

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLE (URMER)

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTORAT LMD EN PHYSIQUE
Spécialité : *Matériaux et Energies Renouvelables*

Par
Mlle BENMOUNA Amel

Sur le Thème

Etude des propriétés morphologiques, structurales et thermophysiques de composites polymères / nanoparticules : Application aux cellules solaires photovoltaïques

Soutenue publiquement le 10 Mars 2015, devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Président | Pr. Nesr-Eddine CHABANE SARI | (Univ. de Tlemcen) |
| Directeur de Thèse | Dr. Réda BENMOUNA | (Univ. de Tlemcen) |
| Co-directeur de Thèse | Pr. Boumédiène BENYOUCEF | (Univ. de Tlemcen) |
| Examineurs | Pr. Nesr-Eddine BIBI-TRIKI | (Univ. de Tlemcen) |
| | Pr. Abdelkader SAIDANE | (Ecole Polytech d'Oran) |
| | Pr. Abdeddaim KADOUN | (Univ. de Sidi-Bel-Abbès) |

Avant propos

*Cette thèse a été réalisée dans le cadre du doctorat LMD Physique Energétique et Matériaux domicilié à l'Unité de Recherche : Matériaux et énergies renouvelables (URMER) de Tlemcen. Je remercie tous les responsables du doctorat et de l'unité de recherche et en particulier ma reconnaissance va à mon co-directeur de thèse monsieur le professeur **BENYOUCEF Boumédiène**.*

*Je remercie mon directeur de thèse, monsieur **BENMOUNA Réda** pour sa patience, sa pédagogie et pour m'avoir donnée la possibilité d'évoluer dans un domaine de recherche ouvrant de grandes perspectives sur le plan fondamental et des applications concrètes et utiles.*

*Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **CHABANE SARI Nasreddine** l'un des fondateurs de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **BIBI-TRIKI Nasreddine** de l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner cette thèse et faire partie du jury.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur le Professeur **SAIDANE Abdelkader** de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'être membre du jury. Qu'il soit assuré de mon profond respect et de ma reconnaissance.*

*Je remercie Monsieur le Professeur **KADOUN Abdeddaim** de l'Université de Sidi Bel-Abbès pour avoir accepté d'examiner cette thèse et faire partie du jury.*

Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin à réaliser ce travail et franchir une étape décisive dans mon parcours universitaire.

*I'm thank full to Professor **Faïza HAKEM** and Professor **Michäel BOOCKSTALLER** from the Carnegie Mellon University of Pennsylvania (Pittsburgh, USA) for their interest un this work and for the nice collaboration that gave rise to chapters 3 and 4 of this thesis.*

