,3 ±0,2
Copolymère C				
1	0,55 ±0,02	5,7 ±0,2	52 ±4	1,6 ±0,4
2	0,56 ±0,01	5,3 ±0,5	52 ±1	1,5 ±0,1
8	0,57 ±0,01	4,1 ±0,3	42,17 ±6	1,0 ±0,2
Copolymère D				
1	0,53 ±0,01	3,9 ±0,1	47 ±5	1 ±0,2
2	0,53 ±0,04	6,4 ±0,8	43 ±9	1,4 ±0,7
8	0,54 ±0,01	4,5 ±0,1	56 ±1	1,4 ±0,1
Copolymère E				
1	0,62 ±0,02	8,3 ±0,6	59 ±6	2,9 ±0,6
2	0,57 ±0,01	6,9 ±0,4	61 ±1	2,4 ±0,2
8	–	–	–	–

Tableau 6 : Evolution des paramètres photovoltaïques pour un ratio 1:1 de P3HT:PCBM en fonction du pourcentage massique de copolymères à blocs après un recuit de 75 minutes à 140°C.

La stabilité accrue en présence du copolymère ayant le plus long bloc flexible, pourrait indiquer que la longueur élevée du bloc P4VP limite la diffusion du PCBM et retarde ainsi la formation de cristaux de PCBM.

Afin de vérifier cette hypothèse, des clichés de microscopie optique sont réalisés sur les échantillons élaborés précédemment. La Figure 13 compare les clichés obtenus d'une cellule de référence (Figure 13a) et d'une cellule contenant 1 % de copolymère E (Figure 13b). Sur l'échantillon de référence on peut remarquer la présence d'un très grand nombre d'agrégats (vraisemblablement à base de PCBM) faisant penser à ceux observés précédemment pour les mélanges ternaires à base du copolymère greffé C_{60} (voir Figure

10). Sur l'échantillon contenant du copolymère E, la densité d'agrégats est considérablement réduite. Ceci explique la baisse limitée du rendement de conversion observée sur ces échantillons et indique que la présence du copolymère E permet de stabiliser (au moins partiellement) la morphologie du mélange P3HT:PCBM.

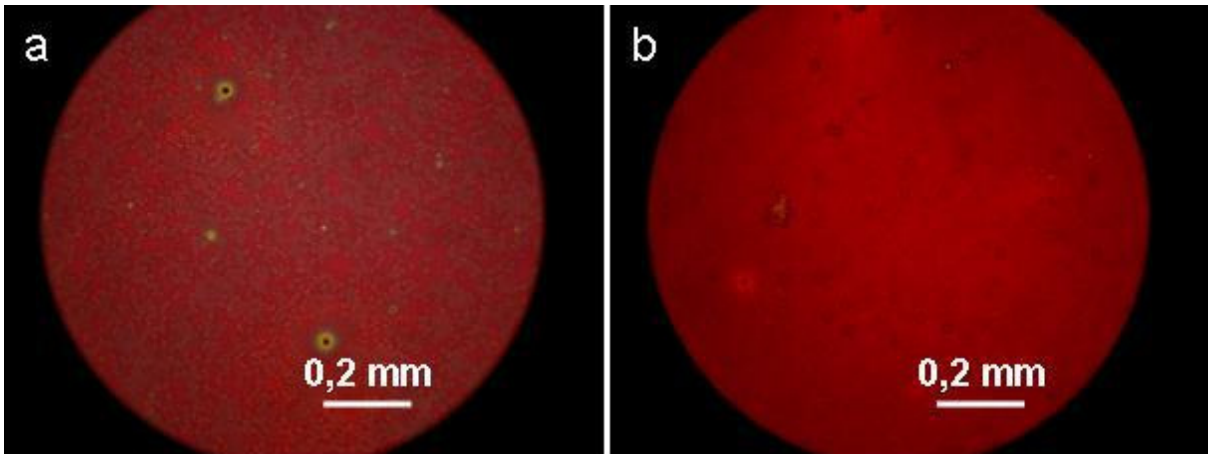


Figure 13 : Photographies obtenues par microscopie optique sur les cellules solaires de a) P3HT:PCBM, b) P3HT:PCBM:1 % copolymère E après 90 minutes de recuit à 140°C.

Nous avons voulu compléter cette étude par l'observation de la stabilité thermique des couches actives, de même composition que les cellules précédemment décrites, déposées sur un substrat de verre non recouvertes par la couche HTL supplémentaire. Les clichés de microscopie optique obtenus sur ces échantillons après 90 minutes à 140°C sont présentés par la Figure 14. Nous pouvons remarquer que l'échantillon de référence ne révèle pas la présence d'agrégats. En revanche, des agrégats sont distinctement visibles sur tous les échantillons contenant du copolymère. Ces résultats diffèrent considérablement des observations faites sur les cellules complètes. Les résultats mettent en avant l'impact du confinement de la couche active sous une couche de polymère conducteur (couche HTL) sur la cinétique de la séparation de phase. La stabilisation de la couche active par le copolymère E ne semble donc être effective qu'en présence de la couche HTL.

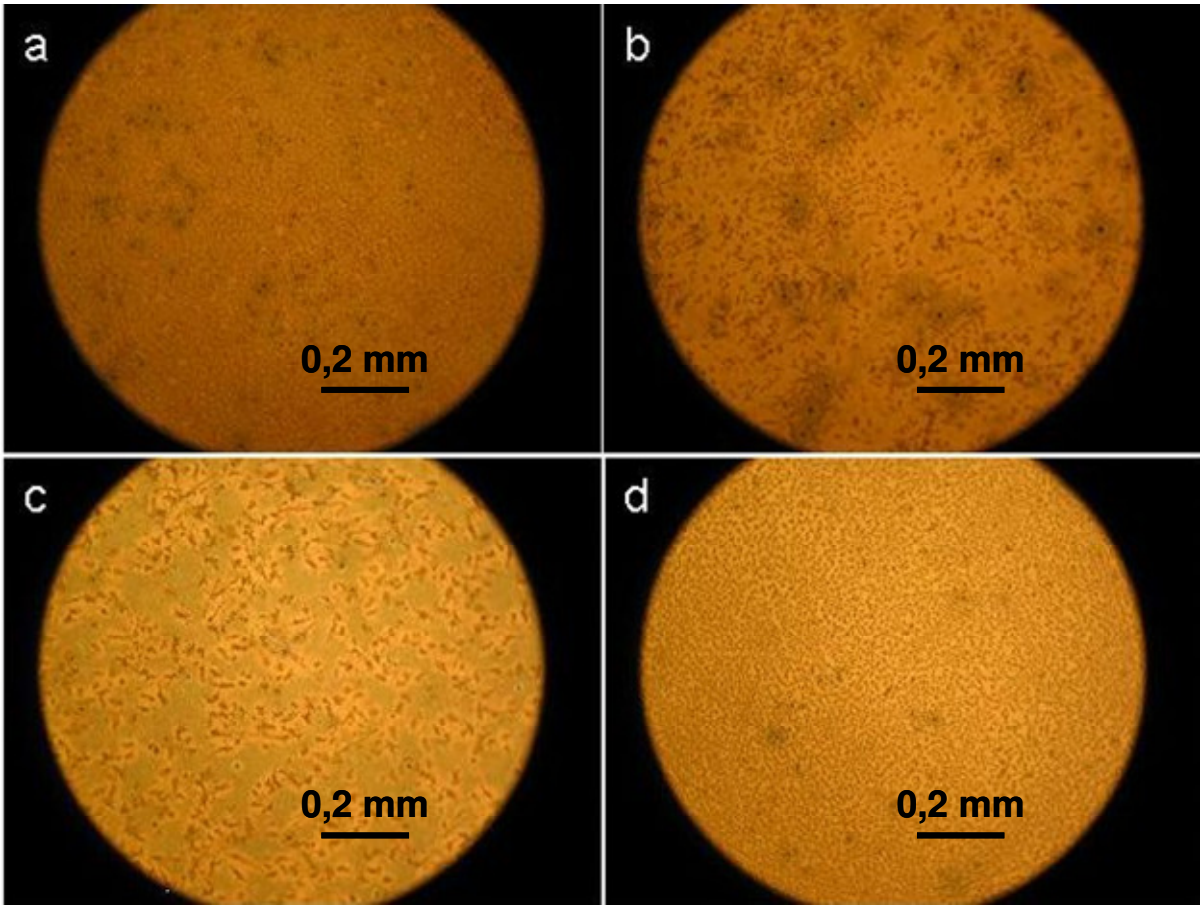


Figure 14 : Photographies obtenues par microscopie optique après 90 minutes de recuit à 140°C des couches a) P3HT:PCBM, b) P3HT:PCBM:1% de copolymère C, c) P3HT:PCBM:1% de copolymère D, d) P3HT:PCBM:1% de copolymère.

Le principal objectif de l'utilisation des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP comme compatibilisants de la couche photo-active de P3HT:PCBM a été de contrer la ségrégation néfaste des cristaux de PCBM observés pour les mélanges de référence et les mélanges ternaires contenant du P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS). Les résultats photovoltaïques obtenus avec les copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP ont montré la capacité de ces matériaux à stabiliser, dans certains cas, les performances des cellules P3HT:PCBM. Toutefois, ce travail n'a pas permis de comprendre le mécanisme physique sous-jacent, et plus particulièrement le rôle de la couche HTL. Pour affiner la compréhension de ce système, des études complémentaires sur la cinétique de formation des agrégats observés sont nécessaires.

4. Conclusion

La famille de copolymères à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) a montré son incapacité à stabiliser la morphologie des films P3HT:PCBM. Ces copolymères induisent la formation de cristaux de PCBM et causent ainsi la détérioration des cellules solaires. On a montré que cette détérioration est due au bloc flexible greffé de C_{60} du copolymère qui agit comme agent de nucléation des cristaux de PCBM. En effet, l'augmentation de la présence du copolymère dans le mélange accentue la formation de ces cristaux. Le changement de la nature de ce bloc flexible par le bloc P4VP semblait une voie intéressante pour contourner cette difficulté. Les premiers résultats ont montré une stabilité des propriétés photovoltaïques en présence d'un copolymère de la famille des P3HT-*b*-P4VP possédant un long bloc P4VP. L'étude morphologique et systématique de cette famille de matériaux en tant que compatibilisant des couches actives P3HT:PCBM mérite donc d'être approfondi. Toutefois, ces copolymères engendrent des contraintes de mise en œuvre des cellules solaires et certaines précautions liées à l'affinité chimique de la P4VP avec un grand nombre de solvants et de matériaux composant les dispositifs doivent être prises en compte.

***

Etude des copolymères à blocs comme matériaux majoritaires des couches organiques photovoltaïques

Dans ce chapitre, une approche différente de l'utilisation des copolymères à blocs de celle décrite dans le chapitre précédent sera développée. L'objectif reste le contrôle de la morphologie et la stabilisation des couches actives des cellules solaires. Nous chercherons à exploiter les propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs décrites dans le chapitre 1.2 ainsi que les propriétés donneur et accepteur d'électrons dont ils ont été affublés.

Ce travail est axé sur l'étude des deux familles de copolymères déjà décrites dans le chapitre 2.2.

Le premier matériau est le copolymère à blocs P3HT-*b*-P(BA-*stat*-CMS) greffé par du C_{60}. Ce travail s'inscrit dans la continuité de l'étude menée au laboratoire par Barrau *et al.* qui a mis en évidence la compétition entre la cristallisation du C_{60} greffé du copolymère PPV-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) et la micro-séparation de phase. Nous étudierons l'influence du bloc rigide, sur l'auto-organisation du copolymère en film, en remplaçant le PPV par un bloc P3HT. Dans cette étude, la couche active sera constituée exclusivement du copolymère.

La deuxième partie de ce travail se focalisera sur l'étude des copolymères P3HT-*b*-P4VP. Puisque ces matériaux ne sont pas munis de la fonction accepteur d'électrons, ils seront étudiés en mélange avec du PCBM. Cette étude est la suite directe des travaux menés par Sary *et al.* sur cette famille de matériaux. Nous utiliserons des copolymères avec différents rapports massiques entre les blocs rigide et flexible et nous étudierons leurs morphologies en film mince ainsi que leurs propriétés optoélectroniques et photovoltaïques.

1. Morphologie des copolymères P3HT-*b*-PBA en film mince

Cette première étude s'inscrit dans la continuité du travail mené au laboratoire par Sophie Barrau dans lequel la morphologie des copolymères à blocs de type poly[(2,5-di(2'-ethyl)hexyloxy)-1-4phenylenevynilène]-*b*-poly(butylacrylate-*stat*-chlorolethylstyrène)) DEH-PPV-*b*-P(BA-*stat*-CMS) avant et après greffage par du fullerène a été explorée[9]. L'auto-assemblage des copolymères à bloc, non greffés au C_{60}, conduit à la formation de structures lamellaires relativement denses et ordonnées. Cependant, le greffage des molécules de fullerène sur le bloc flexible perturbe cet assemblage et donne lieu à une morphologie dominée par la formation de cristallites de fullerène. Le remplacement du bloc PPV par un bloc P3HT, caractérisé par de plus fortes interactions π-π, a pour but de contrebalancer la cristallisation du fullerène. Par conséquence, une nouvelle famille de copolymères de type P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) a été synthétisée par Fanny Richard lors de son doctorat. Dans le cadre de ma thèse, nous nous sommes principalement intéressés au comportement morphologique de ces copolymères en couche mince.

Les échantillons sont préparés à partir d'une solution, concentrée à 2 % massique de copolymère dans de l'*o*-DCB, déposée par tournette sur des substrats verre/ITO/PEDOT:PSS (en atmosphère inerte), l'objectif étant de former des films dans des conditions similaires à celles utilisées pour la confection des cellules photovoltaïques. Les clichés AFM réalisés avant et après un recuit de 30 min à 140°C sont présentés par la Figure 1.

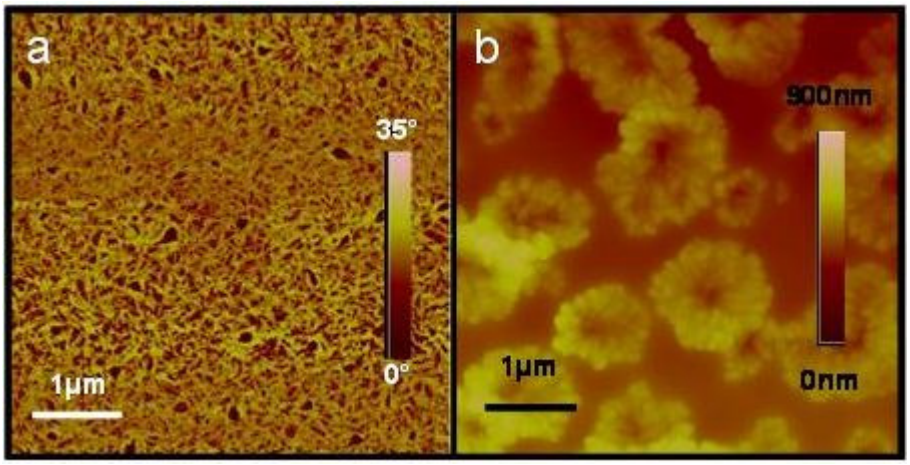


Figure 1 : Images AFM de la surface du film de copolymère a) image de phase avant recuit, b) image topographique après un recuit de 30 minutes à 140°C.

L'image AFM après dépôt (Figure 1a) révèle la présence d'un réseau de lamelles ou fibrilles. Cette organisation est très différente de celle observée précédemment par Barrau *et al.* sur les films de copolymère à base de PPV et suggère une contribution significative des interactions π-π du bloc P3HT. Contrairement au copolymère à base de PPV, l'absence

d'agrégats de fullerène avant traitement thermique semble indiquer que l'auto-assemblage du copolymère n'est plus gouverné par la cristallisation du fullerène. La rugosité des films de copolymère est inférieure à 2 nm. La morphologie semble résulter simultanément de la micro-séparation de phase des deux blocs et de la cristallisation du bloc rigide.

Comme l'illustre la Figure 1b, la morphologie du film évolue sous l'influence d'un recuit thermique et des structures tridimensionnelles se forment. Les films ne sont donc pas stables thermiquement puisque le copolymère s'agrège. Bien que scientifiquement intéressante, l'étude du mécanisme de formation de ces structures sort du cadre de ce travail de thèse. Il est en effet peu probable que cette morphologie donne lieu aux propriétés optoélectroniques recherchées. Nous avons par conséquent décidé de ne pas poursuivre l'étude de ces copolymères à blocs, mais de nous focaliser sur la famille de copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP abordée précédemment par Sary *et al.*.

2. Propriétés des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP

Comme nous l'avons vu précédemment cette famille de copolymère est munie d'un bloc rigide à base de P3HT lui conférant un caractère donneur d'électrons. Le doublet d'électrons de l'atome d'azote porté par le motif pyridine a la faculté de se complexer avec le fullerène du PCBM[11]. Ainsi, lorsque le copolymère et le PCBM sont mélangés, nous obtenons un mélange donneur:accepteur. Cette seconde approche, dans laquelle la liaison covalente est remplacée par une interaction supra-moléculaire dite faible, vise à découpler (au moins partiellement) le mécanisme d'auto-assemblage du copolymère du mécanisme de cristallisation du fullerène, ceci dans le but de mieux contrôler la nanostructure et la stabilité thermique du mélange.

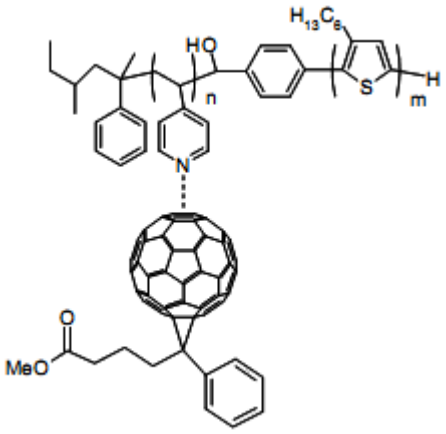


Figure 2: Représentation schématique de la complexation du copolymère P3HT-*b*-P4VP avec le PCBM.

Les caractéristiques des copolymères A et B employés dans cette étude sont rappelées dans le Tableau 1 :

Copolymère	Copolymère Mn [kg/mol]	Rod Mn [kg/mol]	Coil Mn [kg/mol]
A	11.1	3.1	8
B	8.6	3.1	5.5

Tableau 1 : Caractéristiques des copolymères P3HT-*b*-P4VP synthétisés par voie convergente.

Pour mettre en évidence les températures de transition et de dégradation de chaque matériau, nous avons commencé l'étude par des analyses thermiques des copolymères. Ces résultats nous seront utiles pour définir les traitements thermiques qui seront appliqués ultérieurement aux mélanges copolymère:PCBM.

2.1. Dégradation thermique des copolymères P3HT-*b*-P4VP

Afin de ne pas dégrader prématurément les copolymères à blocs, les analyses thermiques des copolymères sont systématiquement réalisées dans un environnement inerte (sous atmosphère d'hélium).

La Figure 3 montre la dégradation d'un P3HT de référence (de masse molaire de 2500 $g.mol^{-1}$) similaire au bloc P3HT des copolymères A et B. Une perte de masse de 5 %, correspondant au début de dégradation du copolymère, est observée à 460°C. En fin d'analyse, la masse détectée n'est pas nulle. Ceci signifie que des résidus subsistent.

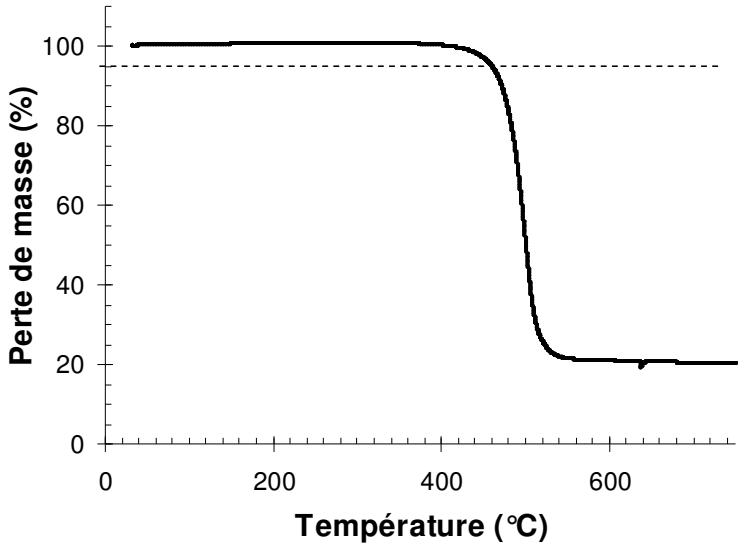


Figure 3 : Thermogramme de la dégradation du P3HT sous hélium.

Les thermogrammes obtenus par analyses thermogravimétriques (ATG) des copolymères A et B sont représentés sur la Figure 4. Le début de dégradation de ces deux copolymères est respectivement de 220°C et 230°C. Comparativement à l'homopolymère de P3HT, ceci laisse présager une plus grande fragilité de ces deux copolymères à blocs. De plus, contrairement à l'homopolymère de P3HT, plusieurs paliers de dégradation sont observés sur les thermogrammes des copolymères. La dégradation des copolymères à blocs est donc plus complexe que celle du P3HT (dégradation de l'homopolymère de P3HT résiduel et/ou des blocs flexibles et rigide).

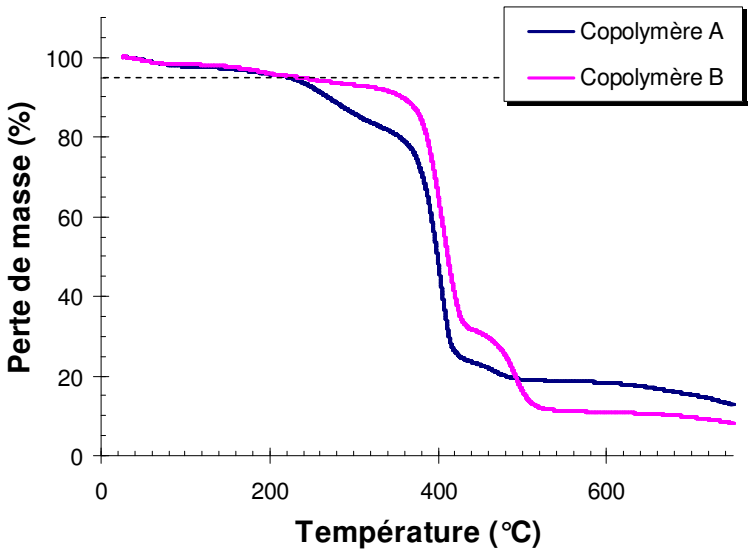


Figure 4 : Thermogrammes de la dégradation des copolymères A et B sous Hélium.