Sommaire

| | |
|---|----|
| Avant propos | |
| Liste des figures | |
| Abréviation | |
| Sommaire | |
| Résumé | |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 : Principes physiques de base des cellules photovoltaïques inorganiques et organiques | 6 |
| 1.1. Introduction..... | 6 |
| 1.2. Semi-conducteurs inorganiques..... | 8 |
| 1.2.1. La jonction Métal / Semi-conducteur..... | 9 |
| 1.2.1.1. Contact ohmique | 10 |
| 1.2.1.2. Contact Schottky..... | 11 |
| 1.2.2. Jonction p-n..... | 13 |
| 1.3. Les semi-conducteurs organiques..... | 14 |
| 1.3.1. Principe et quelques applications..... | 14 |
| 1.3.2. Polymères semi-conducteurs..... | 16 |
| 1.3.3. Porteurs de charges dans les polymères conducteurs..... | 19 |
| 1.3.4. Exemples de semi-conducteurs organiques..... | 20 |
| 1.3.5. Propriétés électroniques, d'absorption et de transport..... | 22 |
| 1.3.5.1. Propriétés électroniques..... | 22 |
| 1.3.5.2. Propriétés d'absorption..... | 22 |
| 1.3.5.3. Transport de charges..... | 23 |
| 1.4. Cellules photovoltaïques à base de polymères..... | 24 |
| 1.4.1. Etapes de la conversion photovoltaïque..... | 24 |
| 1.4.1.1. Absorption de la lumière et photo-excitation..... | 24 |
| 1.4.1.2. Diffusion d'exciton..... | 25 |
| 1.4.1.3. Dissociation d'exciton..... | 26 |
| 1.4.1.4. Transport et collection de charges..... | 26 |
| 1.4.2. Nature de l'interface donneur/accepteur d'électrons..... | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 1.4.3. Caractéristiques électriques..... | 28 |
| 1.4.3.1. Efficacité Quantique Externe : EQE..... | 30 |
| 1.4.3.2. Circuit électrique équivalent..... | 31 |
| 1.4.3.3. Résistances séries R_s et shunt R_{sh} | 32 |
| 1.4.3.4. Efficacité limite des cellules organiques..... | 34 |
| 1.5. Conclusion | |
| Chapitre 2: Cellules photovoltaïques utilisant des copolymères diblocs..... | 36 |
| 2.1. Introduction..... | 36 |
| 2.2. Copolymères en masse | 37 |
| 2.3. Copolymères en solution en copolymères amphiphiles..... | 46 |
| 2.4. Modélisation des propriétés structurales de copolymères diblocs selon l'approximation de la phase aléatoire (RPA) | 48 |
| 2.5. Applications..... | 51 |
| 2.5.1. Cas d'un dibloc symétrique..... | 51 |
| 2.5.2. Cas d'un dibloc non symétrique..... | 53 |
| 2.6. Importance de la morphologie des couches actives..... | 55 |
| 2.7. Contrôle de la morphologie des mélanges..... | 56 |
| 2.7.1. Influence du solvant..... | 56 |
| 2.7.2. Recuit thermique..... | 58 |
| 2.8. Avantages des copolymères diblocs..... | 61 |
| 2.9. Différentes stratégies de copolymères | 62 |
| 2.10. Dibloc de type rigide-flexible dit « rod-coil »..... | 63 |
| 2.11. Copolymères diblocs de type flexibe-rigide ou rod-coil..... | 67 |
| 2.12. Perspectives et conclusion..... | 71 |
| Chapitre 3: Auto-assemblage de copolymères diblocs ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement des cellules photovoltaïques solaires..... | 73 |
| 3.1. Introduction | 73 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. Cellules photovoltaïques à base de polymères..... | 74 |
| 3.3. Auto-assemblage des copolymères diblocs et contrôle de la morphologie..... | 76 |
| 3.4. Copolymère dibloc flexible/rigide..... | 78 |
| 3.5. Conclusion | 79 |
| Chapitre 4 : Propriétés de composites copolymères / nanoparticules susceptibles d'être dans les cellules photovoltaïques..... | 81 |
| 4.1. Introduction | 81 |
| 4.2. Systèmes hybrides copolymères / NPs | 82 |
| 4.3. Le modèle de RPA pour le système copolymère dibloc/nanoparticules | 84 |
| 4.4. Exemple d'application : Dibloc de Norbornene / Fe ₂ O ₃ | 91 |
| Conclusion générale..... | 95 |
| Références..... | 99 |

Liste des abréviations

| | |
|------------|--|
| A | Matériaux accepteur d'électrons |
| Al | Aluminium |
| Alq3 | Tris(8-hydroxyquinoléine) aluminium(III) |
| AM | Masse d'air |
| AM0 | Masse d'aire fait un angle nul |
| AM1 | masse d'aire de la lumière qui arrive à la surface de la terre |
| AM1.5 | masse d'aire fait un angle de 48° |
| a-Si | Silicium amorphe |
| BC | Bande de conduction |
| BV | Bande de valence |
| C | Carbone |
| Ca | Calcium |
| CdTe | Tellure de Cadmium |
| c-Si | Silicium cristallin |
| D | Matériaux donneur d'électrons |
| d | Période spatiale |
| D/A | Interface entre un donneur et accepteur |
| Det | Déterminent |
| DNPA | diffusion de neutrons aux petits angles |
| E | Champ électrique appliqué |
| $E_{f,m}$ | Niveau de Fermi du métal |
| $E_{f,sc}$ | Niveau de Fermi du semiconducteur |
| E_g | Energie de bande interdite ou gap |
| E_i | Champ électrique interne |
| EQE | Efficacité quantique externe |
| E_{vide} | Niveau de vide |
| Fe_3O_4 | Oxyde de Fer |
| FET | Field effect transistor ou transistor a effet de champ |
| FF | Facteur de forme |
| GaAlAs | Arséniure de Gallium-Aluminium |
| GaAs | Arséniure de Gallium |