2.2. Caractéristiques thermiques des P3HT-*b*-P4VP

Cette étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de comparer le comportement thermique des copolymères A et B. Les thermogrammes DSC de ces copolymères, présentés en Figure 5, mettent en évidence leurs températures de transitions vitreuses, respectivement de 118°C et de 102°C. De plus, on peut noter l'absence de pics de fusion et de cristallisation sur le thermogramme du copolymère A, possédant le bloc P4VP le plus long, alors que ces pics sont visibles sur le thermogramme du copolymère B. Le copolymère B présente une température de fusion de 198°C et une température de cristallisation de 165°C. Ce résultat, confirmé comme on le verra par la suite par des techniques analytiques complémentaires, laisse présager qu'un long bloc P4VP gêne l'organisation du bloc court de P3HT. Afin de comprendre le comportement thermique de ces copolymères, des analyses DSC d'un P3HT de référence (Rieke Metals P200 ; Mn < 50 $kg.mol^{-1}$) ainsi que des analyses ATG de la poly(4-vinylpyridine) (Mn= 4600 $g.mol^{-1}$) ont également été réalisées. Le thermogramme du P3HT présenté sur la Figure 6 nous renseigne sur la présence des pics de fusion et de cristallisation du matériau aux températures respectives de 235°C et 205°C. En contrepartie, l'analyse menée sur la P4VP a révélé une température de dégradation inférieure à 100°C et aucun pic caractéristique d'une organisation cristalline. Ceci nous permet d'avancer que les pics observés sur le thermogramme du copolymère B sont relatifs à la cristallisation et à la fusion du bloc P3HT au sein du copolymère. Les diminutions significatives de la température des pics de fusion et de cristallisation des copolymères (en comparaison de ceux observés dans le P3HT) sont certainement dues à des effets de masse molaire ainsi qu'à la diminution des interactions entre blocs de P3HT affectées par la présence du bloc flexible.

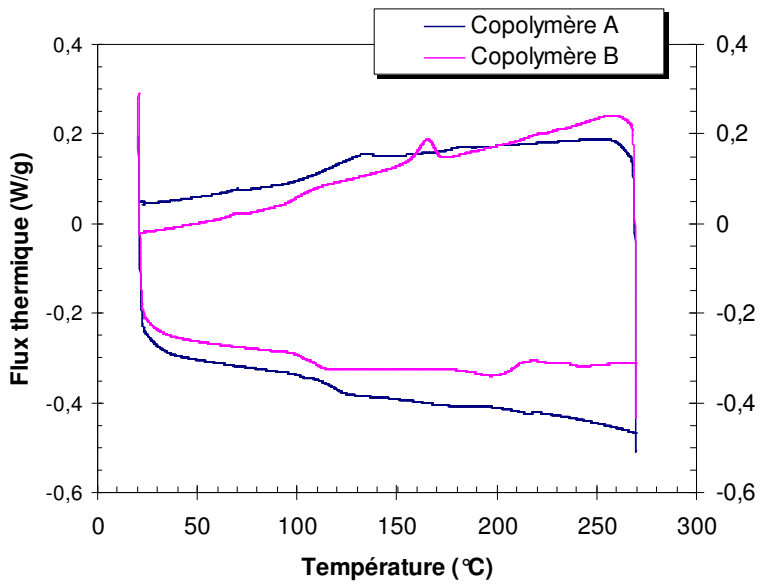


Figure 5 : Thermogrammes des copolymères P3HT-*b*-P4VP A et B avec un pas de 10°C/min (EXO UP).

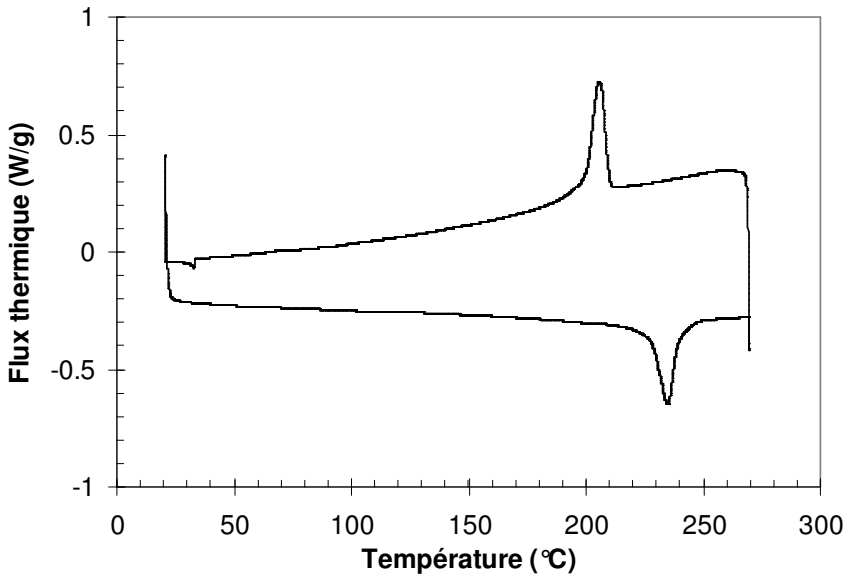


Figure 6 : Thermogramme obtenu par DSC du P3HT de référence fourni par Rieke Metals (exo up).

A partir de ces thermogrammes DSC nous pouvons remonter au taux de cristallinité du copolymère B. Le taux de cristallinité relatif, χ_c, du copolymère à blocs est calculé à partir de la valeur de l'enthalpie de fusion, ΔH_f, obtenue par intégration du pic de fusion, selon l'équation 1 :

$$\chi_C = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \qquad (1)$$

L'enthalpie de fusion de référence (ΔH_0) est déterminée à partir de l'intégration du pic de fusion du P3HT de référence. Les enthalpies de fusion du copolymère et de la référence valent respectivement 3,42 $J.g^{-1}$ et 21,50 $J.g^{-1}$. Ainsi, le taux de cristallisation approximatif du copolymère B calculé est 15,9 %.

Il apparaît donc que les caractéristiques du bloc P4VP influent sur le comportement du bloc rigide de P3HT et plus généralement sur le comportement thermique du copolymère à blocs. Dans la suite de ce travail, nous serons amenés à considérer la température de cristallisation du copolymère B (160°C) comme une température de référence lors des tentatives d'organisation par traitement thermique post-élaboration des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP au sein des couches actives.

3. Morphologie des mélanges P3HT-*b*-P4VP:PCBM en film mince

3.1. Descriptions des films à base de P3HT-*b*-P4VP en mélange avec le PCBM

L'organisation des films de P3HT-*b*-P4VP:PCBM a été étudiée en fonction de la quantité de PCBM au sein des mélanges. Les ratios massiques entre le bloc de P3HT du copolymère et la quantité de PCBM explorés sont référencés dans le Tableau 2 pour chacun des copolymères :

Copolymère A:PCBM	Copolymère B:PCBM
1:0,0	1:0,0
1:0,6	1:0,45
1:0,9	1:0,7
1:1,15	1:0,9

Tableau 2 : Récapitulatif des ratios massiques entre le bloc de P3HT des copolymères et le PCBM.

Les solutions sont élaborées dans le chloroforme et leur concentration massique totale est fixée à 25 $g.L^{-1}$. Les solutions sont ensuite déposées à la tournette dans les conditions suivantes :

- étape 1 : 200 $rpm.s^{-1}$, 500 rpm, 20 s ;
- étape 2 : 200 $rpm.s^{-1}$, 800 rpm, 200 s.

Puisque le dépôt par tournette fige de façon cinétique (évaporation rapide du solvant) l'organisation des films dans une configuration hors équilibre, un recuit thermique est systématiquement appliqué pour permettre aux copolymères d'adopter une configuration plus proche de l'équilibre thermodynamique. Nous nous sommes basés sur les analyses

thermiques décrites ci-dessus pour fixer la température du recuit à 160°C. En revanche, la durée du traitement est fixée de manière arbitraire à 1 heure.

Dans cette étude, les résultats obtenus à l'aide des différentes méthodes d'analyses optoélectroniques et morphologiques seront confrontés.

3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques de ces mélanges ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Dans un premier temps, la connaissance des spectres d'absorption des copolymères à blocs est essentielle pour la suite de ce travail puisqu'elle permet d'identifier la plage de longueurs d'onde sur laquelle les copolymères absorbent la lumière. En outre, les spectres d'absorption permettent de sonder de manière indirecte l'organisation de nos films (se reporter à l'annexe). Pour ces raisons, ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible, en solution dans le chloroforme et en film mince (élaboré à partir d'une solution chloroforme). Les courbes rouges et noires de la Figure 7 représentent respectivement les spectres d'absorption des matériaux A et B. Malgré les différentes longueurs des blocs flexibles, les spectres d'absorption des deux copolymères sont similaires : superposition des spectres en solution et quasi-superposition des spectres en film. La ressemblance des spectres en solution indique que la présence du bloc P4VP, même relativement long, ne perturbe en rien le cœur π-conjugué du bloc rigide. Comme pour le P3HT, le passage de la solution au film amène un décalage bathochrome des spectres d'absorption[18]. De plus, si l'on se réfère au spectre du P3HT en film mince (courbe grise de la Figure 7), les épaulements situés entre 520 et 600 nm sont identifiés comme étant la signature vibronique caractéristique des interactions π-π du P3HT organisé[19]. En raison d'une structure vibronique moins marquée, il apparaît que les interactions π-π du P3HT sont plus faibles dans le cas des copolymères à blocs. Ce résultat est cohérent avec les températures de fusion différentes entre le copolymère et l'homopolymère de P3HT observées en DSC.

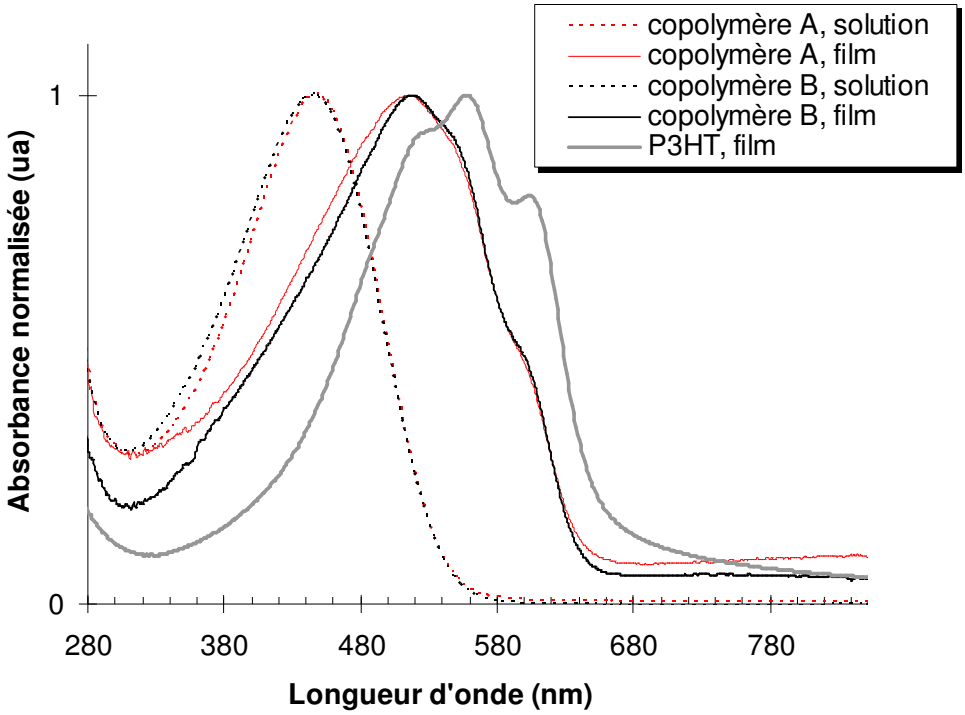


Figure 7 : Spectres d'absorption des copolymères à blocs A et B en film et en solution.

Les Figures 8 et 9 présentent les spectres d'absorption des films constitués du copolymère A mélangé au PCBM, avant et après le recuit d'une heure à 160°C. Les pics caractéristiques du bloc P4VP du copolymère et du PCBM sont respectivement observés à 260 nm et à 330 nm sur les spectres d'absorption. Il est intéressant de noter que l'intensité du pic d'absorption de la P4VP est plus prononcée en présence de PCBM. Cette variation est vraisemblablement une conséquence de la complexation entre la P4VP et le PCBM[10].

Avant le recuit thermique, le spectre d'absorption du copolymère A pur (courbe noire) montre des épaulements entre 500 et 650 nm caractéristiques des structures vibroniques associées au bloc P3HT. Bien qu'atténués, ces épaulements restent visibles sur le spectre du film contenant du PCBM pour une proportion massique de 1:0,6. Cette atténuation s'accompagne d'un décalage hypsochrome. Le décalage vers les petites longueurs d'onde est accentué avec l'augmentation de la fraction de PCBM (ratios 1:0,9 et 1:1,15) au sein du mélange et les épaulements précédemment observés disparaissent. Ces résultats montrent clairement que l'ajout de PCBM perturbe l'organisation du copolymère : les domaines P3HT deviennent plus désordonnés et les interactions π-π sont fortement atténuées par la présence du PCBM.

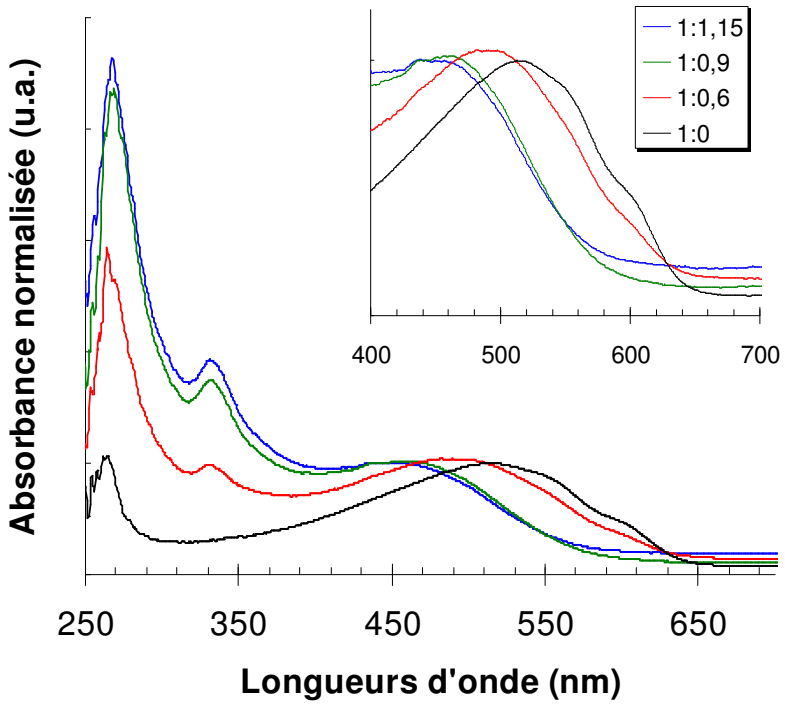


Figure 8 : Spectres d'absorption UV-visible en film (avant recuit) des mélanges copolymère A:PCBM en fonction du ratio massique entre le bloc de P3HT et le PCBM.

Les spectres d'absorption obtenus après le traitement thermique (Figure 9) montrent que les épaulements, observés avant recuit pour les films de copolymère A pur, persistent dans le matériau pur et sont légèrement accentués dans le mélange 1:0,6. En revanche, pour les fractions de PCBM plus élevées, aucun épaulement n'est observé. Ces résultats montrent que le recuit peut, dans une certaine mesure, améliorer l'organisation du bloc P3HT. Il est probable que le PCBM migre, sous l'action du traitement thermique vers les zones de P4VP favorisant ainsi les interactions π-π entre blocs rigides dans les domaines P3HT ainsi « purifiés ».

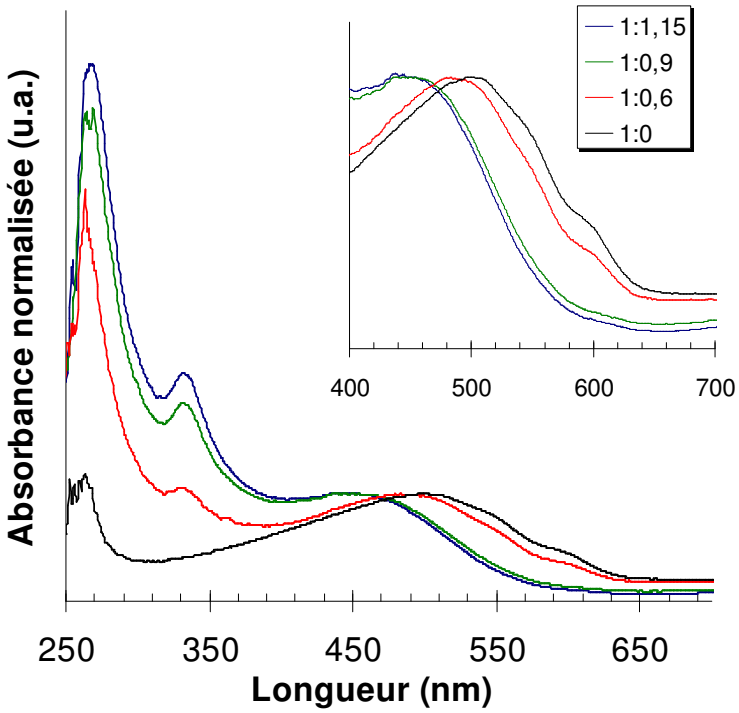


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible en film (après le recuit de 1 h à 160°C) des mélanges copolymère A:PCBM en fonction du ratio massique entre le bloc de P3HT et le PCBM.

L'étude similaire réalisée sur le copolymère B en film mince, dont le bloc flexible est plus court, doit nous permettre d'évaluer l'impact de la taille du bloc P4VP sur l'organisation du bloc rigide. Les spectres d'absorption du copolymère B pur et des différents mélanges avant recuit sont représentés sur la Figure 10. Le spectre du matériau pur (courbe noire) confirme que les blocs P3HT s'organisent avant l'application du recuit, comme cela a déjà été observé avec le copolymère ayant le bloc flexible plus long. Toutefois, lorsque le copolymère est en mélange avec le PCBM, les épaulements caractéristiques de l'organisation du P3HT ne sont plus détectables et un décalage vers les petites longueurs d'onde est observé. Il est surprenant que, contrairement au copolymère A, l'organisation du P3HT soit perdue dès la fraction 1:0,7. Pour comprendre ce comportement, il est important de noter que le ratio copolymère:PCBM est plus élevé (pour un ratio $P3HT_{bloc}$:PCBM identique) pour le copolymère B (bloc P4VP plus court). Nous pouvons donc attribuer cette différence à un enrichissement en PCBM des domaines P3HT après le dépôt du film.

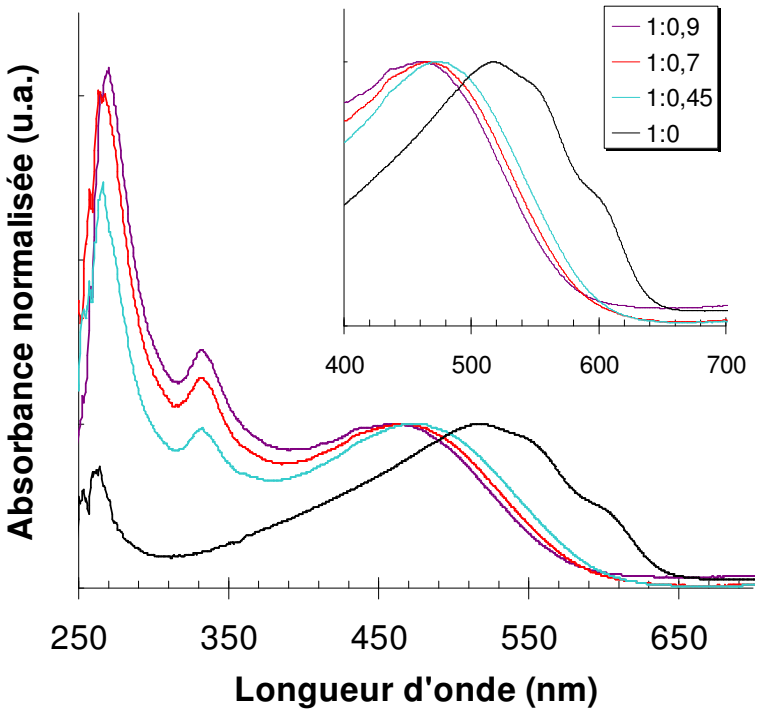


Figure 10 : Spectres d'absorption UV-visible en film (avant recuit) des mélanges copolymère B:PCBM en fonction du ratio massique entre le bloc de P3HT et le PCBM.

Après recuit, les spectres d'absorption présentent tous une structure vibronique et ce quelque soit la quantité de PCBM (Figure 11). Cependant, le décalage vers le rouge des pics d'absorption est moins prononcé pour les concentrations de PCBM les plus élevées. En présence de PCBM, les courbes tendent vers le spectre en solution, indiquant une fraction croissante de P3HT amorphe.

Ces résultats après recuit montrent que l'organisation du bloc P3HT est d'autant plus aisée (à concentrations PCBM égales) que le bloc flexible est plus court. Nous pouvons attribuer ce comportement à l'augmentation en intensité des interactions π-π entre blocs rigides lorsque la longueur du bloc flexible diminue, telle que révélée par les mesures DSC.

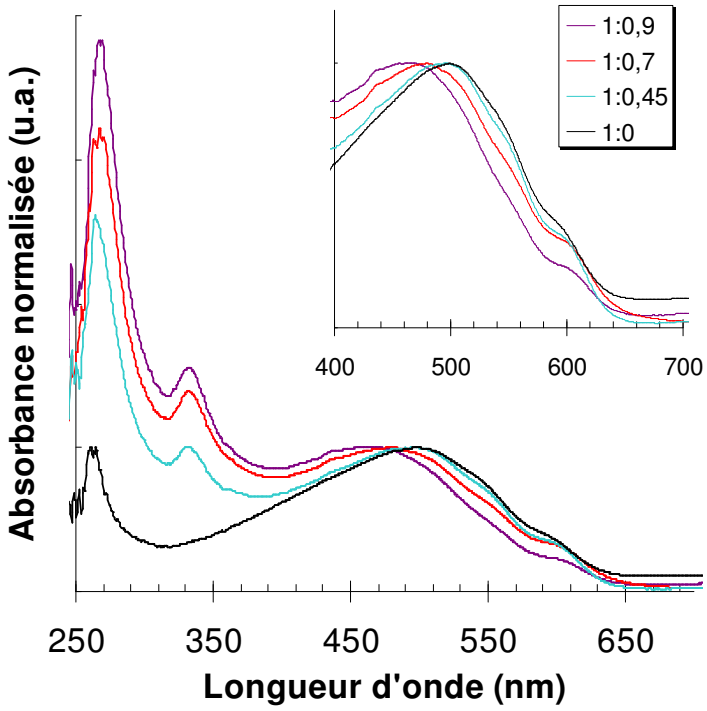


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-visible en film (après le recuit de 1 h à 160°C) des mélanges copolymère B:PCBM en fonction du ratio massique entre le bloc de P3HT et le PCBM.

Suite à ces résultats, une étude morphologique est indispensable pour comprendre comment le PCBM influence la morphologie de ces mélanges.

3.3. Morphologies obtenues avec les mélanges P3HT-*b*-P4VP:PCBM

La morphologie en surface et en volume des films a été principalement étudiée par AFM et par TEM. L'AFM nous renseigne principalement sur l'état de surface des films organiques et permet de sonder rapidement l'organisation du mélange copolymère:PCBM. Cependant, il convient de rester prudent quant aux conclusions que l'on tire de telles images, puisque la morphologie observée en surface n'est pas forcément représentative de l'organisation en volume. Les analyses TEM complètent les observations AFM en nous renseignant sur la morphologie en volume des mélanges. Le diiode (I_2) a été utilisé comme colorant pour accroître le contraste entre les domaines P4VP et P3HT (I_2 réagit sélectivement avec l'azote de la P4VP). Enfin, pour affiner la compréhension structurale de nos systèmes une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée.

Les analyses AFM entreprises sur les mélanges copolymère A :PCBM avant le recuit thermique n'ont pas révélé une organisation des films. Le copolymère A semble être dans un état essentiellement amorphe après le dépôt, et cela quelque soit le contenu en PCBM. Par

conséquent, les pics vibroniques observés en absorption UV-visible sur les films de copolymère pur sont certainement associés à un ordre à très courte distance des blocs P3HT, ordre invisible en AFM. En revanche, les analyses AFM effectuées sur le film à base du copolymère A pur, après 1h à 160°C, montrent la présence de structures rectilignes (ou bâtonnets), d'une dizaine de nanomètres de diamètre et de longueur variable (Figure 12). Il est probable que ces structures soient induites par la cristallisation du bloc rigide.

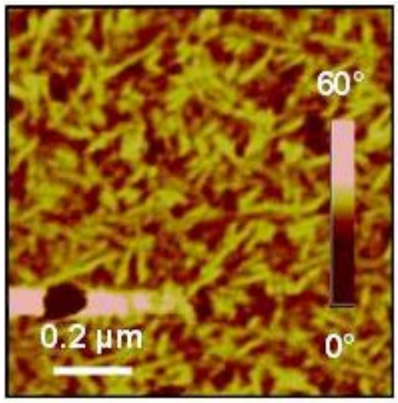


Figure 12 : Image AFM de phase d'un film de copolymère A recuit 1 h à 160°C.

Pour des raisons inconnues, toutes nos mesures AFM sur les mélanges copolymère A:PCBM ont échoué. Comme nous n'avons pas rencontré cette difficulté lors des mesures sur les films à base copolymère B, nous pouvons mettre en cause la longueur du bloc P4VP. Il est possible qu'un enrichissement en P4VP de la surface du film ait rendu l'interaction entre le film et la pointe AFM instable. Suite à ce problème, nous avons décidé de nous focaliser plus spécifiquement sur l'étude du copolymère B.

Les images de phase en AFM réalisées avant le recuit sur le copolymère B pur et sur les mélanges avec le PCBM sont présentées par la Figure 13. Les images a, b, c et d correspondent respectivement au copolymère pur et aux mélanges 1:0,45, 1:0,7 et 1:0,9. Sur la Figure 13a apparaissent des nanodomaines facilement identifiables par le fort contraste de phase. La distribution des domaines est relativement aléatoire (absence d'un ordre à longue distance). Il est probable que ces domaines résultent d'une micro-séparation de phase du copolymère B avortée par l'évaporation rapide du solvant. La morphologie change considérablement en présence du PCBM (Figures 13b, c et d). On peut noter la présence de motifs circulaires (sphériques ou cylindriques) de taille nanomètrique (leur diamètre varie de 25 à 30 nm). Il est à noter que même après changement de la pointe AFM, ces mêmes motifs sont toujours observés. On peut donc exclure tout artéfact lié à une pointe abîmée.

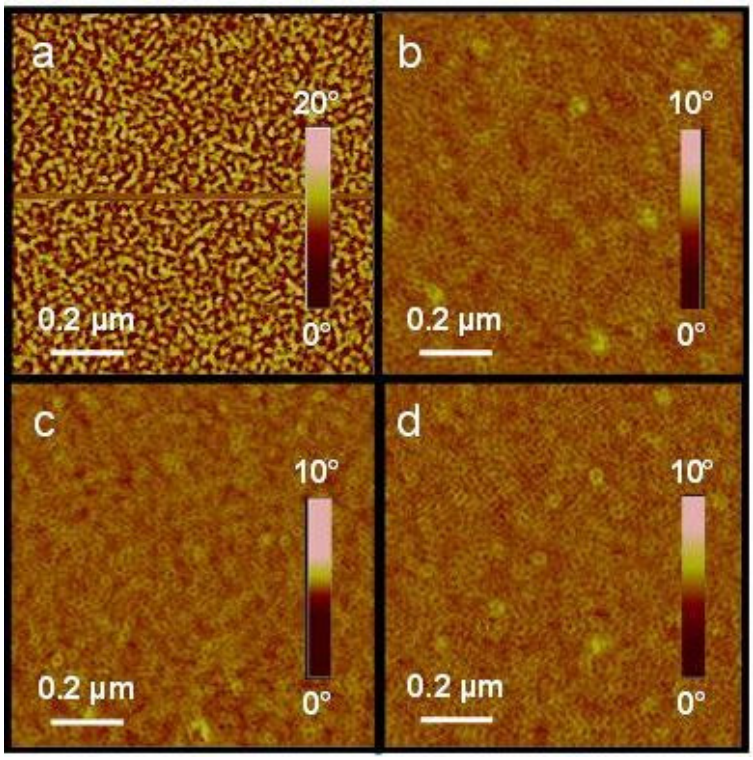


Figure 13 : Images en phase réalisées par AFM des surfaces a) de copolymère B pur, b) du mélange bloc P3HT:PCBM de ratio 1:0,45, c) du mélange bloc P3HT:PCBM de ratio 1:0,7, d) du mélange bloc P3HT:PCBM de ratio 1:0,9.

L'image TEM obtenue sur un film du mélange copolymère B: PCBM 1:0,7 est présentée par la Figure 14. On peut voir aisément des structures circulaires, similaires à celles observées en AFM. Le diamètre mesuré sur l'image TEM de ces structures circulaires est du même ordre de grandeur que celui déduit des images AFM. Par conséquent, les formes observées en AFM sont représentatives de l'organisation du copolymère sur toute l'épaisseur du film.

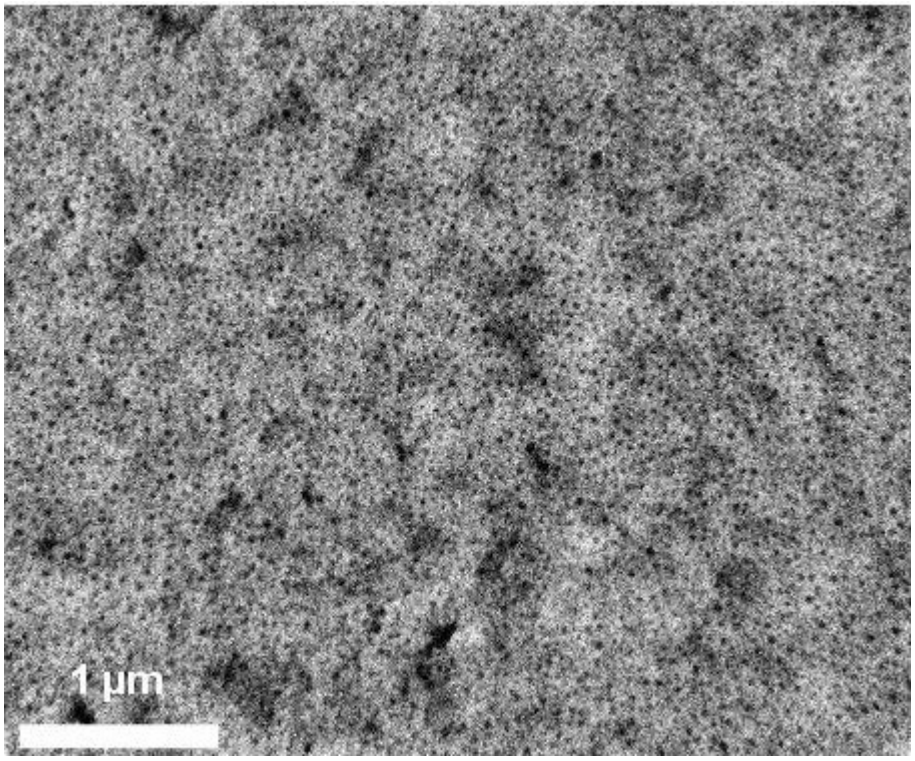


Figure 14 : Image TEM de films non recuits constitués du copolymère B en mélange avec du PCBM dans ratio massique $P3HT_{bloc}$:PCBM égal à 1:0,7.

Ce type de morphologie a été observé précédemment par Laiho *et al.* pour des copolymères à blocs de type polystyrène-*b*-poly(4-vynilpyridine) (PS-*b*-P4VP)[11]. Les auteurs ont étudié l'auto-assemblage du PS-*b*-P4VP en présence de C_{60}. Ils ont observé une différence morphologique entre les films de copolymère pur et de copolymère mélangé au C_{60}. Lorsqu'il n'est pas en mélange avec le C_{60} le copolymère PS-*b*-P4VP forme des micelles ayant un cœur riche en P4VP enrobé dans une matrice de PS[20]. La présence du C_{60} conduit à la formation de structures sphériques de 25 nm de diamètre et à la perte progressive de la structure cylindrique pour faire place à une structure sphérique homogène. Les auteurs attribuent cette modification morphologique à la pénétration du C_{60} (qui déserte les domaines de PS) dans les domaines riches en P4VP pour former des complexes avec l'azote porté par les pyridines. La Figure 15 schématise l'interprétation faite par Laiho *et al.* de l'auto-assemblage du copolymère PS-*b*-P4VP en mélange avec le C_{60}.

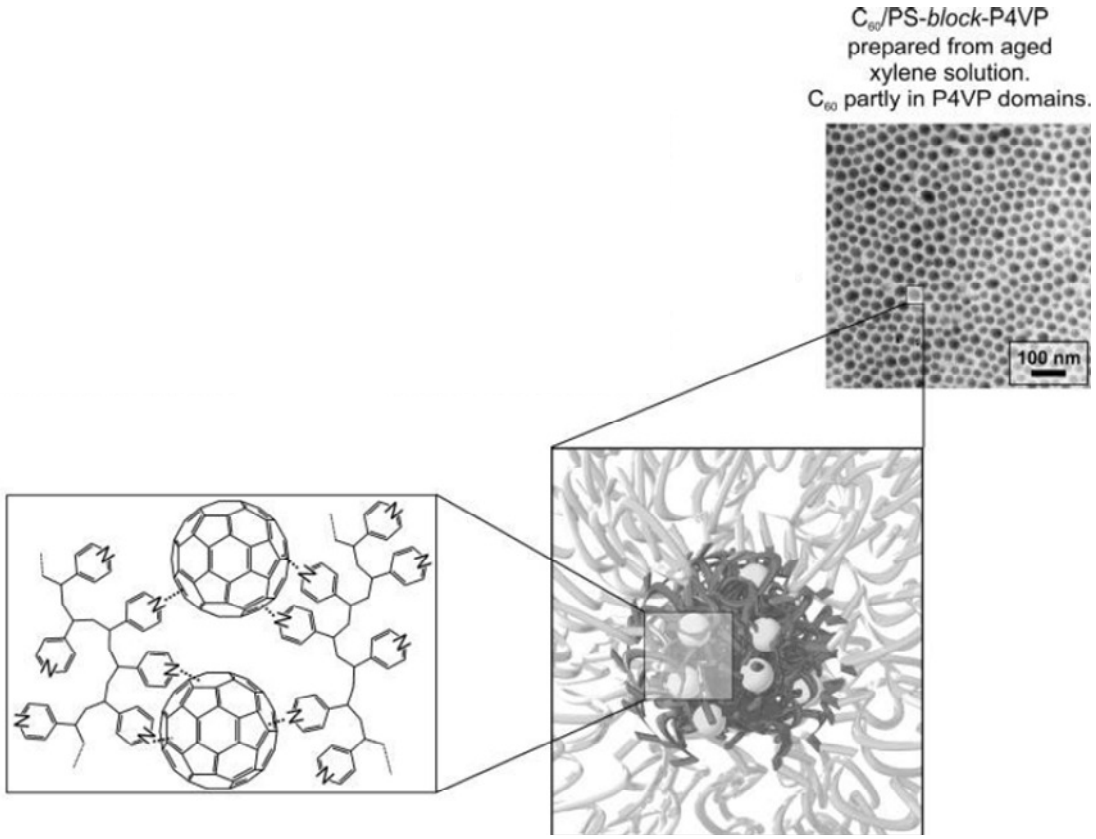


Figure 15 : Interprétation donnée par Laiho *et al.* de l'interaction entre la P4VP et le C_{60} libre[11].

En s'appuyant sur le travail effectué par Laiho nous pouvons avancer l'hypothèse que les domaines sphériques ou cylindriques observés en AFM et en TEM sont constitués d'un coeur P4VP/PCBM complexés enrobé par les blocs P3HT du copolymère.

Les morphologies des films du copolymère pur et des mélanges avec le PCBM évoluent après le traitement thermique de 1 h à 160°C (voir Figure 16). Les images a, b, c et d correspondent respectivement aux mélanges de ratios massiques 1:0, 1:0,45, 1:0,7, 1:0,9.

On peut distinguer sur le cliché 16a la présence d'objets allongés relativement désordonnés (entourés par un cercle noir). Le traitement thermique n'a donc pas donné lieu à la formation d'une structure ordonnée par micro-séparation de phase du copolymère. Ce résultat ne nous permet cependant pas de conclure si la composition du copolymère (ratio bloc flexible/bloc rigide, et affinité chimique entre les deux blocs) correspond à une configuration située en zone amorphe du diagramme de phase ou si la micro-séparation de phase est cinétiquement limitée. La forme allongée des objets nanométriques semble indiquer que leur formation est due aux interactions entre les blocs rigides (par analogie avec les structures lamellaires observées sur les films à base du homopolymère P3HT). En outre,

l'existence de ces interactions entre blocs de P3HT est révélée par les observations UV-visible (structure vibronique).

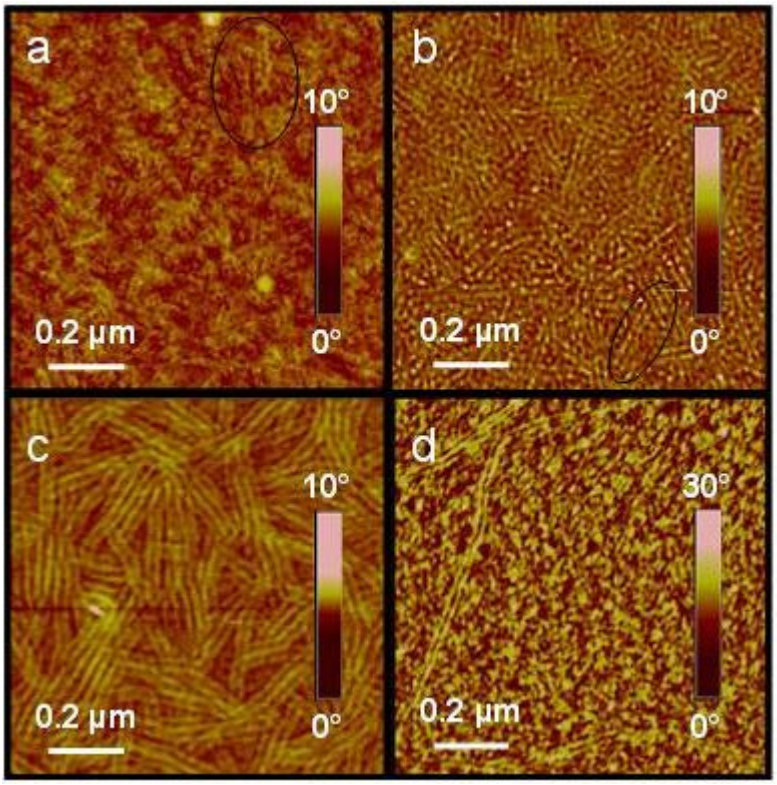


Figure 16 : Images de phase réalisées en AFM après le traitement thermique de 1 h à 160°C sur les échantillons copolymère B:PCBM pour les ratios a) 1:0, b) 1:0,45, c) 1:0,7 et d) 1:0,9.

L'ajout de PCBM modifie considérablement la morphologie de la surface des films. Dans le cas du ratio 1:0,45, une structure enchevêtrée apparaît (Figure 15b). On peut remarquer la présence de structures allongées, d'une longueur supérieure à 0,1 µm et de 15 nm de largeur. Ces structures ont tendance à s'organiser parallèlement les unes aux autres. La distance moyenne entre les structures a été estimée par Transformée de Fourier à 22 ±1 nm (Figure 17a). L'enchevêtrement de ces formes allongées laisse penser qu'il s'agit plutôt d'objets unidimensionnels (bâtonnets ou fibrilles) que des lamelles bidimensionnelles. L'ajout du PCBM a donc accru de manière significative l'ordre des films.

Pour le ratio 1:07, la longueur moyenne des fibrilles est plus élevée et leur alignement parallèle persiste (Figure 16c). La largeur des fibrilles est proche de celle observée pour le ratio 1:0,45 (c'est-à-dire 15 nm). Toutefois, la distance moyenne entre fibrilles augmente puisqu'elle est de 27 ±1 nm (Figure 17b).

Pour le ratio 1:0,9, la morphologie est caractérisée à nouveau par un désordre prononcé (Figure 16d). Seules quelques fibrilles, de même largeur, peuvent être observées.

Il est probable que l'apparition des structures fibrillaires et la diminution du désordre liées à l'introduction du PCBM résultent de la complexation du PCBM avec les pyridines du bloc flexible. Le PCBM semble donc enrichir la phase P4VP (ce qui augmente la fraction volumique de la phase P4VP) et accentue ainsi la séparation de phase entre les bocs ce qui faciliterait la formation de structures ordonnées. Il est possible que l'ajout du PCBM engendre une transition de phase, le système passant d'une phase amorphe à une phase ordonnée.

L'augmentation de l'espacement entre les fibrilles avec l'augmentation de la concentration en PCBM indique que les molécules de PCBM s'accumulent principalement entre les fibrilles (zones sombres de l'image AFM). On peut donc avancer l'hypothèse que les régions claires sont principalement constituées du bloc P3HT et que les zones sombres sont riches en P4VP.

Enfin, l'augmentation du désordre observée pour la plus forte teneur en PCBM peut s'interpréter soit par une nouvelle transition vers une phase amorphe, soit par une limitation cinétique, c'est-à-dire que les molécules de PCBM réduisent la mobilité des chaînes polymères.

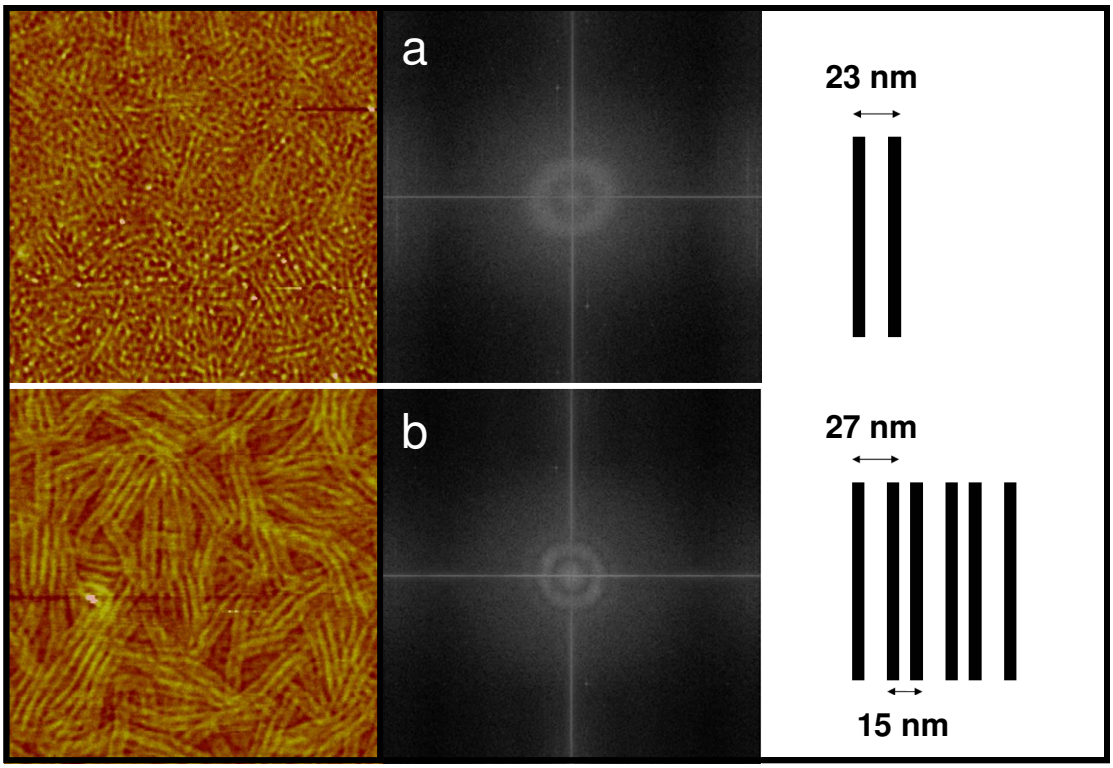


Figure 17 : Transformée de Fourier réalisée à partir des images AFM des mélanges copolymère B:PCBM de ratios a) 1:0,45 et b) 1:0,7.

Afin d'affiner notre compréhension de l'organisation de ces matériaux en film, des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante ont été effectuées par D. Ivanov sur les films à base de copolymère B et de PCBM pour différents ratio en PCBM.

3.4. Analyses structurales par diffraction des rayons X

Afin d'obtenir des films d'épaisseur suffisante pour être caractérisés par diffraction X, les solutions de copolymères, purs et en mélange avec du PCBM, ont été déposées par goutte sur un substrat fixe (drop-casting). Les mélanges copolymère A:PCBM et copolymère B:PCBM étudiés ont respectivement un ratios massique $P3HT_{bloc}$:PCBM de 1:0,6 et de 1:0,7. Les échantillons ont été recuits une heure à 160°C avant l'analyse.

Sur les clichés de diffraction des films de copolymère B pur (Figure 18a), les pics caractéristiques des plans (100), (020) de la phase cristalline du P3HT sont clairement visibles, et sont accompagnés d'un halo amorphe relativement intense. Ce dernier peut être attribué à la phase amorphe du bloc flexible ainsi qu'à la fraction amorphe du bloc rigide (voir mesures DSC).

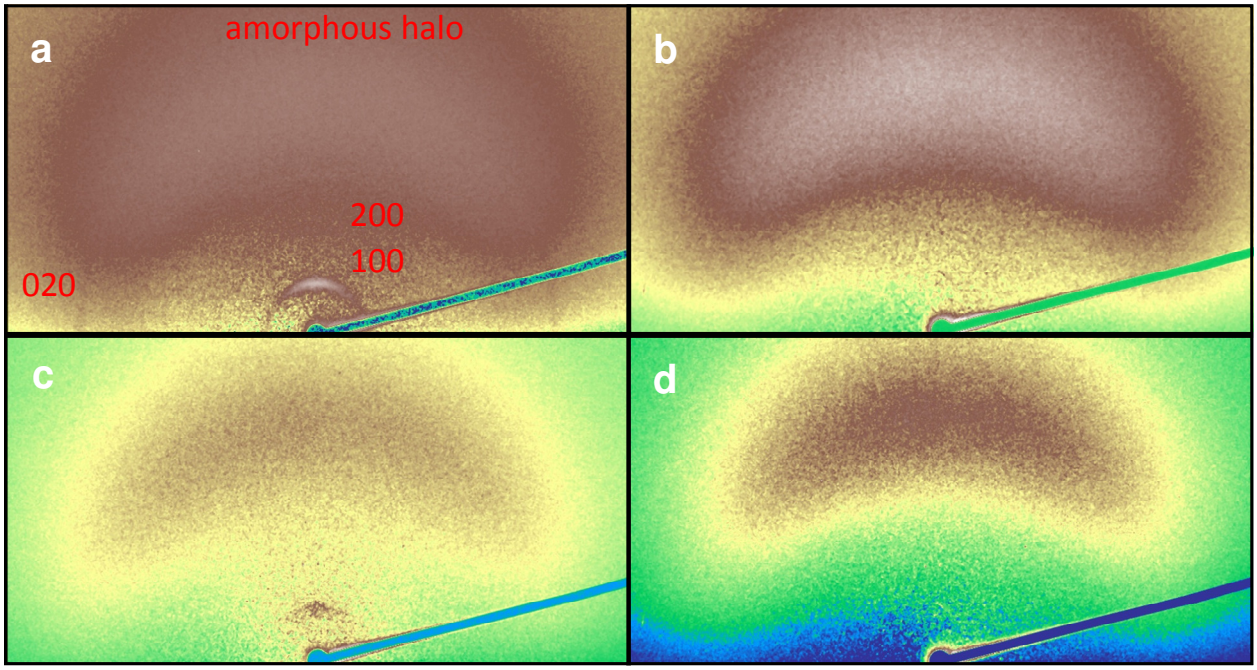


Figure 18 : Clichés de diffraction des rayons X obtenus après 1 h à 160°C par GIWAXS sur des films a) de copolymère B, b) du mélange copolymère B:PCBM ratio 1:0,7, c) de copolymère A et d) du mélange copolymère A:PCBM ratio 1:0,6.

Toutefois, le cliché obtenu sur le mélange copolymère B:PCBM révèle uniquement la présence du halo amorphe (Figure 18b). Ce résultat indique que l'organisation du bloc P3HT au sein des fibrilles, visibles en AFM (Figure 16c) est très désordonnée, et de manière générale le film est amorphe. Néanmoins, le spectre d'absorption UV-visible, et en particulier

l'épaulement autour de 600 nm, indique que les blocs P3HT subissent des interactions π-π plus intenses que si le film est dans un état totalement amorphe.

Pour le copolymère A pur, les pics caractéristiques de la cristallisation du P3HT sont moins prononcés (Figure 18c). Ceci montre que le taux de cristallinité des blocs P3HT est moins élevé que pour le copolymère B. Ce résultat est cohérent avec les analyses d'absorption UV-visible et DSC et confirme qu'un long bloc flexible gêne d'avantage l'organisation du P3HT au sein des nanodomaines.

Les pics de diffraction du P3HT restent visibles sur le cliché du mélange copolymère A:PCBM (Figure 18d), indiquant une organisation cristalline partielle des blocs P3HT même en présence du PCBM. Ce résultat est en accord avec les mesures d'absorption UV-visible et peut s'interpréter de la même manière ; à savoir une dilution plus prononcée du PCBM dans la phase P4VP pour le copolymère ayant le plus long bloc flexible (copolymère A). Par conséquent, le PCBM a un effet moindre sur l'organisation du bloc rigide dans le cas du copolymère A (comparativement au copolymère B).

3.5. Stabilité des films

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la faible stabilité morphologique des couches actives des cellules solaires organiques est un frein au développement de ce type de dispositifs. Les études de vieillissement sont généralement réalisées à des températures de l'ordre de 50 à 60°C pendant des temps très longs (plusieurs milliers d'heures)[17,21].

Pour évaluer de manière rapide la stabilité des films à base de P3HT-*b*-P4VP, les échantillons ont été recuits à une température plus élevée (120°C) et pendant une durée allant de 3h à 100h. Les traitements thermiques ont été réalisés en boîte à gants. L'objectif principal de cette étude de « vieillissement accéléré » est de vérifier si la complexation du PCBM par la P4VP permet de retarder, voire d'annihiler, la croissance des cristaux de PCBM. En raison des difficultés rencontrées lors de l'analyse par AFM des films à base de copolymère A, nous n'avons effectué cette étude que sur les films à base du copolymère B.

Les images a, b, c, d de la Figure 19 présentent les morphologies du copolymère pur ainsi que des mélanges 1:0,45, 1:0,7 et 1:0,9 après 14 h de recuit. On peut noter que la morphologie du film de polymère pur n'a pas évolué de manière significative avec les recuits thermiques. Même si le contraste est plus élevé que celui de la Figure 16a, les formes allongées ont sensiblement les mêmes dimensions et restent très désordonnées. Il est important de noter que la phase du signal AFM est un paramètre extrêmement sensible à toute contamination de surface et qu'il est difficile de faire des comparaisons quantitatives du contraste de phase d'un échantillon à l'autre. Bien que les images 19 b,c et d diffèrent à

première vue des Figures 16 b, c et d, dans les deux cas, on peut observer des structures fibrillaires allongées et une morphologie amorphe.

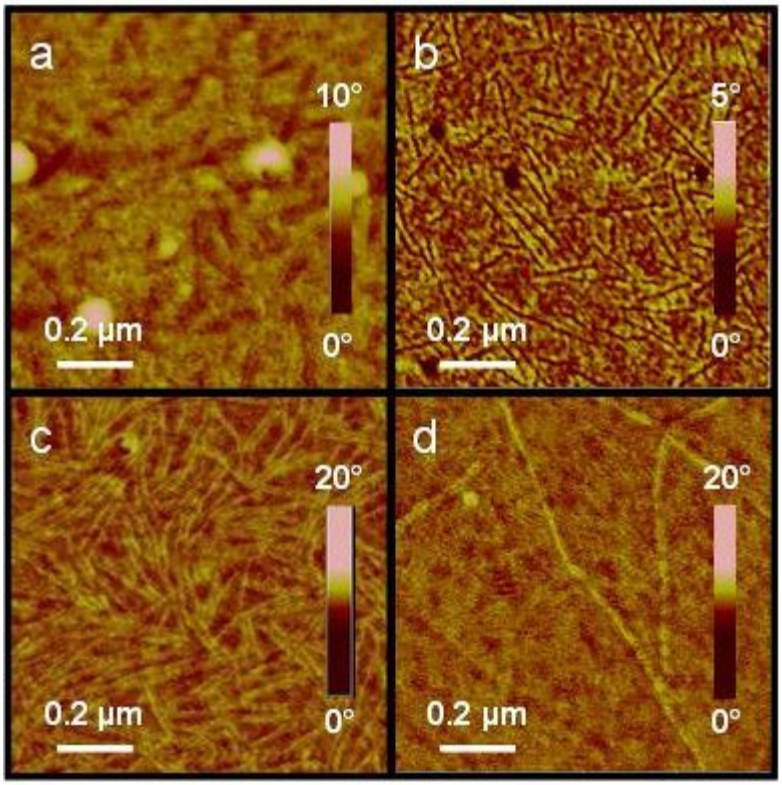


Figure 19 : Images de phase réalisées en AFM après un premier traitement thermique de 1 h à 160°C suivi par deux recuits de 3 h et de 10 h à 120°C sur les échantillons copolymère B:PCBM pour les ratios a) 1:0 b) 1:0,45 c) 1:0,7 et d) 1:0,9.

Le mélange 1:07 a été également étudié par microscopie électronique après un recuit de 24h à 120°C. Le cliché obtenu (Figure 20) montre que le film est formé d'un réseau dense de fibrilles de P3HT entrelacées. Cette morphologie est similaire à la morphologie de la surface des échantillons visualisée précédemment par AFM et confirme l'absence de microcristaux de PCBM.

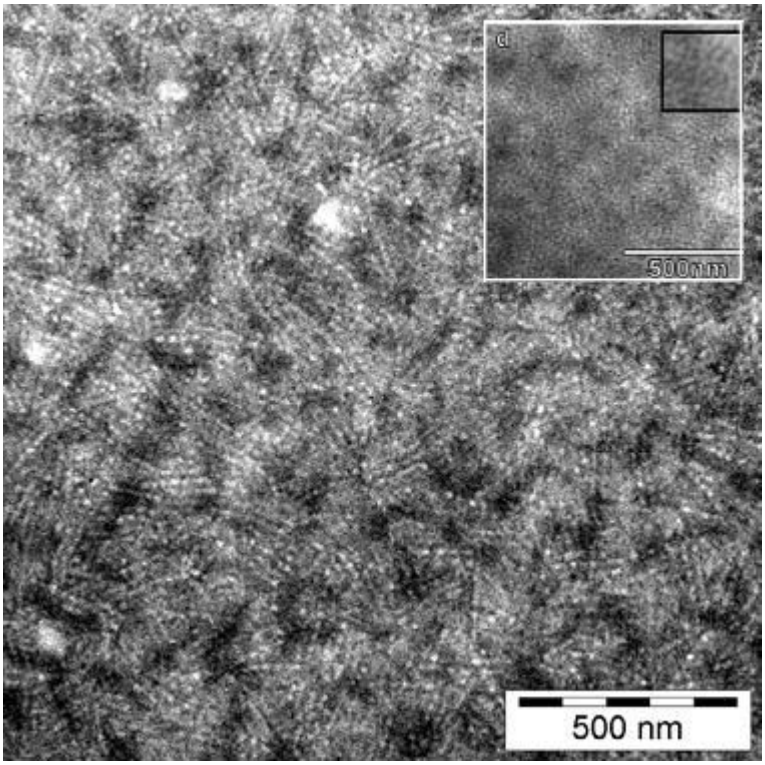


Figure 20 : Image TEM après un premier traitement thermique de 1 h à 160°C suivi par un recuit de 24 h à 120°C sur les mélanges copolymère B:PCBM pour le ratio 1:0,7. En insère, image TEM réalisée par Sary après 24h à 150°C montrant l'organisation cylindre du film P3HT-*b*-P4VP:PCBM[9].

La morphologie AFM du mélange 1:0,7 obtenue après un recuit de presque 100 h (Figure 21) montre que la structure fibrillaire reste préservée. L'observation la plus intéressante est l'absence de cristaux de PCBM après des recuits prolongés, et cela même pour des films riches en PCBM.

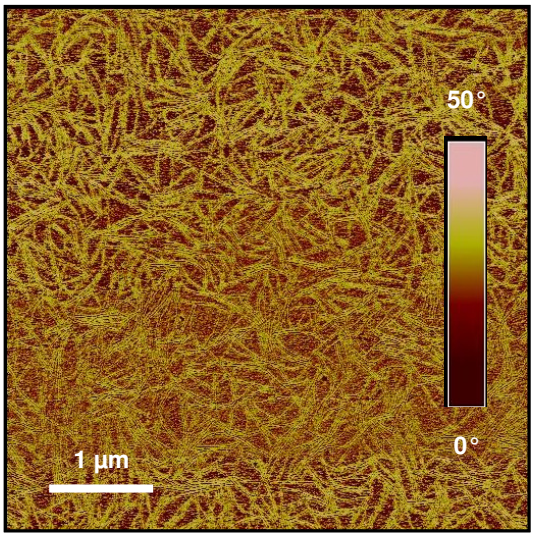


Figure 21 : Image de phase réalisée en AFM après un premier traitement thermique de 1h à 160°C suivi par quatre recuits de 3 h, 10 h, 28 h et 58 h à 120°C sur l'échantillon copolymère B:PCBM pour le ratio 1:0,7.

Rappelons que 120°C est une température très élevée pour étudier le vieillissement des échantillons. Pour cette raison, nous pouvons avancer l'hypothèse qu'une véritable étude de vieillissement aurait mis en évidence une très faible évolution morphologique, soit une grande stabilité thermique des films. Nous pouvons donc affirmer qu'une partie de nos objectifs est atteinte.

4. Etude de la fluorescence des copolymères en mélange avec le PCBM

Dans le cadre des études sur le photovoltaïque organique, la photoluminescence (PL) est principalement utilisée comme moyen indirect permettant de sonder le transfert de charge entre les composants donneurs et accepteurs d'électrons du mélange (pour plus d'informations, se reporter à l'annexe). Les Figures 22 et 23 comparent les spectres de PL du copolymère A pur et en mélange avec du PCBM en film avant et après le recuit de 1 h à 160°C. Les spectres obtenus sont caractérisés par la présence d'un pic relativement large, centré à 625 nm[22]. Les deux pics étroits visibles à 355 et à 710 nm correspondent au signal excitateur du laser et à sa réplique.

Lorsque le copolymère A est en mélange avec le PCBM, on observe l'extinction quasiment totale de la fluorescence, que ce soit avant ou après le traitement thermique. On peut en conclure que le mélange entre le copolymère A et le PCBM est suffisamment intime pour permettre un transfert de charge ou d'énergie entre les blocs de P3HT et le PCBM. Deux cas de figures peuvent alors être envisagés. Le premier est que la micro-séparation de phase du copolymère et la ségrégation du PCBM dans les domaines P4VP sont incomplètes, c'est-à-dire que la concentration résiduelle de PCBM dans les domaines P3HT est non négligeable.

La seconde possibilité est que les dimensions des domaines P3HT sont du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion des excitons. Les résultats ne nous permettent pas de conclure quant au mécanisme qui a lieu dans le film vierge (Figure 22) et recuit (Figure 23).

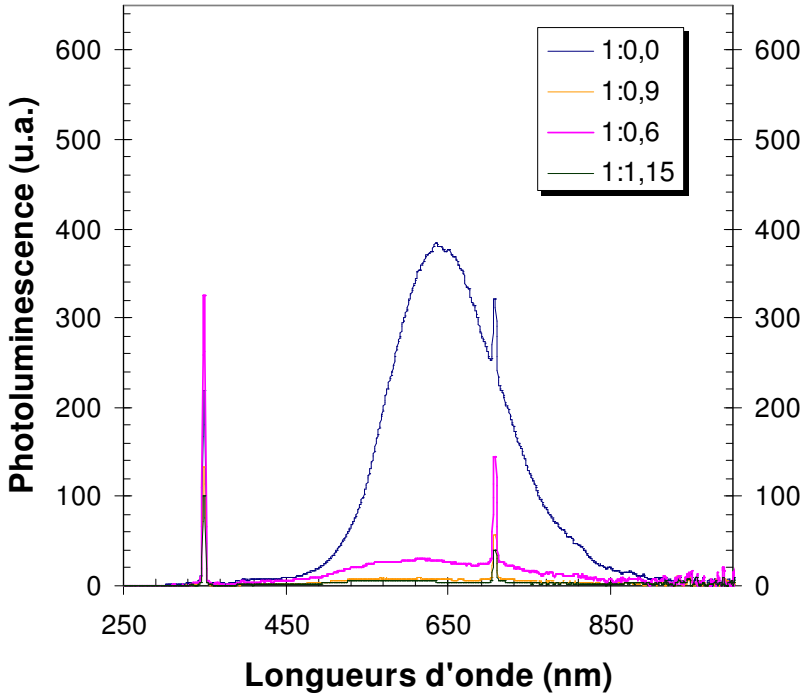


Figure 22 : Spectres de photoluminescence du copolymère A en mélange avec du PCBM avant recuit thermique. Les ratios indiqués correspondent aux ratios massiques entre le bloc de P3HT:PCBM.

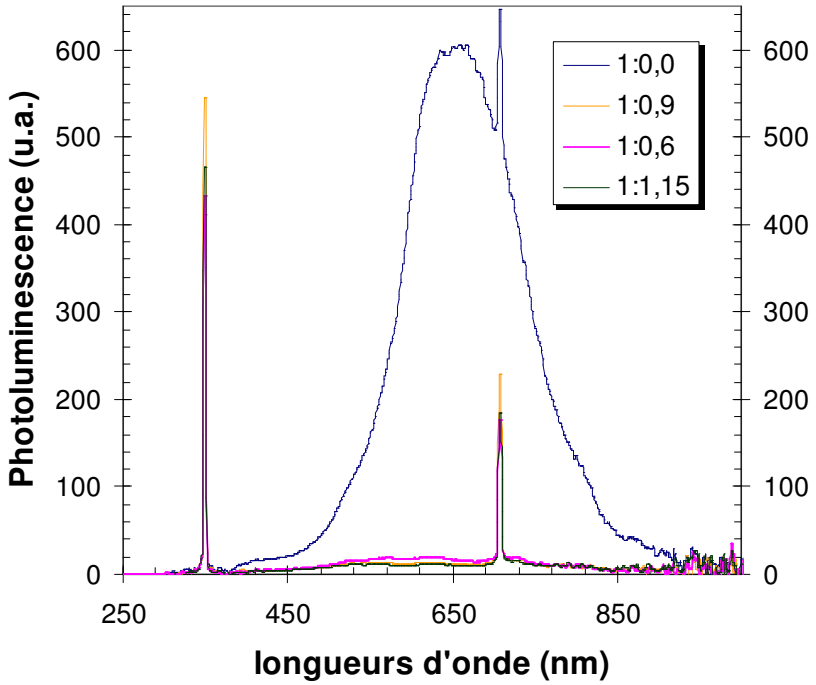


Figure 23 : Spectres de photoluminescence du copolymère A en mélange avec du PCBM après un recuit de 1 h à 160°C. Les ratios indiqués correspondent aux ratios massiques entre le bloc de P3HT:PCBM.

Les spectres obtenus avec le copolymère B et les mélanges avec le PCBM en films sont représentés sur les Figures 24 (avant recuit) et 25 (après recuit). Comparativement au copolymère A, l'extinction de la fluorescence du P3HT est beaucoup moins prononcée dans le cas du copolymère B. En outre, les spectres révèlent plusieurs pics relativement étroits, que l'on peut associer aux transitions vibroniques selon le principe de Frank Condon[23,24]. La fluorescence augmente considérablement après le recuit pour le mélange le plus pauvre en PCBM (1:0,45). Cette augmentation peut être considérée comme la signature d'une séparation de phase efficace entre le P3HT et le PCBM. Il est surprenant que l'extinction de la photoluminescence du mélange copolymère A :PCBM soit plus importante alors même que le ratio copolymère:PCBM est plus faible que dans le mélange copolymère B:PCBM en raison du bloc flexible plus long. Nous attribuons ce comportement à un assemblage des blocs P3HT plus isolé pour le copolymère B (moins gêné par le bloc P4VP). Il en résulterait une ségrégation plus efficace du PCBM vers la phase P4VP. Ceci expliquerait également le fait qu'une quantité plus élevée de PCBM est nécessaire pour atteindre une extinction quasi complète de la fluorescence du copolymère B.

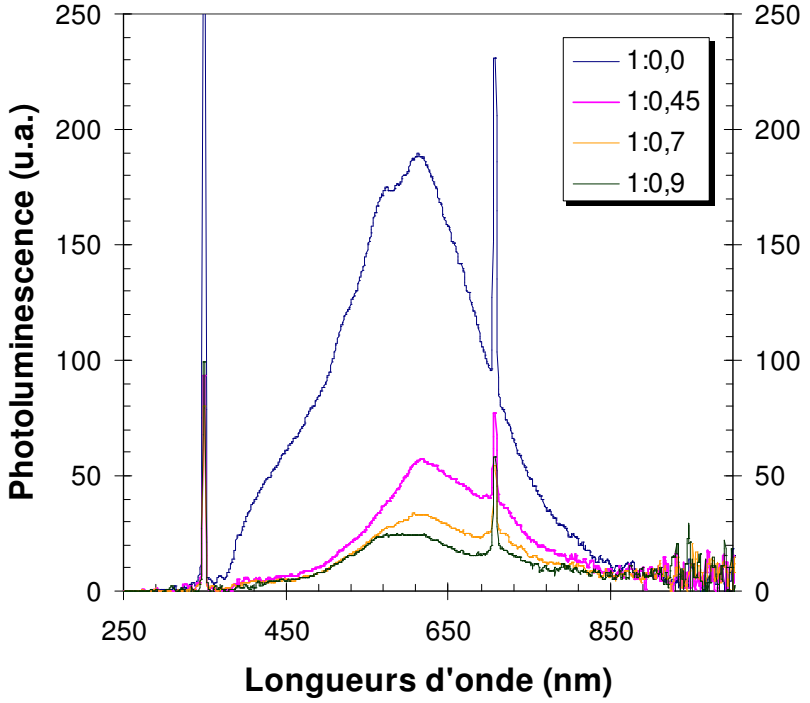


Figure 24 : Spectres de photoluminescence du copolymère B en mélange avec du PCBM. Les ratios indiqués correspondent aux ratios massiques entre le bloc de P3HT:PCBM.

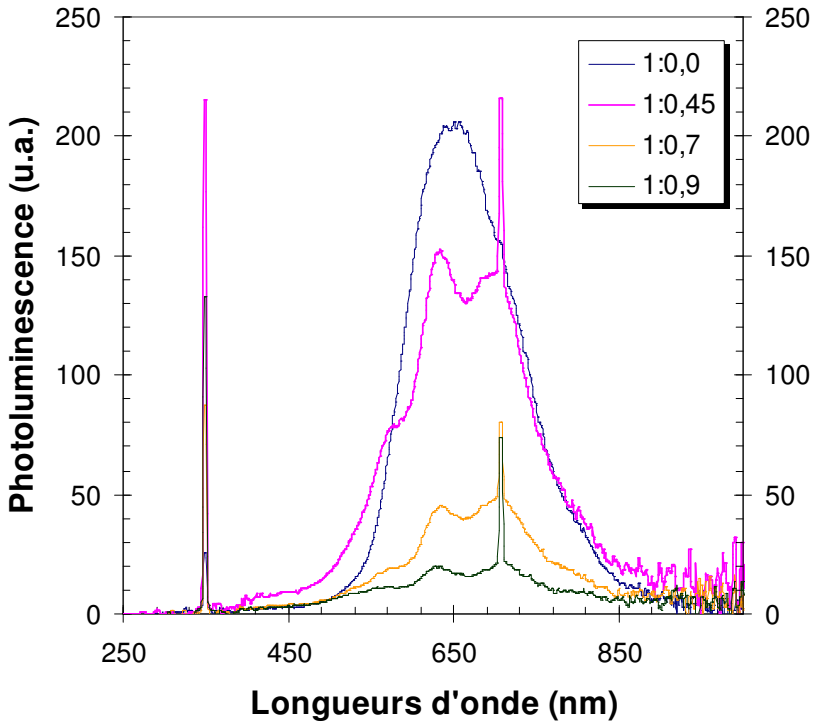


Figure 25 : Spectres de photoluminescence du copolymère B en mélange avec du PCBM après un recuit de 1 h à 160°C. Les ratios indiqués correspondent aux ratios massiques entre le bloc de P3HT:PCBM.

5. Transport de charges dans les mélanges P3HT-b-P4VP:PCBM

Après les études morphologiques et optiques du mélange P3HT-*b*-P4VP :PCBM, nous avons réalisé une étude du transport de charge en élaborant des transistors organiques à effet de champ utilisant ces mélanges comme couches actives. L'objectif de l'étude est de statuer sur les conditions les plus favorables au transport des charges et sur l'opportunité ou non de faire des dispositifs photovoltaïques avec ces copolymères à blocs comme couche active.

5.1. Etude préliminaire du transport de charge dans des couches P3HT:P4VP

Le bloc P4VP, dont les copolymères sont munis, est un segment isolant qui peut entraver le transport ou l'injection des charges au sein des films à base de copolymères. Pour essayer de quantifier l'impact éventuellement néfaste du bloc flexible, nous avons effectué une étude préliminaire sur des mélanges constitués des homopolymères de P3HT et de P4VP dans différents ratios massiques.

5.1.1. Elaboration des échantillons

Le P3HT utilisé dans le cadre de cette étude provient de chez Rieke Metals (Mn < 50 kg.mol^{-1}) et la P4VP, d'une masse molaire de 4600 g.mol^{-1}, a été synthétisée au laboratoire. Les solutions préalablement préparées ont une concentration fixée de P3HT égale à 4 g.L^{-1} dans le chloroforme et les ratios massiques entre le P3HT et la P4VP préparés sont 1:0, 1:0,5 et 1:1. Les transistors sont ensuite élaborés selon la méthode décrite dans l'annexe. Une série supplémentaire, sans traitement HMDS, a été réalisée et utilisée comme référence.

5.1.2. Résultats

Les caractéristiques transistors ont été mesurées après un recuit thermique de 15 minutes à 140°C pour des tensions de grille variant de 0 à -100 V. La Figure 26 compare les caractéristiques obtenues pour un transistor à base de P3HT et un transistor P3HT:P4VP de ratio 1:1. On peut noter que le courant est le plus élevé pour les dispositifs contenant de la P4VP.

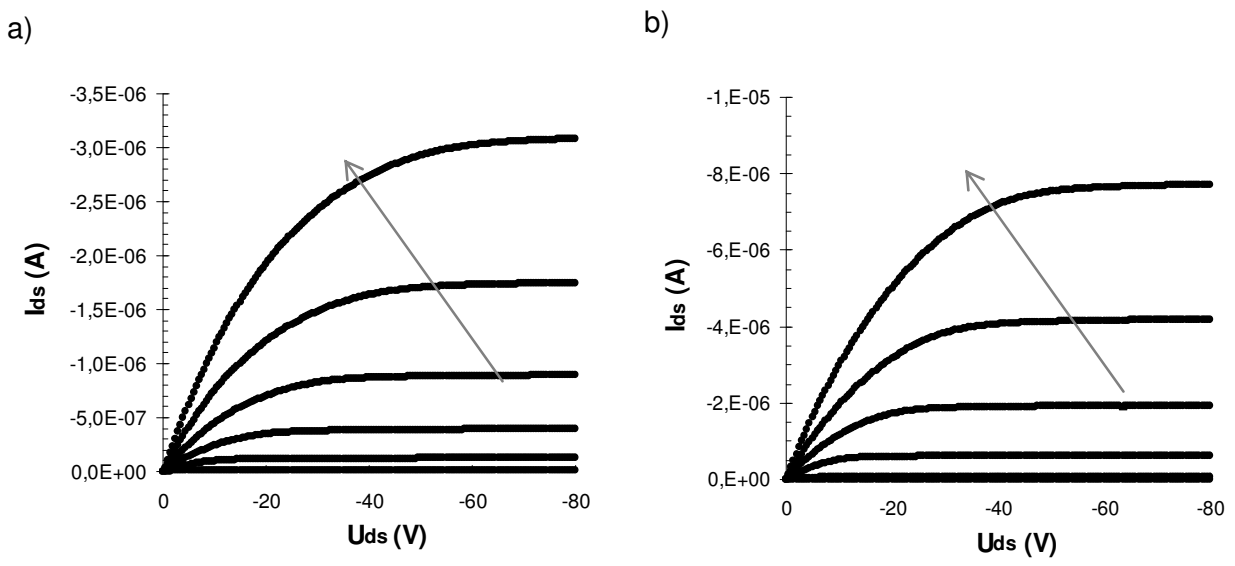


Figure 26 : Caractéristiques transistors obtenues après un traitement thermique de 15 min. à 140°C avec des tensions de grille variant de 0 à -100 V pour a) un transistor P3HT, b) un transistor P3HT:P4VP de ratio massique 1:1.

Les mobilités des trous (μ_h) calculées en régime linéaire (avant et après le recuit thermique de 15 min à 140°C) sont répertoriées dans le Tableau 3. Contre toute attente, la mobilité des trous augmente de manière significative avec la quantité de P4VP dans le mélange. La mobilité des trous dans le P3HT est de l'ordre de 10^{-4} cm^2/Vs. La mobilité est multipliée par 50 dans le cas du mélange P3HT:P4VP (1:1). Il est important de noter que cette amélioration n'a pas été observée pour les transistors de référence, n'ayant pas subi le traitement de surface au HMDS. Cet effet inattendu pourrait résulter d'une ségrégation de la P4VP à l'interface avec le HMDS. La présence de la P4VP induirait d'une part une diminution de la densité de pièges électroniques et d'autre part, une organisation du P3HT plus favorable au transport de charge dans la direction parallèle au substrat[25]. Les analyses sur les échantillons sans HMDS semblent indiquer que cette ségrégation est due à une interaction préférentielle entre la P4VP et le HMDS.

Ratio massique P3HT:P4VP	**1:0**	**1:0,5**	**1:1**
Traitement thermique	μ_h [cm^2/Vs]	μ_h [cm^2/Vs]	μ_h [cm^2/Vs]
Sans recuit	$4{,}00.10^{-4}$	$5{,}33.10^{-3}$	$2{,}00.10^{-2}$
15 min à 140 °C	$5{,}33.10^{-4}$	$1{,}02.10^{-2}$	$1{,}33.\ 10^{-2}$

Tableau 3 : Mobilités des trous déterminées en mode linéaire pour les différents mélanges P3HT:PCBM, avant et après un recuit thermique de 15 minutes à 140°C.

De plus, cette étude préliminaire nous permet d'affirmer que la présence de la P4VP dans le mélange n'engendre pas de barrière d'injection des trous, due par exemple à une

accumulation au niveau des électrodes de la P4VP, qui aurait pu entraver le bon fonctionnement du transistor.

5.2. Transport de charges dans les copolymères P3HT-*b*-P4VP

Sachant que l'homopolymère de P4VP n'entrave le transport des trous dans le P3HT, nous avons entrepris l'étude du transport de charge au sein des couches de copolymère P3HT-*b*-P4VP pur ainsi qu'en mélange avec le PCBM. Pour le copolymère A et le copolymère B, l'évolution de la mobilité des électrons et des trous sera comparée en fonction des recuits appliqués. Ainsi, l'impact de la taille du bloc flexible sur les propriétés de transport sera mis en évidence.

Puisque la mobilité des porteurs de charge dans les polymères semiconducteurs est généralement fonction du champ électrique, nous avons préféré déterminer les mobilités en régime linéaire (où le champ électrique est constant à travers le canal). Néanmoins, pour les transistors de type N, la barrière d'injection provoquée par l'utilisation de l'or comme électrode (métal à travail d'extraction élevé), nous a obligé de mesurer la mobilité des électrons en régime de saturation.

5.2.1. Transport de charges dans les films à base de copolymère A

Les premiers résultats obtenus sur des transistors avant recuit ne révèlent aucun transport de charges pour le copolymère A pur et en mélange avec le PCBM. Comme escompté, le manque d'organisation des films n'ayant pas été recuits ne permet pas la formation de chemins de conduction pour les porteurs de charges.

Nous avons par conséquent effectué des recuits thermiques à 160°C pour permettre au copolymère pur et aux mélanges d'adopter une configuration plus ordonnée. Après une heure de recuit en atmosphère inerte, la mobilité des trous est déterminée uniquement dans le film de copolymère A pur (mobilité de l'ordre de 10^{-6} cm²/Vs). Comme le montre le Tableau 4, cette mobilité augmente légèrement après 19 h de recuit.

Recuit	Ratio 1:0,0 μ_h [cm²/Vs]	Ratio 1:0,6 μ_h [cm²/Vs]	Ratio 1:0,9 μ_h [cm²/Vs]
0	_	_	_
1h	2.10^{-6}	_	_
2h	3.10^{-6}	_	_
4h	1.10^{-7}	_	_
19h	3.10^{-6}	7.10^{-7}	2.10^{-6}

Tableau 4 : Evolution de la mobilité des trous en fonction de la quantité de PCBM pour les transistors à base de copolymère A.

C'est seulement après 19 h de recuit à 160°C qu'un transport des trous est mesuré pour les mélanges copolymère A:PCBM. Le transport d'électrons a été détecté uniquement pour les films de ratio 1:0,6 après 19h de recuit (Figure 27a). Pour ce ratio, le transport de charge est ambipolaire et la mobilité des électrons mesurée est de l'ordre 1.10^{-7} cm²/Vs [26]. Comme le montre la Figure 27b, au-delà du ratio 1:0,6 le transport de charge est essentiellement dû aux trous.

Comme il est peu probable que le bloc P4VP induise une barrière d'injection (cf paragraphe 5.1), les faibles performances des transistors sont imputées au désordre structural des films.

a) b)

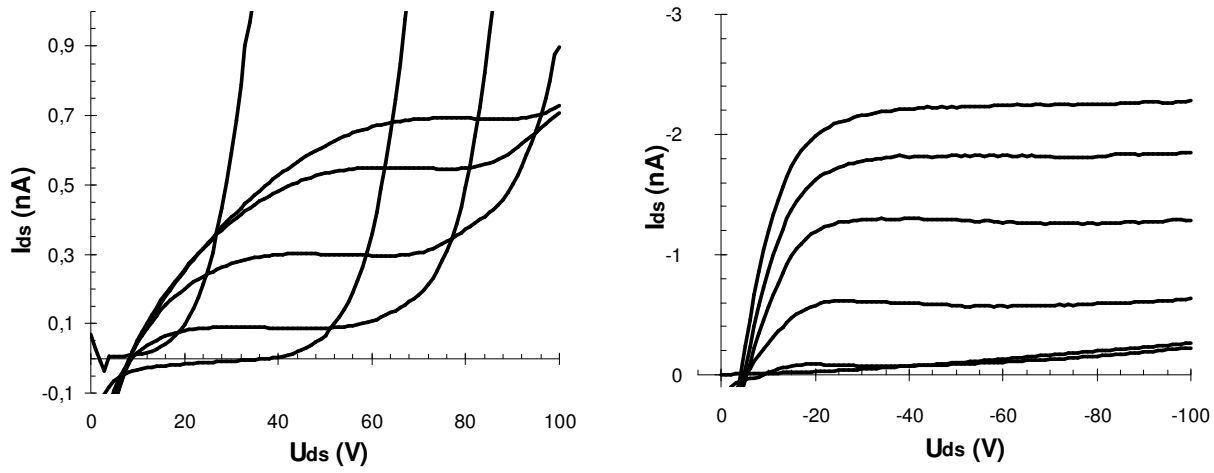


Figure 27 : Caractéristiques I_{ds}-U_{ds} après 19 h de recuit à 160°C pour les films minces de copolymère A:PCBM: a) de type-p pour le mélange 1:0,6 et b) de type-n pour le mélange 1:0,9.

5.2.2. Transport de charge dans les films à base de copolymère B

Tout comme pour le copolymère A, aucun transport de charges n'a été détecté pour les transistors non recuits à base de copolymère B pur et en mélange avec le PCBM.

Après une heure de recuit, les transistors dont la couche active est le copolymère B pur ne fonctionnent toujours pas. Ceci s'explique par la faible organisation des films sans PCBM (cf image a de la Figure 16). Toutefois, lorsque la couche active contient du PCBM un transport de charges ambipolaire est mesuré (Figure 28). La mobilité des électrons augmente avec la quantité de PCBM dans le mélange. De manière surprenante, la mobilité des trous augmente avec l'introduction de PCBM dans le mélange et atteint son apogée pour le mélange 1:0,7. Cet optimum correspond au mélange le plus organisé dans lequel les domaines de P3HT sont les plus cristallins. Pour le mélange amorphe ayant une teneur plus importante en PCBM (ratio 1:0,9), la mobilité des trous chute. Ces résultats montrent que la mobilité des trous est fortement dépendante de l'organisation des films.

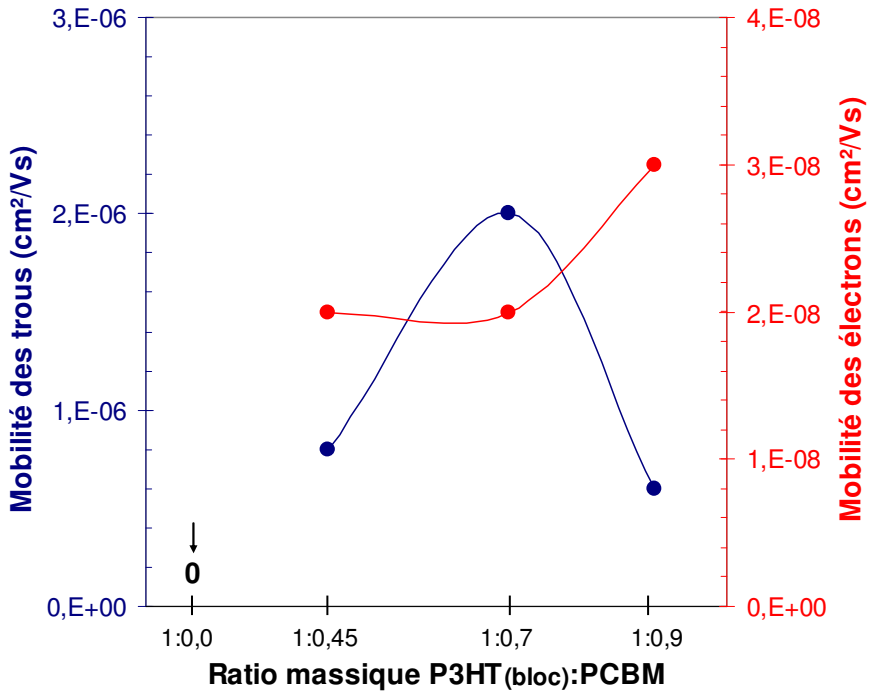


Figure 28 : Evolution de la mobilité des électrons et des trous en fonction du ratio $P3HT_{bloc}$:PCBM, après un recuit d'1h à 160°C des films.

Afin d'améliorer l'organisation des films et d'augmenter les mobilités des charges, plusieurs recuits supplémentaires sont réalisés sur les transistors. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 5. Quelle que soit la quantité de PCBM la mobilité des trous reste constante, même après 19 h de recuit (à noter que pour des raisons techniques, le ratio 1:0,7 n'a pu être étudié). En revanche, le transport des électrons se dégrade avec les recuits. On peut observer que plus la quantité de PCBM est importante dans le mélange actif, plus la chute de la mobilité des électrons est lente.

Ces résultats montrent que des recuits prolongés n'améliorent pas le transport de charges des transistors à base de copolymère B. La dégradation de la mobilité des électrons est attribuée à la migration du PCBM dans les domaines amorphes de P4VP.

recuit	Ratio 1:0,45		Ratio 1:0,9	
	μ_h [cm²/Vs]	μ_e [cm²/Vs]	μ_h [cm²/Vs]	μ_e [cm²/Vs]
2h	6.10^{-7}	_	9.10^{-7}	4.10^{-8}
4h	1.10^{-6}	_	7.10^{-7}	5.10^{-9}
19 h	7.10^{-7}	_	7.10^{-7}	_

Tableau 5 : Evolution du transport de charge en fonction du temps de recuit à 160°C.

5.2.3. Impact de la taille du bloc flexible sur les propriétés de transport

Cette étude a révélé les faibles propriétés de transport des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP.

Pour le copolymère A pur, muni du plus long boc P4VP, la mobilité des trous a pu être mesurée alors que pour le copolymère B aucun transport de charge n'a été détecté après le premier recuit thermique. Ceci est expliqué par l'organisation du copolymère A pur observée après recuit en AFM (Figure 12). En revanche, le copolymère B n'a pas révélé d'organisation permettant le transport de charge (Figure 16a).

Les films à base de copolymère B en mélange avec du PCBM s'organisent. C'est seulement en présence de structures organisées et allongées que nous détectons un transport de charges.

Dans le cas du copolymère A, il semble que la fenêtre de composition du mélange binaire favorisant le transport de charge ambipolaire soit beaucoup plus restreinte. Ceci peut être dû au fait que pour avoir un transport d'électrons il est indispensable que la quantité de PCBM soit suffisante, ainsi qu'à l'encombrement occasionné par le long bloc flexible du copolymère qui gène l'organisation du film. Comme dans le cas du copolymère B, l'ajout de PCBM doit renforcer le caractère amorphe des films à base de copolymère A et donc affecter le transport de charges.

Cette étude a permis de mettre en évidence que plus le bloc P4VP est long plus la fenêtre optimale de composition du mélange binaire est restreinte pour induire le transport des électrons. De manière générale, le transport de charges est détecté lorsque les films à base de P3HT-*b*-P4VP s'organisent. Plus le bloc flexible est long, plus le degré d'organisation des copolymères est faible. Pour ces raisons, le copolymère B est meilleur conducteur de trous et d'électrons que le copolymère A.

Bien que la morphologie atteinte avec le copolymère B soit pertinente pour des applications photovoltaïques, le transport de charge y est médiocre. Toutefois, nous avons voulu tester ces matériaux en tant que constituant de la couche active des cellules solaires.

6. Tests photovoltaïques

Les premiers tests photovoltaïques sur ces copolymères à blocs ont été réalisés au sein du laboratoire. A partir de l'expérience acquise lors de la première étude de cette famille de matériaux réalisée par Sary *et al.*, nous nous sommes dirigés vers l'élaboration de cellules photovoltaïques en structure inverse (décrit dans l'annexe). Comme pour l'étude des copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP en tant que compatibilisants des mélanges P3HT:PCBM, il est apparu assez rapidement au cours de la mise en œuvre des cellules solaires que le PEDOT Clevios (l'anode) dissolvait la couche active et engendrait des courts-circuits. En y regardant de plus près, il s'avère que le PEDOT est une suspension dans l'isopropanol, solvant solubilisant la P4VP[11].

Suite à ce problème, nous nous sommes tournés vers le CEA et nous avons testé ces couches actives en cellules solaires dans la configuration décrite dans le chapitre 3. A la couche de ZnO près, cette architecture est la même que celle publiée en 2010 par Sary. Rappelons que dans cette architecture, le PEDOT est remplacé par une couche appelée HTL, polymère conducteur solubilisé dans l'eau. Malheureusement, la P4VP est aussi soluble dans l'eau et pour cette raison, nous avons rencontré le même problème que lors des tests réalisés au laboratoire, c'est-à-dire la dissolution de la couche active par le PEDOT:PSS (Figure 29) [14].

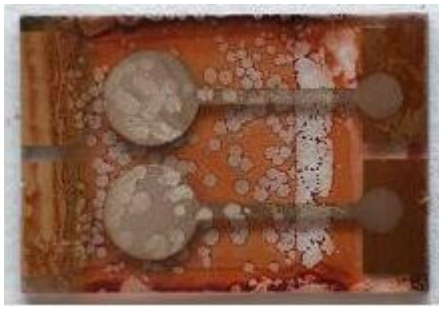


Figure 29 : Photographie d'un échantillon réalisé au CEA.

Dans l'étude de Sary, le copolymère à blocs comportait un bloc P3HT de 8700 g.mol^{-1} et un bloc P4VP de 2700 g.mol^{-1}, soit un boc rigide trois fois plus grand que le bloc flexible de P4VP. Dans notre cas, les copolymères A et B ont un bloc P4VP beaucoup plus long ce qui les rend plus sensibles au solvant et engendre la dégradation de la couche active.

La solution à ce problème serait d'élaborer des cellules solaires dans lesquelles le dépôt d'une couche de polymère conducteur, bloqueuse de trous, serait remplacée par une anode

MoO_X/Ag, où le MoO_X est une couche d'interface bloqueuse de trous. L'élaboration de cette architecture étant récente au laboratoire, nous n'avons donc pas eu le temps d'exploiter cette piste.

7. Conclusion

Dans l'optique d'applications photovoltaïques, les copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP ont montré des propriétés d'auto-assemblage intéressantes. La confrontation des différentes morphologies obtenues avec des copolymères constitués de blocs de dimensions différentes révèle que les morphologies les plus pertinentes au transport de charge sont atteintes lorsque le bloc prépondérant est le bloc rigide de P3HT. Bien que les tests photovoltaïques n'aient pas été poussés, les mesures transistors ont révélé des mobilités de charges très faibles, qui auraient très vraisemblablement occasionné de faibles performances photovoltaïques. Toutefois, l'atout majeur de ces copolymères reste leur grande stabilité morphologique. Ces matériaux ont notamment permis de limiter la ségrégation du PCBM observée pour les copolymères dont le bloc flexible est greffé par du C_{60}.

Contrairement aux copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS), les copolymères P3HT-*b*-P4VP, dans des proportions qui restent à définir, sont donc des matériaux prometteurs pour des applications photovoltaïques.

***

[1] F. Richard, conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs « bâtonnet-pelote » en vue d'applications photovoltaïques : de la macromolécule au dispositif, *Manuscrit de thèse* **2008**.

[2] Richard F., Brochon C., Leclerc N., Ekhardt D., Heiser T., Hadziioannou G., Design of a linear poly(3-hexylthiophene)/fullerene based donor-acceptor rod-coil block copolymer, *Macromol. Rapid Com.* **2008**, 29, 885-891.

[3] M. Jeffries-El, G. Sauvé, R. D. McCullough, Facile Synthesis of End-Functionalized Regioregular Poly(3-alkylthiophene)s via Modified Grignard Metathesis Reaction, *Macromolecules* **2005**, 38,10346.

[4] V. Gernigon, L. Lévêque, C. Brochon, J.-N. Audinot, N. Leclerc, R. Bechara, F. Richard, T. Heiser, G. Hadziioannou, Fullerene-grafted block copolymers used as compatibilizer in P3HT:PCBM bulk heterojunctions: morphology and photovoltaic performances, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* **2011**, 56, 34107.

[5] M. Reyes-Reyes, K. Kim, J. Dewald, R. Lopez-Sandoval, A. Avadhanula, S. Curran, D. L. Carroll, Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells, *Org. Lett.* **2007**, 7, 5749-5752.

[6] M Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly„3-hexylthiophene) and 1(3-methoxycarbonyl-propyl-1-phenyl-(6,6)C_{61} blends, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.

[7] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, R.A.J. Jansen, Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells, *Nano Lett.* **2005**, 5, 579-583.

[8] J.N. Audinot, P. Lévêque, R. Bechara, N. Leclerc, J. Guillot, H.N. Migeon, G. Hadziioannou, T. Heiser, Characterization of P3HT/PCBM bulk heterojunction photovoltaic devices using advanced secondary ion mass spectrometry techniques, *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 1010-1013.

[9] S. Barrau, T ; Heiser, R. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. Van De Wetering, G. Hadiizoannou, Self-assembling of novel fullerene grafted donor-acceptor rod-coil block copolymers, *Macromolecules* **2008**, 41, 2701-2710.

[10] N. Fujita, T. Yamashita, M. Asai, S. Shinkai, Formation of [60]fullerene nanoclusters with controlled size and morphology through the aid of supramolecular rod-coil diblock copolymers, *Agew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1257-1261.

[11] A. Laiho, R.H.A. Ras, S. Valkama, J. Ruokolainen, R. Österbacka, O. Ikkala, Control of self-assembly by charge-transfer complexation between C60 fullerene and electron donating units of block copolymers, *Macromolecules* **2006**, 39, 7648-7653.

[12] N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévêque, J.N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, R. Mezzenga, A new supramolecular route for using rod-coil block copolymers in photovoltaic applications, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1–6.

[13] A. Kumar, S. Sista, Y. Yang, Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells, *J. Appl. Phys*. **2009**, 105, 094512.

[14] Polymer Handbook, 4th ed., Edited by J Brandup, EH Immergut and EA Grulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York, 1999. ISBN: 0-471-166628-6

[15] M.S. White, D.C. Olson, S.E. Sheheen, N. Kopidakis, D.S. Dingley, Inverted bulk heterojunction organic photovoltaic device using a solution derived ZnO underlayer, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 143517.

[16] Z. Hu, J. Zhang, Y. Liu, Z. Hao, X. Zhang, Y. Zhao, Influence of ZnO interlayer on the performance of inverted organic photovoltaic device, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, 2126-2130.

[17] R. De Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells, *Synthetic Metals* **2005**, 156, 510-513.

[18] M. Trznadel, A. Pron, M. Zagorska, R. Chrzaszcz, J. Piellichowski, Effect of molecular weight on spectroscopic and spectroelectrochemical properties of regioregular poly(3-hexyltiophene), *Macromolecules* **1998**, 31, 5051-5058.

[19] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, Raman spectroscopic studies of regioregular(3-alkylthiophenes), *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12532-12539.

[20] S.W. Yeh, K.H. Wei, CdS Nanoparticules induce a morphological transformation of poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) from hexagonally packed cylinders to a lamellar structure, *Macromolecules* **2005**, 38, 6559-6565.

[21] B. Zimmermann, U. Würfel, M. Niggemann, Longterm stability of efficiency inverted P3HT:PCBM solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2009**, 93, 491-496.

[22] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, Y. Yang, "Solvent annealing" effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes *, Adv. Funct. Mat.* **2007**, 17, 1636-1644.

[23] P.K.H Ho and J.S. Kim, Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)-silica nanocomposites : Evidence for dual emission by Frank Codon analysis, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 2709-2720.

[24] P.J. Brown, D.S. Thomas, A. Köhler, J.S. Wilson, J.S. Kim, C.M. Ramsdale, H. Sirringhaus and R.H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene), *Physical review B* **2003**, 67, 064203.

[25] G. Scavia, W. Porzio, S. Destri, L. Barba, G. Arrighetti, S. Milita, L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, Effect of the silanization and annealing on the morphology of thin poly(3-hexylthiophene) (P3HT) layer on silicon oxide, *Surface Science* **2008**, 19, 602, 3106–3115.

[26] H. Pfleiderer, Elementary ambipolar field-effect transistor model, *IEEE Transactions on Electrons Devices*, **1986**, 33, 145-147.

CONCLUSION GENERALE

A l'heure actuelle, les cellules solaires organiques fournissant les meilleures performances photovoltaïques reposent sur des mélanges de matériaux semiconducteurs donneur et accepteur d'électrons. Au-delà des propriétés optoélectroniques intrinsèques aux matériaux utilisés, le control de la morphologie des hétérojonctions volumiques D/A à l'échelle nanométrique est une condition sine qua non pour l'obtention de cellules performantes. En outre, pour que de tels dispositifs soient industriellement viables, il est indispensable d'accroître leur durée de vie. Or, aujourd'hui le point faible de ces dispositifs est l'instabilité morphologique des mélanges D:A induisant une augmentation de la séparation de phase et donc la formation de larges domaines D et A. Le principal objectif de cette thèse était l'amélioration de la stabilité morphologique des films actifs via l'introduction de nouveaux matériaux. Les matériaux choisis sont des copolymères à blocs semiconducteurs synthétisés au laboratoire. Ces copolymères sont capables de former, par auto-assemblage, des nanostructures thermiquement stables et pertinentes pour des applications photovoltaïques.

Pour cette étude, nous avions à notre disposition deux familles de copolymères rigide-flexible. Elles ont en commun la nature de leur bloc rigide (à base de P3HT) et diffèrent par leur bloc flexible. Pour la première famille de matériaux (P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS)), du C_{60} est greffé de manière covalente sur le bloc flexible alors que la seconde famille (P3HT-*b*-P4VP) a un bloc flexible non greffé en C_{60}.

Au cours de ce travail, deux stratégies ont été étudiées. La première voie empruntée avait pour but de contrôler, ainsi qu'à améliorer la stabilité de la morphologie de la couche active via l'utilisation des copolymères comme compatibilisant au sein du mélange P3HT:PCBM. La seconde stratégie s'est appuyée sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs afin d'obtenir des réseaux interpénétrés de nanodomaines D et A.

Dans l'étude des copolymères à blocs employés comme compatibilisants pour stabiliser le mélange P3HT:PCBM, le bloc flexible greffé de C_{60} de la famille P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS) et le bloc rigide de P3HT confèrent respectivement une affinité chimique aux copolymères avec les domaines de PCBM et de P3HT. L'optimisation du mélange ternaire a été obtenue pour un ratio massique P3HT:PCBM de 1:1 contenant 2% massique de copolymère P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS). Le rendement photovoltaïque atteint des valeurs supérieures à 3 %, soit 30% plus élevé que celui obtenu avec des dispositifs élaborés dans les mêmes conditions mais ne contenant pas de compatibilisant. L'étude par AFM montre que cet optimum correspond à une structure micellaire de la couche active. Néanmoins, au delà d'un certain seuil la présence du copolymère engendre une séparation de phase néfaste entre les domaines D et A d'électron, accompagnée de la formation d'agrégats micrométriques. De ce

fait, la taille de l'interface D/A diminue et le nombre d'excitons dissociés est réduit. L'étude du vieillissement des dispositifs par recuit thermique a montré que les agrégats observés en présence de copolymères se forment aussi dans les mélanges P3HT:PCBM purs sous l'effet d'un recuit plus long ou à plus haute température. Les images obtenues par nano-Secondary Ion Mass Spectroscopy (nano-SIMS) ont permis d'identifier la nature de ces agrégats comme étant de agrégats de PCBM. Le taux de formation de ces agrégats est plus élevé en présence du copolymère, qui joue le rôle de centre de nucléation.

Pour contourner la ségrégation du bloc flexible greffé de C_{60}, nous nous sommes tournées vers l'utilisation des copolymères P3HT-*b*-P4VP, dont le bloc flexible a une forte affinité chimique avec le PCBM, pour stabiliser l'hétérojonction volumique P3HT:PCBM. Lors de cette étude nous avons dû faire face à certains problèmes technologiques car, en plus d'avoir une affinité chimique avec le PCBM, le bloc P4VP a une affinité chimique avec le PEDOT:PSS, couche d'interface de l'anode (pour l'architecture des cellules dites standards). Ceci amène la P4VP, et donc les molécules de PCBM, à se localiser préférentiellement à cette interface. Un changement de configuration de nos dispositifs a donc été nécessaire (élaboration de dispositifs inverse). Cette étude a montré, dans le cas du matériau ayant le plus long bloc P4VP, une stabilisation des performances photovoltaïques après de longs recuits thermiques à 140°C. Bien qu'aucune étude morphologique fine n'ait été réalisée sur ces mélanges, il semble que l'absence de greffage de C_{60} sur le boc flexible permet de mieux contrôler la séparation de phase entre les domaines D et A.

Nous avons donc réussi à stabiliser les performances photovoltaïques de nos cellules solaires P3HT:PCBM par l'ajout d'un additif. Cette étude nous a permis de mettre en avant le fait que les copolymères à blocs les plus adaptés à cette fonction sont les copolymères non greffés de C_{60}.

La seconde approche étudiée s'appuie essentiellement sur les propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs afin d'obtenir une structuration en nanodomaines donneurs et accepteurs. La famille de copolymères P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS), étant munie des fonctions donneur et accepteur d'électrons, a été utilisée comme matériau unique de la couche active des cellules solaires. Cette étude a montré qu'avant recuit, l'auto-assemblage du copolymère répondait aux critères morphologiques favorisant la dissociation des charges. En revanche, un court recuit détruit cette morphologie et de gros objets apparaissent. Il semble que le bloc flexible greffé de C_{60} s'agrège et forme de gros agrégats observés en AFM.

Suite à ces résultats, nous nous sommes donc concentrés sur l'étude des copolymères P3HT-*b*-P4VP en mélange avec du PCBM. La forte affinité du bloc P4VP avec le PCBM se

traduit par une accumulation préférentielle du PCBM dans les domaines P4VP, apportant ainsi la fonction d'accepteur d'électron à ces domaines. Dans cette étude, deux matériaux P3HT-*b*-P4VP, constitués de bloc flexible de taille différente, sont étudiés. Suite aux résultats obtenus précédemment avec la famille P3HT-*b*-P(BA-*stat*-C_{60}MS), notre première tâche a été d'étudier la stabilité morphologique des mélanges P3HT-*b*-P4VP :PCBM en films pour différents quantité de PCBM dans le mélange, en fonction du recuit thermique. Nous avons pu observer que l'auto-assemblage de ces copolymères n'est pas inné et un recuit thermique est indispensable pour organiser les films. La comparaison morphologique des copolymères en mélange avec le PCBM nous a permit de mettre en évidence que plus la taille du bloc flexible est élevée, plus il semble gêner l'auto-assemblage de celui-ci. Avec un bloc flexible plus court, ces copolymères ont la propriété de s'auto-assembler sous forme de fibrilles, qu'il soit en mélange avec le PCBM ou non. En outre, lors de son étude N. Sary avait montré qu'avec un bloc P4VP très petit et un bloc P3HT très grand, les copolymères à blocs P3HT-b-P4VP s'organisaient en une structure cylindrique.

La stabilité thermique de ces matériaux a été éprouvée par des recuits successifs et a révélé l'absence de cristaux de PCBM après presque 100 h de traitement thermique. Il semble donc que l'absence de C_{60} greffé sur le bloc flexible permet à ces matériaux d'atteindre une organisation stable et d'annihiler la formation des cristaux de PCBM, à cela pour différents rapports massiques entre les blocs.

Toutefois, les mesures transistors ont révélé de faibles valeurs de mobilités dans ces mélanges. En outre, le copolymère pur, muni du plus petit bloc flexible P4VP, n'a montré aucun transport de charge même après plusieurs recuits thermiques appliqués dans le but d'organiser le film de copolymère. C'est seulement lorsque ce matériau est en mélange avec du PCBM que des mobilités d'électrons et, de manière plus surprenante, des mobilités de trous sont mesurées. Ceci est expliqué par le fait que le PCBM semble modifier les propriétés d'auto-assemblage du copolymère et conduit à la formation d'une structure fibrillaire des films actifs.

Suite à des problèmes technologiques, les tests photovoltaïques réalisés sur ces mélanges ont échoué. Toutefois, les faibles mobilités de charge laissent présager que le rendement photovoltaïque sera faible pour ces copolymères. En se référant aux résultats obtenus par Sary, pour optimiser le système P3HT-b-P4VP:PCBM il serait judicieux d'aller vers des matériaux ayant un bloc P3HT plus long et un bloc P4VP plus court. Ainsi le volume de matière isolante dans la couche active serait réduit et le bloc souple n'entraverait pas l'organisation des blocs P3HT et l'interaction entre les domaines D et A.

Pour conclure, lors de ces trois années de thèse nous avons montré que les copolymères à blocs comprenant un bloc flexible greffé de C_{60} ne sont pas adaptés aux applications photovoltaïques puisqu'ils ne sont pas stables. Toutefois, les copolymères à blocs P3HT-*b*-P4VP sont des matériaux prometteurs. En effet, utilisés comme additif ils stabilisent les performances des mélanges P3HT:PCBM. Ils ont aussi une grande stabilité lorsqu'ils sont employés en tant que matériau majoritaire de la couche active en mélange avec du PCBM. La morphologie des films actifs a montré que l'auto-assemblage de ces matériaux est favorable à la dissociation des excitons. En outre, nous pouvons espérer atteindre des performances photovoltaïques intéressantes avec un bloc de P3HT plus long que le bloc P4VP.

***

ANNEXES

1. Les techniques de caractérisation

1.1. Analyses thermiques

Dégradation thermique par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous hélium grâce à l'appareil TA-Q5000. Ces analyses consistent en l'enregistrement de l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un cycle de température défini (10°C/min de 20 à 750°C).

Cette méthode d'analyse donne accès à :

- la température de début de dégradation des polymères. Cette température est définie comme étant celle pour laquelle il y a une perte de masse de 5% (courbe représentée en pointillés sur la Figure 1) ;

- la quantité de solvant résiduel présent ;

- la température et la durée de chaque étape de dégradation sont données par la dérivée du thermogramme (plus le pic de la dérivée est large, plus la dégradation est lente). L'exemple ci-dessous représente une dégradation en trois étapes, c'est-à-dire qu'il y a trois pertes de masse lors du balayage en température.

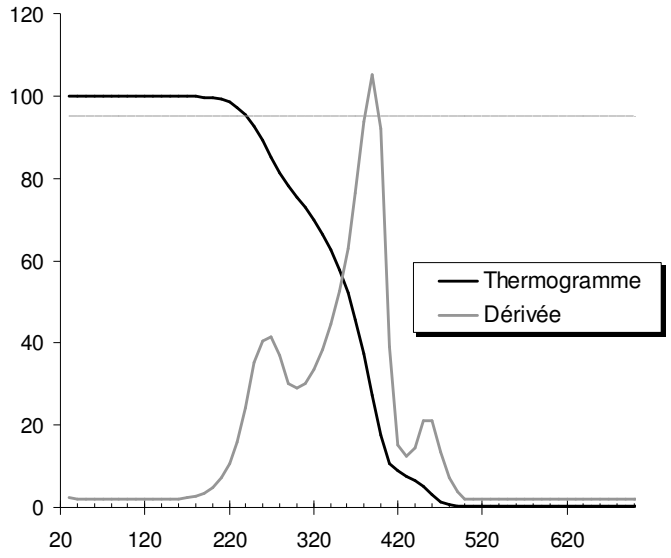


Figure 1 : Thermogramme et sa dérivée de la polycaprolaptone obtenus par ATG.

1.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer, en fonction de la température, les changements endothermiques et exothermiques provoqués par les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou chimiques (polymérisation, oxydation, dégradation) d'un matériau. A titre d'exemple, la Figure 2

présente le thermogramme de la polycaprolaptone obtenu par DSC. L'équipement utilisé pour cette analyse est une DSC TA-Q200 et les conditions expérimentales utilisées sont :

- étape 1 : montée en température de 20 °C à 270°C avec une rampe de 10 °C/min ;
- étape 2 : isotherme de 5 min à 270 °C ;
- étape 3 : descente en température de 270 à 20°C à la vitesse de 10 °C/min.

Ces mesures ont été réalisées sous azote.

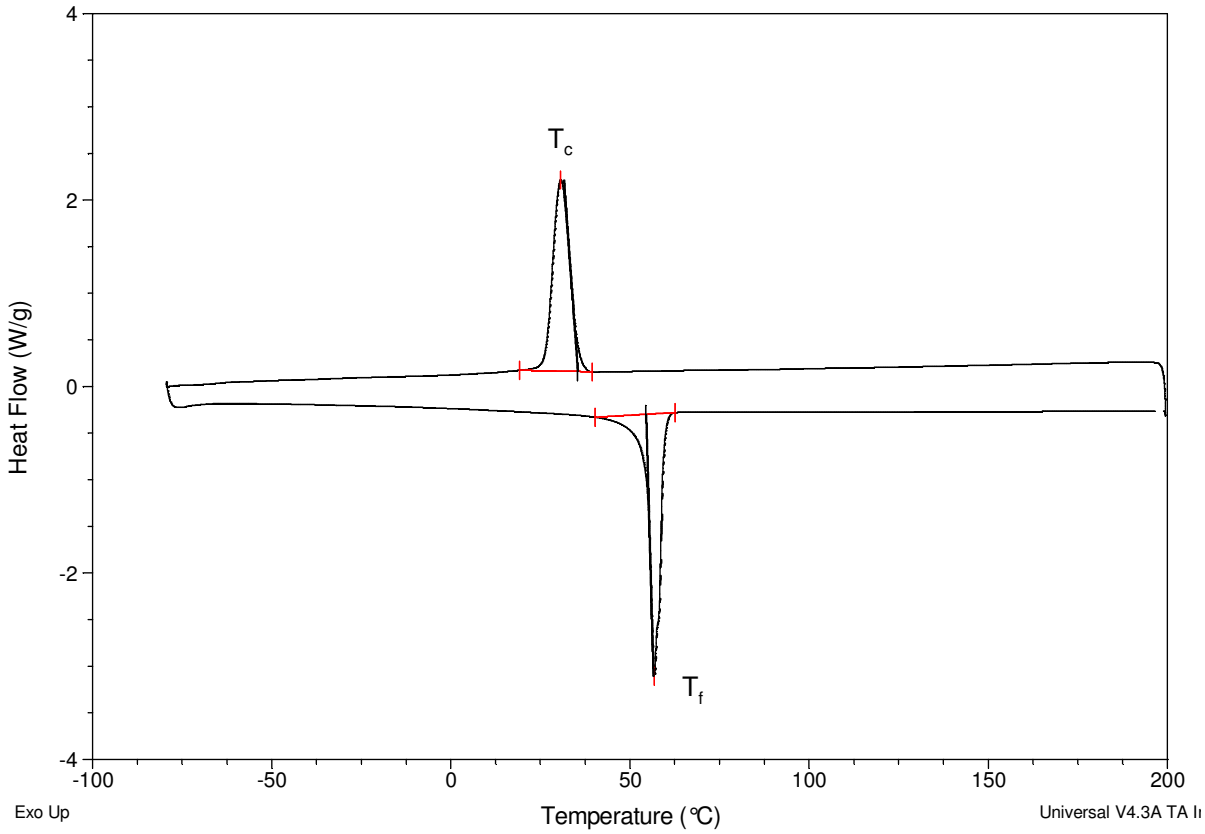


Figure 2 : Thermogramme de la polycaprolaptone obtenu par DSC (EXO UP).

1.3. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

En 1981, Binnig et Roher mettent au point le Microscope à Effet Tunnel (STM) et obtiennent le prix Nobel de physique en 1986. La même année, Binnig, en collaboration avec Quate et Gerber, développe le Microscope à Force Atomique[1]. La Microscopie à Effet Tunnel (STM) et la Microscopie à Force Atomique (AFM) sont des microscopies dites à champ proche. Ces techniques permettent de visualiser la surface des matériaux à l'échelle nanométrique. Tandis que le STM permet uniquement l'analyse de matériaux conducteurs, l'AFM est une méthode d'analyse pluridisciplinaire. A titre d'exemple, l'AFM peut être exploitée dans l'analyse : de systèmes solides et en milieux liquides, de matériaux conducteurs et isolants,

de matériaux organiques et inorganiques, des dépôts chimiques, des matériaux biologiques, etc. Néanmoins, sa résolution est plus faible que celle d'un STM.

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur la mesure des forces d'interaction existantes entre la pointe du microscope et les atomes de la surface étudiée (interaction atome-atome).

1.3.1. Description du Microscope à Force Atomique

L'architecture d'un AFM est schématisée par la Figure 3. Un AFM consiste en une pointe nanomètrique en silicium montée sur un levier flexible (en silicium) sur lequel un rayon laser est réfléchi. En fonction de la déviation du laser, il est possible de déterminer l'inflexion du levier, soit l'interaction entre la pointe (en silicium) et la surface. Par un jeu de miroir, la déviation du faisceau laser est détectée par quatre photodiodes, utilisées comme détecteurs de position. Lorsque le faisceau est au centre des photodiodes, le laser n'est pas dévié. En revanche, si le laser est dévié, l'intensité lumineuse frappant les quatre photodiodes ne sera pas égale, ce qui engendrera une différence de tension. C'est cette tension qui est détectée pour la rétroaction. L'asservissement (ou boucle de contre réaction) de position permet de garder constante l'amplitude de vibration. Les déplacements du levier et du porte échantillon sont contrôlés par des céramiques piézo-électriques.

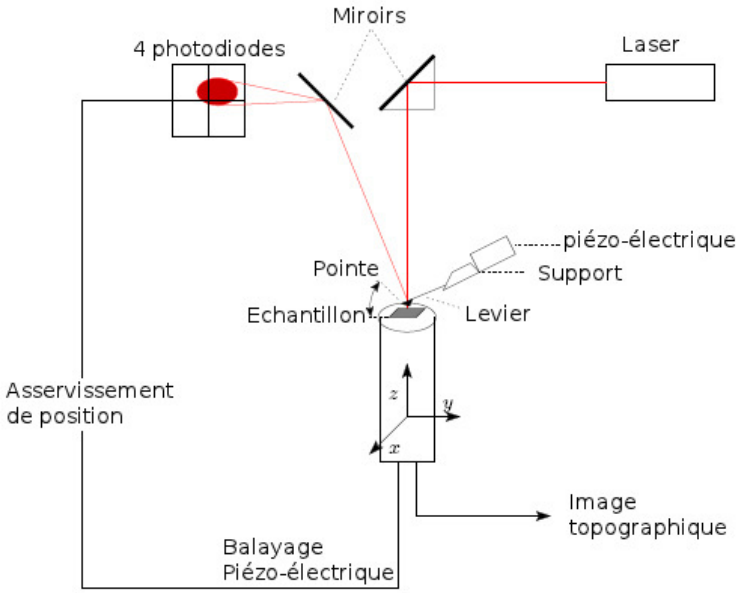


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique (réalisé par Guillom).

La résolution du microscope dépend essentiellement de la dimension du sommet de la pointe. La résolution latérale est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Selon la céramique piézoélectrique utilisée, la surface balayée est comprise entre 100 nm² à environ 150 µm².

La résolution verticale est de l'ordre de l'Angström. Ainsi il est possible de visualiser des marches atomiques sur une surface propre.

1.3.2. Principe de fonctionnement

En microscopie à force atomique, ce sont les forces existantes entre la pointe et la surface de l'échantillon qui sont mesurées via la déflexion du levier portant la pointe. Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact (statique), le mode dynamique avec modulation d'amplitude appelé aussi mode « tapping » et le mode dynamique avec modulation de fréquence, appelé aussi mode non-contact résonnant (bien que la pointe puisse toucher la surface).

- En mode contact, la pointe est mise en contact avec la surface et est repoussée par les forces électrostatiques. Le levier est dévié et la rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

- En mode « tapping » (mode modulation d'amplitude), la pointe vient toucher la surface de l'échantillon par intermittence. Pour ce faire, le levier vibre à sa fréquence de résonnance et à une amplitude choisie. Lorsque la pointe est en contact avec la surface, la fréquence de résonnance du levier est modifiée sous l'effet d'un gradient de force attractive, ce qui implique une décroissance de l'amplitude. Ce changement d'amplitude induit la rétroaction.

- Le mode modulation de fréquence permet, contrairement au mode modulation d'amplitude, de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives. Il est essentiellement utilisé sous vide. La rétroaction est induite par la déviation de la fréquence de résonnance.

Au cours de cette thèse, les surfaces des films organiques ont été caractérisées par un AFM Veeco en mode tapping. Bien que ce dernier ne permette pas de faire des balayages rapides de la surface, il offre une haute résolution. De plus, les forces appliquées étant faibles, elles provoquent moins de dommages sur des surfaces molles telles que celles qui nous intéressent.

1.4. La Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Le principe du Microscope Electronique en Transmission (En anglais : Transmission Electron Microscopy - TEM) a été mis au point en 1935 par Max Knoll et Ernst Ruska et a valu à ce dernier le prix Nobel de physique en 1986[2].

Un microscope électronique comprend des éléments analogues à ceux d'un microscope optique, cette méthode diffère par la nature des ondes utilisées. Dans le cas du microscope électronique, un faisceau d'électrons accélérés à haute tension (10 à 100 keV) est transmis à travers un échantillon mince (un film). Un système de lentille magnétique permet de projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent. Ainsi l'image électronique est

transformée en image optique[3]. Une image est observable lorsqu'elle présente un contraste, c'est-à-dire un écart d'intensité entre les différents points de l'image. La résolution est limitée par les effets de diffraction à la pupille d'ouverture de l'objectif et est de l'ordre du nanomètre.

Lors de cette thèse, les clichés réalisés par TEM ont été pris au sein de l'Institut for Polymer Chemistry de l'université de Stuttgart par Sabine Ludwigs et Christoph Braun ainsi que par l'équipe de Georges Hadziioannou du LCPO de Bordeaux. Les échantillons étudiés ont été préparés suivant le protocole d'élaboration des cellules solaires sur un substrat verre/PEDOT:PSS. Puis, les échantillons sont immergés dans l'eau afin de détacher les films de leur support en dissolvant la couche de PEDOT:PSS. Les films sont alors déposés sur une grille et marqués par du diiode afin d'accroître le contraste entre les différents domaines.

1.5. Diffraction par rayon X

Les mesures de diffusion des rayons-X aux grands angles ont été effectuées par Dimitri Ivanov et Denis Anokhin sur la ligne BM26 de l'European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) en géométrie d'incidence rasante. La longueur d'onde utilisée pour cette étude est de 1,24 Å (10 keV). Pour positionner les échantillons parallèlement au faisceau incident de rayons-X un porte-échantillon spécifique est utilisé. Les clichés de diffraction obtenus sont ensuite corrigés par soustraction du fond (cellule vide) et par normalisation par rapport à l'intensité incidente. Les distances interplanaires ont été calibrées en utilisant plusieurs ordres de diffraction de béhénate d'argent.

1.6. La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (en anglais Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) est une méthode d'analyse élémentaire fine mais destructive. Un faisceau d'ions bombarde la surface de l'échantillon et la pulvérise. Une partie de la matière pulvérisée est ionisée et les ions secondaires émis sont détectés et analysés. La nature de ces ions, qui peuvent être des particules, positives ou négatives, est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. Un analyseur extrait les ions secondaires créés qui seront ensuite focalisés et analysés par spectromètre de masse.

Ces analyses ont été réalisées par Jean-Nicolas Audinot, du Centre de Recherche Gabriel Lippmann au Luxembourg, à l'aide d'un CAMECA NanoSIMS50[4]. En mode image, la cartographie des espèces élémentaires et moléculaires est obtenue par balayage du faisceau d'analyse sur une surface de 20 x 20 µm² (surface analysée dans notre cas). Le faisceau incident de Césium bombarde la surface, pixel par pixel, avec une énergie d'impact de 16 keV. La résolution spatiale obtenue avec cet équipement est de 50 nm. Elle dépend

essentiellement de l'épaisseur du faisceau. Les particules analysées sont négatives (^{12}C, $^{12}C^{1}H$, ^{16}O et ^{32}S). In fine, l'image cartographique est obtenue avec un temps d'acquisition de 5 ms par pixel et ses dimensions sont de 256*256 pixels.

Pour éviter les artéfacts de mesures, ce type d'analyse nécessite un substrat plan et non rugueux. Pour conserver la neutralité de l'échantillon analysé, une tension est appliquée sur le substrat conducteur. A titre d'exemple, une tension négative est appliquée pour détecter les ions négatifs. Pour ces raisons, les substrats sur lesquels sont déposés les films de polymère sont des substrats de silicium.

1.7. La spectroscopie d'absorption

La probabilité pour un photon incident, d'énergie $E = h\nu$, d'être absorbé par la matière est donnée par le coefficient d'absorption par unité de longueur, noté α. Il en résulte une diminution de l'intensité lumineuse et une diminution de l'énergie associée au faisceau transmis par rapport au faisceau incident. C'est cette différence d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde qui est mesurée en spectroscopie d'absorption. Ainsi, la probabilité du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution ou à l'épaisseur du film à analyser. En écrivant la loi de Beer-Lambert, on obtient que l'intensité lumineuse transmise est égale à :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot e) \qquad (2)$$

Où I est l'intensité lumineuse transmise, I_0 l'intensité lumineuse incidente et e l'épaisseur du film.

Dans ce travail de thèse, les spectres d'absorption sont principalement exploités pour déterminer la gamme spectrale d'absorption et comme premier moyen de détection de l'organisation des matériaux. En effet, Louarn *et al.* ont démontré que les interactions π-π (π –stacking) présentent dans le cas où le P3HT (matériau majeur dans cette étude) est organisé, se traduisent par des épaulements visibles sur le spectre d'absorption du P3HT entre 500 et 600 nm. On parle alors de la signature vibronique caractéristique des interactions π-π du P3HT organisé[5]. Cette absorption caractéristique est fortement liée à la régiorégularité du P3HT[6,7].

Les spectres d'absorption ont été mesurés sur un spectromètre à double faisceau de marque SCHIMADZU (UV- 2101 PC) sur une plage de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm.

1.8. La Photoluminescence

La luminescence est une émission de lumière, dite « froide », produite par le retour d'électrons vers un état de moindre énergie. On parle de photoluminescence (PL)[8,9] quand l'échantillon est excité par une source lumineuse. La PL est une technique non destructive.

Le film de polymère est excité par un faisceau lumineux incident d'une énergie $E = h\upsilon > E_g$, E_g étant l'énergie de bande interdite, ce qui engendre la création d'une paire électron-trou liée. Le phénomène de PL consiste en une émission radiative qui accompagne le retour à l'état fondamental de cet état excité.

Dans les mélanges D:A à base de semiconducteurs organiques, l'absence éventuelle de la photoluminescence sous-entend qu'il n'y a pas de retour à l'équilibre de l'état excité par recombinaison et par émission radiative. Dans ce cas, il est donc possible que l'exciton soit dissocié à l'interface D/A. Pour déterminer le taux d'extinction du signal PL dans le cas des mélanges D:A, il est indispensable de connaître l'intensité du signal PL des matériaux donneur et accepteur isolés l'un de l'autre.

Le banc de mesure de photoluminescence en service au sein du laboratoire est automatisé et piloté par Labview. La longueur d'onde du laser incident est de 355 nm et la détection se fait de 400 nm à 2200 nm.

2. Elaboration et caractérisation des cellules photovoltaïques

Deux architectures de composant photovoltaïques organiques seront développées dans la suite du chapitre : les cellules dites standard et les cellules dites inverses[10].

2.1. Caractérisations électriques

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Agilent HP-4155B) sous obscurité et sous illumination poly-chromatique en boîte à gants. Pour les mesures sous illumination, nous disposons d'un simulateur solaire (Oriel 150 W) équipé d'une lampe de Xénon à arc d'une puissance de 150 W et d'un filtre optique. Ce simulateur, placé à l'extérieur de la boîte, illumine les échantillons du côté ITO à travers une fenêtre en quartz. La distribution spectrale du faisceau lumineux incident est proche du spectre solaire pour une masse d'air AM 1.5. La calibration de la puissance lumineuse à 100 mW/cm² est réalisée par un pyromètre équipé d'un wattmètre.

Les premières caractérisations électriques sont réalisées avant recuit. Des traitements thermiques à différentes températures ont été effectués systématiquement, afin de modifier la morphologie de la couche active. Néanmoins, l'effet du recuit sur les caractéristiques photovoltaïques dépend fortement de la nature du polymère. Les performances

photovoltaïques s'améliorent dans certains cas après recuit thermique et d'autres se dégradent.

2.2. Elaboration des cellules photovoltaïques « standard »

La structure des dispositifs photovoltaïques standard réalisée est la suivante :

Substrat de verre / ITO / PEDOT :PSS / Couche active / Al

Grâce à sa transparence et à son travail d'extraction, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) sera utilisé comme anode dans nos dispositifs. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) est une couche d'interface située entre l'ITO et la couche active permettant d'augmenter le travail d'extraction et de diminuer la rugosité de l'ITO. La couche active, constituée de matériaux donneur et accepteur est déposée par tournette sur le PEDOT:PSS. Enfin, la cathode d'aluminium est déposée par évaporation par effet Joule.

Cette structure est réalisée en quatre étapes :

- préparation des substrats : gravage et traitement de la surface d'ITO ;
- mise en œuvre de la couche de PEDOT:PSS : dépôt par tournette, gravage, traitement thermique ;
- mise en œuvre de la couche active : dépôt à la tournette, gravage ;
- dépôt de la cathode d'aluminium.

Il est à noter que l'élaboration de l'anode (ITO / PEDOT:PSS) est effectuée en milieu ambiant alors que la préparation des films organiques et de la cathode est réalisée sous atmosphère contrôlée et inerte (azote) à l'intérieur de boîtes à gants.

2.2.1. Préparation des substrats verre/ITO

Les substrats utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques sont commercialisés par PGO (Präzisions Glas & Optik). Le support mécanique du substrat est une lame de verre, d'une épaisseur de 2 mm et d'une surface de 20 x 20 mm. Il est recouvert par 110 nm d'une électrode transparente d'ITO, dont le travail d'extraction est compris entre 4,5 et 5,1 eV. L'ITO est caractérisé par une résistance carrée inférieure à 20 Ω/□ et par une rugosité inférieure à 10 nm (données fournies par le fabriquant).

L'ITO recouvrant toute la surface du verre, il est nécessaire d'en graver une bande (de 8 mm de large) afin de déporter la cathode d'aluminium sur le verre, qui sera déposée ultérieurement (Figure 4). La surface d'ITO ne devant pas être gravée est protégée par un ruban adhésif résistant aux attaques acides. Une fois protégés, les substrats sont plongés

dans un bain d'eau régale, mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (ratio volumique 3:1), pendant 5 min. Après neutralisation de l'attaque chimique par rinçage des échantillons dans l'eau distillée, le ruban adhésif est ôté et la qualité du gravage est vérifiée à l'aide d'un ohmmètre.

Les substrats sont alors nettoyés dans des bains successifs d'acétone, d'isopropanol et d'eau distillée pendant 15 minutes à 40°C sous ultra-sons.

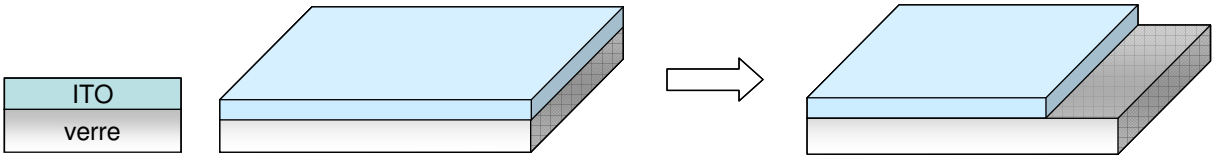


Figure 4 : Gravage et traitement de l'électrode d'ITO.

2.2.2. Dépôt du PEDOT:PSS

Le dépôt de la couche tampon PEDOT:PSS est précédé d'un traitement UV-ozone de 30 minutes permettant d'éliminer les traces de contaminants organiques et de rendre la surface d'ITO hydrophile, ce qui améliore la mouillabilité de la solution aqueuse de PEDOT:PSS sur l'ITO.

Le PEDOT, dopé par le PSS, est un polymère conducteur transparent dans le visible dont le travail d'extraction avoisine 5,1 eV et la conductivité maximale est de l'ordre 10 $S.cm^{-1}$, caractéristiques fournies par le fournisseur Baytron. La présence de cette couche tampon entre l'ITO et la couche active induit[11] :

- l'augmentation du champ électrique interne de la cellule photovoltaïque grâce au travail d'extraction plus élevé du PEDOT:PSS par rapport à celui de l'ITO ;
- la diminution de la diffusion de l'indium et de l'oxygène de l'ITO vers la couche organique ;
- la diminution de la rugosité de l'anode, éliminant les risques de court-circuit entre l'anode et la cathode.

Le dépôt du PEDOT:PSS en solution aqueuse s'effectue de la manière suivante :

- filtration de la solution de PEDOT:PSS avec un filtre en nylon, dont le diamètre des pores est de 0,45 µm, pour éliminer les gros agrégats présents dans la solution ;
- dépôt de 0,7 mL de la solution filtrée sur le substrat verre / ITO ;
- mise en œuvre du film par tournette dont les paramètres de rotation sont fixés à : 500 $rpm.s^{-1}$, 1500 rpm, 180 s. Le film obtenu a une épaisseur comprise entre 40 et 50 nm (valeurs mesurées par profilomètre).

Une fois le dépôt réalisé, le film de PEDOT:PSS est gravé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau de manière à ce que le film ne couvre que l'ITO (le verre est mis à nu). Le film est alors séché et densifié par un recuit thermique de 30 minutes à 120 °C dans une étuve sous vide.

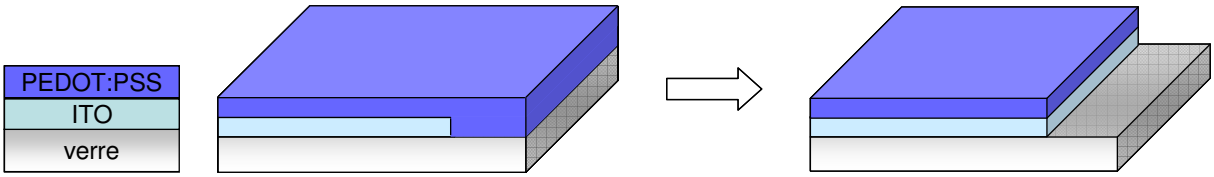


Figure 5 : Du dépôt au gravage de la couche de PEDOT:PSS.

2.2.3. Dépôt couche active

Une fois la couche de PEDOT:PSS séchée, les échantillons sont introduits en boîte à gants. Un second recuit, à 100°C pendant 5 à 10 minutes, est alors appliqué aux échantillons afin d'éliminer les dernières traces d'eau. 200 µL de la solution active, initialement préparée en boîte à gants, sont ensuite déposés par tournette. Les conditions de dépôt varient selon la solution déposée. La couche active est ensuite gravée à l'aide d'un coton-tige imbibé d'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB) aux endroits dédiés aux dépôts de l'anode et des déportations de la cathode.

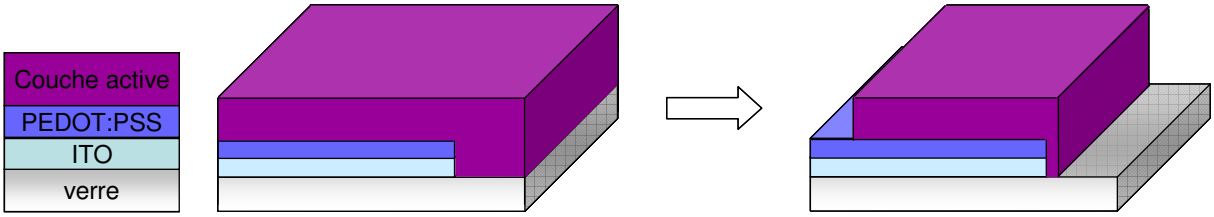


Figure 6 : Dépôt et gravage de la couche active au niveau de la prise de contact des électrodes.

2.2.4. Dépôt des électrodes

La dernière étape consiste à déposer la cathode d'aluminium (travail d'extraction d'environ 4,3 eV). L'évaporation par effet Joule du métal est réalisée à travers un masque, sous un vide de 10^{-7} mbar. La couche d'aluminium a une épaisseur de 120 nm et les dimensions de la cathode sont 3 x 3 mm².

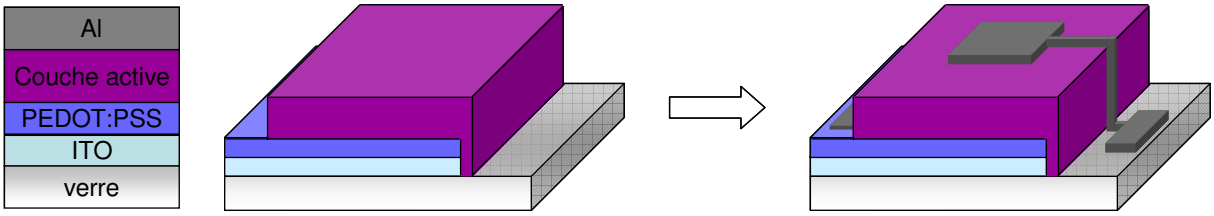


Figure 7 : Dépôt par effet Joule de la cathode et des plots de déportation de la cathode.

2.3. Elaboration des cellules photovoltaïques « inverses »

Plusieurs architectures de cellules photovoltaïques inverses ont été testées lors de cette thèse :

- Substrat de verre / ITO / TiO_x / Couche active / PEDOT:PSS / Al
- Substrat de verre / ITO / TiO_x / Couche active / MoO_3 / Al
- Substrat de verre / ITO / TiO_x / Couche active / MoO_3 / Ag

Pour ces architectures, l'ITO sera utilisé comme cathode sur lequel est déposée une couche d'oxyde de titane (TiO_x). La couche active, constituée de matériaux donneur et accepteur est déposée par tournette sur le TiO_x. Enfin, l'anode est mise en œuvre.

Cette structure est réalisée en quatre étapes :

- préparation des substrats : gravage et traitement de la surface d'ITO (étape commune aux structures standards et inverses) ;
- mise en œuvre de la couche de TiO_x : dépôt par tournette, gravage, traitement thermique ;
- mise en œuvre de la couche active : dépôt par tournette, gravage ;
- mise en œuvre de l'anode.

Là aussi, il est à noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs et leur caractérisation est effectuée sous atmosphère contrôlée et inerte (azote) à l'intérieur des boîtes à gants.

2.3.1. Dépôt de la couche d'oxyde de titane

L'oxyde de titane (TiO_x) est un semiconducteur transparent à grand gap[12]. Les propriétés électroniques du TiO_x (mobilité des électrons et affinité électronique) en font une couche tampon efficace pour collecter les électrons et bloquer les trous. La position énergétique du minimum de la bande de conduction est de -4,4 eV, ce qui suggère que les électrons du PCBM sont injectés vers la cathode ITO / TiO_x alors que les trous sont bloqués puisque la bande de valence du TiO_x est de -7,5 eV[9,13].

La couche de TiO_x est mise en œuvre par tournette en boîtes à gants, selon les conditions suivantes :

- dépôt de 60 µL de TiO_x sur le substrat verre / ITO ;
- mise en œuvre du film par tournette dont les paramètres de rotation sont fixés à : 500 rpm.s^{-1}, 1500 rpm, 260 s ;

Une fois le dépôt réalisé, le film est gravé, à l'aide de coton-tige imbibé d'isopropanol, de manière à ce que le verre soit mis à nu ainsi qu'une bande de l'ITO (voir Figure 7). Les échantillons sont alors sortis pour être enfournés pendant 30 min dans un four à 450°C sous atmosphère contrôlée (100 % oxygène). Une fois cette étape terminée, ils sont réintroduits en boîtes à gants pour le dépôt de la couche active.

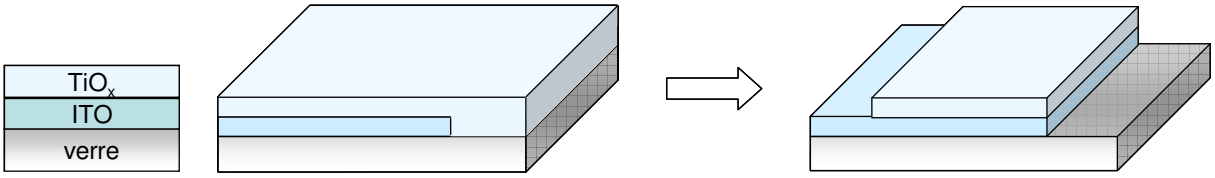


Figure 7 : Dépôt de TiO_x par tournette et gravage.

2.3.2. Dépôt de la couche active

Le dépôt et le gravage de la couche active sur le TiO_x s'effectuent de la même façon que précédemment. Elle est ensuite densifiée par un recuit thermique de 15 min à 140°C afin d'avoir une bonne adhérence du PEDOT:PSS sur celle-ci.

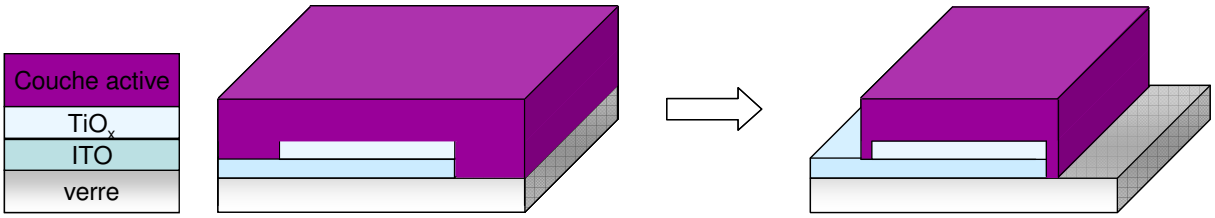


Figure 8 : Mise en œuvre de la couche active.

2.3.3. Mise en œuvre de l'anode

Dans la conception des cellules solaires inverses, le PEDOT:PSS Clevios CPP 105D est utilisé comme couche tampon entre la couche active et l'anode d'argent. Ce PEDOT:PSS, fournit par Baytron, a une formulation différente de celle du PEDOT:PSS utilisé dans la confection des cellules standard. Ce polymère conducteur est déposé directement sur la couche active (après densification de la couche active avec un recuit de 15 min) à l'extérieur des boîtes à gants. Il doit donc avoir une bonne mouillabilité sur les plastiques et résister aux solvants aliphatiques et aromatiques[14].

Le dépôt du PEDOT:PSS en solution dans l'isopropanol s'effectue en dehors des boîtes à gants de la manière suivante :

- filtration de la solution de PEDOT:PSS avec un filtre en nylon, dont le diamètre des pores est de 0,45 µm, pour éliminer les gros agrégats présents dans la solution ;
- dépôt de 0,7 mL de la solution filtrée sur la couche active ;
- mise en œuvre du film par tournette dont les paramètres de rotation sont fixés à : 500 $rpm.s^{-1}$, 1500 rpm, 180 s ;

- séchage toute une nuit sous un vide de 10^{-7} mbars.

Le PEDOT:PSS est ensuite gravé comme le montre la Figure 9. Le dépôt de l'anode d'argent de 120 nm d'épaisseur est réalisé ensuite en boîte à gants. L'argent est préféré à l'aluminium car il s'oxyde moins.

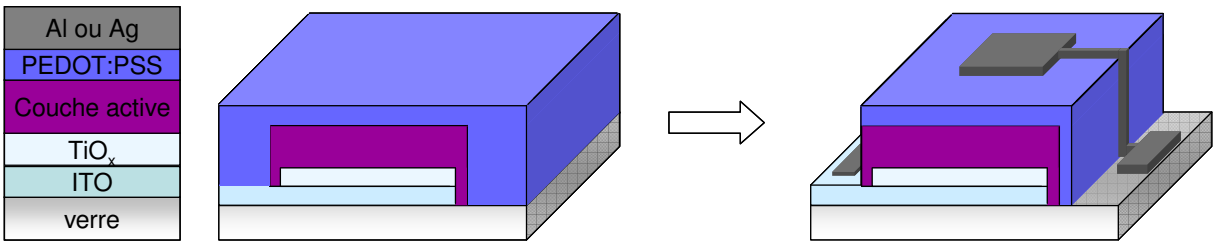


Figure 9 : Mise en œuvre de l'anode à base de PEDOT:PSS.

Du fait que le PEDOT:PSS soit (faiblement) conducteur, la surface effective de la cellule solaire ne correspond pas aux dimensions des plots métalliques mais s'étend autour du dépôt d'argent. Aussi, lorsque des cellules de ce type sont réalisées il convient de graver le tour des plots métalliques à l'aide d'une lame afin de redéfinir la dimension des cellules et de les isoler les unes des autres.

Pour contourner ce problème, la couche tampon de PEDOT:PSS peut être remplacée par l'oxyde de molybdène[15]. Le dépôt de 5 nm de MoO_x se fait par évaporation par effet Joule. L'anode d'argent est ensuite déposé par évaporation (120 nm)[16].

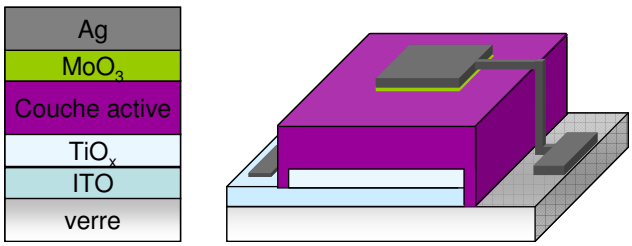


Figure 10 : Mise en œuvre de l'anode MoO_3/Ag.

Les niveaux énergétiques des différentes couches tampons ainsi que les travaux d'extraction des anodes répertoriées dans la littérature sont représentés sur la Figure 11[16,17].

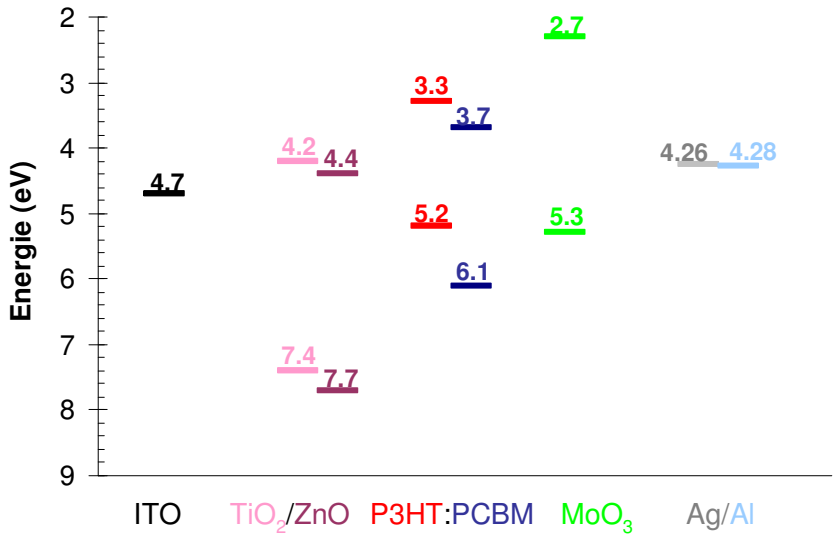


Figure 11 : Diagramme énergétique dans le cas des cellules inverses.

3. Elaboration et caractérisation des Transistors à Effet de Champ (FET)

Les transistors à effet de champ (FET) permettent de mesurer la mobilité des porteurs de charge. En effet, les caractéristiques électriques des FET dépendent fortement de la mobilité des porteurs libres.

Une partie du travail de thèse a été d'élaborer des transistors à effet de champ organiques (O-FET) afin de déterminer la mobilité des électrons et de trous dans nos matériaux. Cette étude a été réalisée dans le cas de matériaux purs mais aussi des mélanges D:A. Afin de comprendre l'impact de la morphologie sur le transport de charge, l'évolution des mobilités en fonction des traitements thermiques a été étudiée.

Il existe plusieurs architectures de transistors : « bottom-contact » et « top contact ». Du fait de leur géométrie, les transistors de type « top-contact » amènent à de meilleures mobilités de charge. Dans ce cas, les contacts source et drain sont déposés par évaporation thermique d'un métal à travers un masque. La présence des électrodes source et drain sous la couche active, dans le cas des transistors de type « bottom-contact », perturbe l'organisation moléculaire du film organique au niveau de ces interfaces. Cependant, cette architecture permet de réaliser la source et le drain par photolithographie et d'atteindre de faibles longueurs de canal de conduction (*L*). Pour cette raison, nous avons fait le choix d''utiliser des transistors « bottom-contact ». Un transistor « bottom-contact » est constitué d'une électrode de grille isolée par l'oxyde de grille sur lequel la source et le drain ont été réalisés par photolithographie. Sur cette structure est déposé le semiconducteur organique.

3.1. Principe de fonctionnement

L'application d'une tension de grille (notée U_g *ou* V_g) engendre l'accumulation de porteurs libres de signes opposés et la formation d'un canal de conduction dans la couche organique à l'interface avec l'oxyde de grille. Il existe une tension seuil à partir de laquelle le canal commence à se charger. La quantité de porteurs libres créée dans le canal est modulée par la tension de grille. Ces charges sont drainées entre la source et le drain par l'application d'une polarisation au drain. Il en résulte qu'un courant (I_{ds}) circule dans la couche organique semiconductrice entre la source et le drain. Ce courant est très faible du fait de la forte résistivité des matériaux organiques et il varie en fonction de la tension de grille appliquée.

Compte tenu de la géométrie d'un transistor à effet de champ, la mesure de la mobilité des porteurs de charge se fait parallèlement au substrat[18,19]. Les matériaux organiques étudiés étant anisotropes, cette méthode doit être complétée par des mesures faites perpendiculairement au substrat comme c'est le cas par temps de vol ou SCLC (Space Charge Limitted Current)[20]. De plus, il est important de noter que seules les premières couches moléculaires de la couche semiconductrice, situées à l'interface de l'oxyde de grille, sont sondées. Aussi, les mobilités déterminées par O-FET ne sont pas des valeurs absolues.

3.2. Extraction de la mobilité des charges

Pour extraire la mobilité des porteurs de charge libres on peut comparer le principe de fonctionnement d'un transistor organique à celui d'un transistor inorganique. Ainsi, deux régimes de fonctionnement se distinguent : le régime linéaire, pour lequel I_{ds} est proportionnel à V_g, et le régime de saturation pour lequel une saturation du courant I_{ds} est observée.

En régime linéaire le courant de drain (I_{ds}) est proportionnel à la tension de grille (V_g) et s'exprime sous la forme :

$$I_{ds} = \frac{W \cdot C_{ox} \cdot \mu_{lin}}{L}\left(V_g - V_{th} - \frac{V_d}{2}\right) \cdot V_d \qquad (9)$$

Où W est la largeur du canal et L sa longueur, C_{ox} est la capacité par unité de surface de l'oxyde de grille (diélectrique), μ_{lin} est la mobilité des porteurs de charge libre en régime linéaire. V_g, V_{th} et V_d sont respectivement la tension de grille, la tension seuil et la tension du drain.

Alors la mobilité des porteurs de charge libres (Eq. 11) est calculée à partir de la transconductance (Eq. 10) :

$$g_m = \left.\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g}\right|_{V_d = fixée} = \frac{W \cdot C_{ox} \cdot \mu_{lin}}{L} \times V_d \tag{10}$$

$$\mu_{lin} = \frac{g_m}{W \cdot C_{ox} \cdot V_d} \tag{11}$$

En régime de saturation, la saturation du courant I_{ds} est la conséquence du pincement du canal de conduction. Le courant I_{ds} peut s'écrire sous la forme :

$$I_{ds} = \frac{W \cdot C_{ox} \cdot \mu_{sat}}{2L}\left(V_g - V_{th}\right)^2 \tag{12}$$

En traçant $\sqrt{I_{ds}}$ en fonction de V_g, la transconductance (Eq. 13) est déterminée ainsi que la mobilité des porteurs de charge (Eq.14) :

$$g_m = \left.\left(\frac{\partial\sqrt{I_{ds}}}{\partial\sqrt{V_g}}\right)^2\right|_{V_d = fixée} = \frac{W \cdot C_{ox} \cdot \mu_{sat}}{2L} \tag{13}$$

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial\sqrt{I_{ds}}}{\partial\sqrt{V_g}}\right)^2 \times \frac{2L}{W \cdot C_{ox}} \tag{14}$$

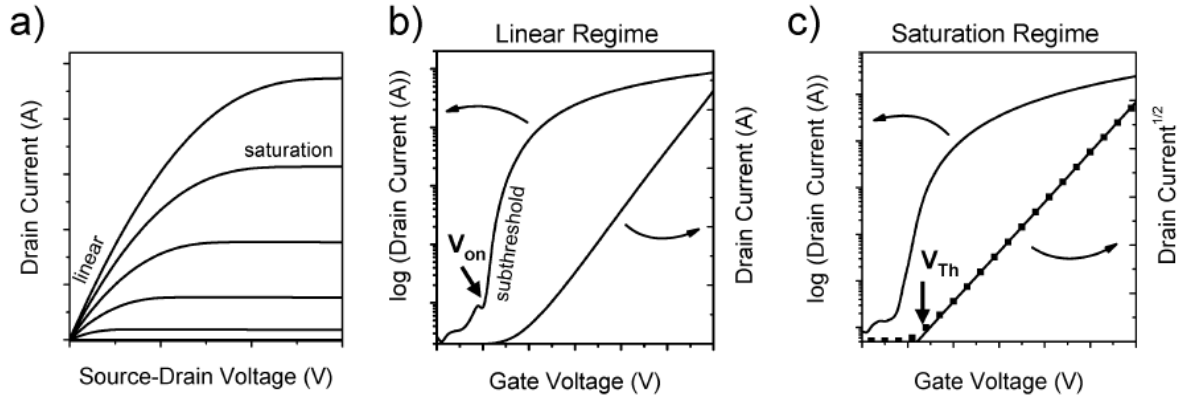


Figure 12 : Caractéristiques courant-tension d'un transistor organique : a) caractéristiques « I_{ds}-V_{ds} » avec un régime linéaire et de saturation ; b) Caractéristique « I_{ds}-V_g » en régime linéaire ; c) Caractéristique « I_{ds}-V_g » en régime de saturation[18].

Dans le cas des mélanges donneur:accepteur, le transport des trous et des électrons peut être identifié, on parle alors de comportement ambipolaire. Dans ce cas, l'extraction des mobilités se fait via la méthode décrite ci-dessus. La caractéristique « I_{ds}-U_{ds} » d'un transistor ambipolaire est représentée par la Figure suivante[21].

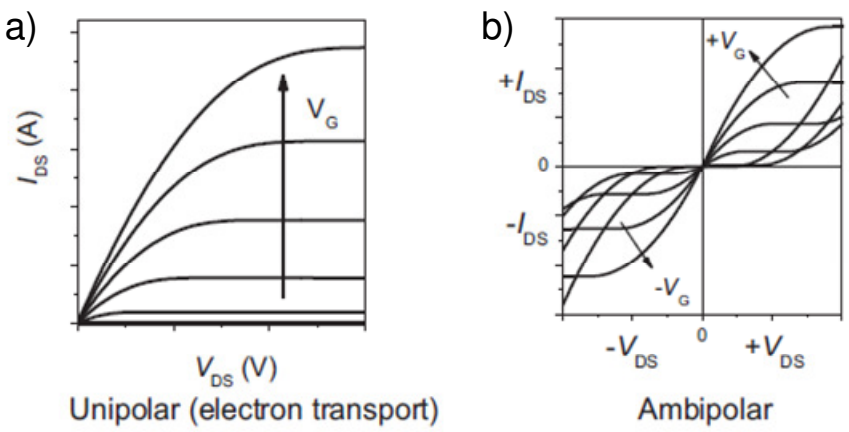


Figure 13 : Caractérisation « I_{ds}-V_{ds} » : a) d'un transistor de type n, b) d'un transistor ambipolaire[21].

3.3. Elaboration des transistors à effet de champ organiques

La structure type d'un transistor organique dit « bottom-contact » élaboré au sein du laboratoire est la suivante :

- l'électrode de grille est du silicium fortement dopé ;
- l'oxyde de grille est l'oxyde de silicium ;
- la source et le drain sont en or ;
- un traitement de surface à l'HMDS est réalisé par tournette ;
- la couche organique est déposée par tournette.

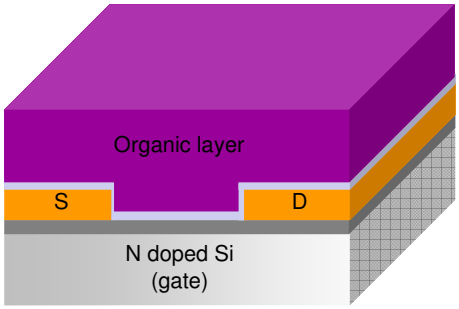


Figure 14 : Structure d'un transistor organique « bottom-contact ».

L'élaboration des transistors se fait en trois étapes :

- nettoyage du substrat ;
- dépôt de HMDS ;
- dépôt de la couche organique.

Une partie de l'élaboration des transistors et leur caractérisation est effectuée sous atmosphère contrôlée et inerte (azote) à l'intérieur des boîtes à gants.

3.3.1. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans l'élaboration des transistors organiques sont commercialisés par Fraunhofer. L'électrode de grille en silicium est dopée de type n (donnée fournisseur : $3x10^{17}$ cm^{-3}). L'épaisseur de l'oxyde de grille est de 230 ± 10 nm. La source et le drain ont été réalisés par dépôt sur une couche d'accroche de 30 nm d'or.

Sur un même substrat il y a plusieurs transistors de taille de canal différente :

- quatre transistors L = 2,5 µm, W = 10 mm ;
- quatre transistors L = 5 µm, W= 10 mm ;
- quatre transistors L = 10 µm, W = 10 mm ;
- quatre transistors L = 20 µm, W = 10 mm.

W étant la largeur du canal et L la longueur.

Les substrats sont nettoyés hors boîte à gants dans des bains successifs de savon (20 minutes), d'acétone (15 minutes) et d'isopropanol (15 minutes) et à 40°C sous ultra-sons[22].

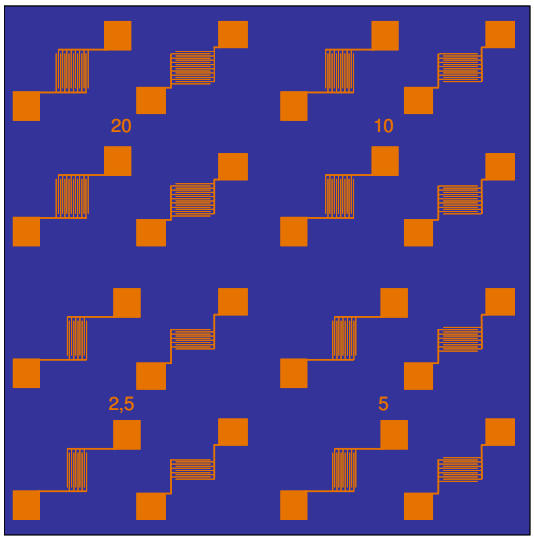


Figure 15 : Schéma d'un échantillon Fraunhofer comprenant 16 transistors de différentes tailles de canal.

3.3.2. Dépôt de HMDS

Le dépôt de la couche d'interface de hexamethyldisilasane (HMDS : $(CH_3)_3$-Si-O-Si$(CH_3)_3$) est précédé d'un traitement UV-ozone de 15 minutes, permettant d'éliminer les traces de contaminants organiques et de faire « remonter » le maximum de groupements hydroxyle (HO^-) à la surface de SiO_2. Ces groupements sont des pièges à électrons et s'ils ne sont pas neutralisés, la détermination de la mobilité des électrons devient impossible. Le principal rôle de la couche d'interface de HMDS est la passivation de ces pièges, mais aussi l'augmentation de la qualité de l'interface avec la couche organique en rendant la surface de

SiO_2 plus hydrophobe. Cette couche d'interface a aussi un impact sur la morphologie de la couche organique déposée ultérieurement[23]. Bien que pour des raisons pratiques nous ayons fait le choix du HMDS, d'autres silasanes sont à notre disposition pour traiter la surface SiO_2. Dans la littérature le HMDS n'est pas décrit comme le meilleur traitement de surface. Bien que plus compliqué à mettre en œuvre, l'octadecyltrichlorosilane (OTS) semble être le traitement de surface le plus performant[24,25].

La mise en œuvre de la mono-couche de HMDS se fait par tournette dont les paramètres de rotation sont fixés à :

- étape 1 : 500 rpm.s^{-1}, 500 rpm, 5 s ;
- étape 2 : 500 rpm.s^{-1}, 4000 rpm, 50 s.

Une fois le dépôt de HMDS terminé, le film est densifié grâce à un traitement thermique de 5 minutes à 130°C.

3.3.3. Dépôt de la couche organique

Dans le cas des transistors, il est indispensable que la couche active déposée ait une épaisseur de seulement quelques nanomètres. Pour ce faire, la concentration des solutions préalablement préparées est de l'ordre de 4 mg/mL. 200 µL de la solution sont alors déposés par tournette avec les paramètres suivants :

- étape 1 : 500 rpm.s^{-1}, 1250 rpm, 60 s ;
- étape 2 : 500 rpm.s^{-1}, 2000 rpm, 120 s.

Le contour de l'échantillon, ainsi que sa face arrière, sont alors gravés à l'aide d'un coton-tige d'*o*-DCB afin de ne pas mettre en contact la couche organique avec l'électrode de grille.

L'échantillon est alors séché pendant 2 h sous un vide de 10^{-7} mbar.

3.4. Caractérisation des O-FET

Les caractéristiques transistors ont été mesurées en boîtes à gants à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Keithley 4200-SCS). Les premières caractérisations électriques ont été réalisées avant recuit puis des traitements thermiques à différentes températures ont été systématiquement effectués.

***

[1] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letter* **1986**, 56, 930-933.

[2] E. Ruska, The development of the Electron-Microscope and the Electron-Microscopy (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **1987**, 26, 595-605.

[3] J.P Eberhart, Analyse Structurale et chimique des matériaux, *Editions Dunod*, **1989**.

[4] J.N. Audinot, A. Cabin-Flaman, P. Philipp, G. Legent, T. Wirtz and H.N. Migeon, NanoSIMS50 imaging of thin samples coupled with neutral cesium deposition*, Surf. Interface Anal.* **2011**, 43, 302-305.

[5] G. Louarn, M. Trznadel, J.P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, S. Lefrant, Raman spectroscopic studies of regioregular(3-alkylthiophenes), *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12532-12539.

[6] W.R. Salaneck, O. Inganas, B. Thémans, J. Nilsson, B. Sjögren, Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in solid State : A spetroscopic study of temperature-dependent conformational defects*, J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4613-46-19.

[7] P.J. Brown, D.S. Thomas, A. Köhjer, J.S. Wilson, J.S Kim, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene), *Physical Review B* **2003**, 67, 064203.

[8] D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, Editors John Wiley and sons **1990**. ISBN: 0-471-51104-8

[9] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci, Organic Photovoltaics, Concepts and Realization, Editions Springer **2006**. ISBN:3-540-00405-X

[10] S.K. Hau, H.L. Yip, A.K.Y. Jen, A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture, *Polymer Reviews* **2010**, 50 :4, 474-510.

[11] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Built-in field electro-absorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1679-1681.

[12] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S.A. Choulis, C. J. Bradec, Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution titanium oxide as electron selective contact, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 233517.

[13] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572-576.

[14] Y. Zhou, H. Cheun, S. Choi, C. Fuentes-Hernandez, B. Keppelen, Optimization of polymer top electrode for inverted semitransparent organic solar cells, *Organic Electronics* **2011**, 12, 827-831.

[15] D.W. Zhao, S.T. Tan, L. Ke, P. Liu, A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, G.Q. Lo, D.L. Kwong, Optimisation of inverted solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2010**, 94, 985-991.

[16] C. Tao, S. Ruan, X. Zhang, G. Xie, L. Shen, X. Kong, W. Dong, C. Liu, W. Chen, Performance improvement of inverted polymer solar cells different top electrodes by introducing a MoO_3 buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93,193307.

[17] Y. Sun, X. Gong, B.B.Y. Hsu, H.L. yip, A.K.Y. Jen, A.J. Heeger, Solution-processed cross-linkable hole selective layer for polymer solar cells in the inverted structure, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 97, 193310.

[18] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296-1323.

[19] S. Grecu, M. Roggenbuck, A. Optiz, W. Brütting, Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices, *Organic Electronics* **2006**, 7, 276-286.

[20] J.Y. Cho, B. Domercq, S.C. Jones, J. Yu, X. Zhang, Z. An, M. Bishop, S. Baelow, S.R. Marder, B. Kippelen, Hight electron mobility in nickel bis(dithiolene) complexes, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2642-2647.

[21] J. Cornil, J.L. Brédas, J. Zaumseil, H. H. Sirringhaus, Ambipolar transport in organic conjugated materials, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1791-1799.

[22] S. Laurichesse, J. Rondin, Y. Matter, The relationship between the electronic performances and the soap density, *Pics. Mag. Ing. and Sci.* **2011**, 12, 52705-52711.

[23] G. Scavia, W. Porzio, S. Destri, L. Barba, G. Arrighetti, S. Milita, L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, Effect of the silanization and annealing on the morphology of thin poly(3-hexylthiophene) (P3HT) layer on silicon oxide, *Surface Science* **2008**, 19, 602, 3106–3115.

[24] P. Silberzan, L. Léger, D. Ausserr, J.J. Benattar, Silanation of silica surfaces – A new method of constructing pure or mixed monolayers, *Langmuir* **1991**, 7, 1647-1651.

[25] A. Salleo, M.L. Chabinyc, M.S. Yang, R.A. Street, Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4383-4385.

Résumé

Les matériaux les plus répandus dans le domaine du photovoltaïque (PV) organique à base de polymères est le mélange poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rr-P3HT):[6,6]-phenyl-C61-butyric acide methyl ester (PCBM). La couche active est une hétérojonction en volume de domaines interpénétrés accepteur d'électron (le PCBM) et donneur d'électron (le P3HT) de taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le contrôle de la morphologie de la couche active à l'échelle nanométrique et de sa stabilité est un défi majeur pour le développement des cellules organiques et est au centre de ce travail de thèse.

Dans un premier temps, nous avons cherché à contrôler, ainsi qu'à améliorer la stabilité de la morphologie de la couche active via l'utilisation de compatibilisant au sein du mélange P3HT:PCBM. Deux familles de copolymères à blocs rigide et souple ont été étudiées. Elles ont en commun la nature de leur bloc rigide (à base de P3HT) et diffèrent par leur bloc souple. Pour la première famille de matériaux, le bloc souple poly-butylacrylate (P(BA-*stat*-CMS)) est greffé de C_{60}, ce qui lui confère une affinité chimique avec les domaines de PCBM, et la seconde famille a un bloc souple poly(4-vinylpiridine) (P4VP) non greffé en C_{60}. De par son affinité chimique avec le C_{60} du PCBM, le PCBM se localisera préférentiellement au voisinage des domaines P4VP. Le but de cette première étude est de déterminer l'impact de la nature du bloc souple sur la morphologie des couches, et de manière indirecte sur les performances PV.

Dans un deuxième temps, les copolymères à blocs sont étudiés en tant que matériaux photo-actifs. En effet, l'auto-assemblage des copolymères engendre une structuration en nanodomaines. La forte affinité de la P4VP avec le PCBM se traduit par une accumulation préférentielle du PCBM dans les domaines P4VP, apportant ainsi la fonction d'accepteur d'électron à ces domaines. Des blocs souples de longueur différente sont comparés afin d'appréhender l'influence de la taille des blocs sur l'organisation du copolymère ainsi que sur les propriétés de transport de charge et sur les performances PV.

Mots clefs : Copolymères à blocs, transport de charges, photovoltaïque organique, auto-assemblage

Abstract

Polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells use an interpenetrating network of π-conjugated electron-donor polymers and electron-acceptor C_{60} as photo-active layer. Currently, the most investigated blends are constituted of regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM). The nanostructured active layer determines to great extend the overall performance of the devices.

First of all, we introduced rod-coil block copolymers as compatibilizer into P3HT:PCBM blends and investigate their influence on the blend morphology and the related photovoltaic performance. Two P3HT-based block copolymer families have been studied. The first one has a C_{60}-grafted poly-butylacrylate coil block and the second one is based on poly(4-vinylpyridine) (P4VP) coil block. The film morphology and device efficiencies are investigated as a function of copolymer content, P3HT/PCBM mass ratio and coil nature.

A second possible route to obtain a stable donor/acceptor nanostructure consists of using semiconductor block copolymers as photoactive layer, since these materials are able to self-assemble into donor/acceptor heterojunctions by microphase separation. We explored P3HT-P4VP rod-coil block copolymers blended with PCBM in view of their utilization in photovoltaic devices. The copolymer self-assembles into nano-domains rich in either P3HT or P4VP, while the strong chemical affinity of P4VP with PCBM leads to an accumulation of the latter in the P4VP domains, providing them a acceptor character. It is found that organized and thermally stable thin films, that exhibit ambipolar field effect mobilities, can be achieved for a specific rod/coil ratio.

Keywords : block copolymers, charge transport, organic photovoltaics, self-assembling.