| | |
|------------|--|
| Ge | Germanium |
| HOMO | Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie |
| I_{ds} | Courant de drain |
| I_p | Indice de polydispersité |
| IQE | Efficacité quantique interne |
| ITO | Oxyde d'indium et d'étain |
| $J(V)$ | Caractéristique courant/tension |
| J_{ph} | Photo-courant |
| J_{sc} | Densité de courant de court circuit |
| K_B | Constante de Boltzman |
| $K_B T$ | Energie thermique |
| L_{diff} | Longueur de diffusion |
| LIF | Fluorure de lithium |
| LUMO | Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie |
| MDMO-PPV | Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] |
| MST | Microphase Separation Transition |
| N | degrés de polymérisation ou Nombre de monomères |
| N | Conduction ou les électrons sont majoritaires |
| N_A | Nombres de monomères de type A |
| N_B | Nombres de monomères de type B |
| NP | Nanoparticule |
| ODT | Transition ordre-désordre ou ordred-desordred transition |
| OPV | Organic photovoltaic ou photovoltaïque organique |
| P | Conduction ou les trous sont majoritaires |
| P2VP | Poly(vinylpyridine) |
| P3HT | Poly(3-hexylthiophène) |
| PA | Polyacétylène |
| PCBM | Phényl-C61-butanoate de méthyle |
| PE | Polyéthylène |
| PEE | Poly(éthyléthylène) |
| PEP | Poly(éthylènepropylène) |
| P_i | Eclairement |
| PI | Potentiel d'ionisation |
| P_{max} | Puissance maximale |

| | |
|-----------|---|
| PMMA | Polyméthacrylate de méthyle ou Polymethyl Methacrylate |
| PPP | Poly-paraphénylènes |
| PPV | Poly-phénylènes vinylènes |
| PPy | Poly-pyrroles |
| PS | Polystyrène |
| PS-b-PAA | Polystyrène-b-poly(acide acrylique) |
| P_{sol} | Puissance du rayonnement solaire |
| PS-PI | Poly(styrène)-poly(isoprène) |
| PT | Polythiophènes |
| PV | Photovoltaïque |
| q | Amplitude du vecteur de diffusion |
| q | Charge |
| q_m | Vecteur d'onde |
| R_c | Résistance de charge du circuit extérieur |
| R_g | Rayon de giration |
| R_{NP} | Diamètre du nanoparticule |
| RPA | Random Phase Approximation |
| R_s | Résistances séries |
| R_{sh} | Résistance de shunt |
| $S(q)$ | Matrice de structure |
| SANS | Diffusion de neutrons aux petits angles ou Small Angle Neutron Scattering |
| SAXS | diffusion des rayons X aux petits angles |
| SC | Semiconducteur |
| SCFT | Self-consistent field theory |
| SCO | Semiconducteur organique |
| Si | Silicium |
| SiO_2 | Dioxyde de silicium |
| SSL | Strong Segregation Limit ou limite de forte ségrégation |
| T | Température |
| TEM | Microscopie électronique à transmission |
| THF | Tetrahydrofuran |
| V_{co} | Tension en circuit ouvert |
| V_d | Potentiel de diffusion |
| V_{ds} | Tension entre le drain et la source du transistor |

| | |
|-----------------|--|
| V_{gs} | Tension entre la source et la grille du transistor |
| V_i | Potentiel due au champ interne |
| W_m | Travail de sortie du métal |
| W_{sc} | Travail de sortie du semiconducteur |
| WSL | Weak segregation Limit ou limite de faible ségrégation |
| ZCE | Zone de charge d'espace |
| α | Vecteur colonne des facteurs de contraste |
| γ | Paramètre d'interaction dit de Maier-Saupe |
| ΔE_{ms} | Barrière d'énergie entre le métal et le semiconducteur |
| η_A | Efficacité d'absorption |
| η_{CC} | Efficacité de collecte de charges |
| η_{Diff} | Efficacité de diffusion de charge |
| η_{TC} | Efficacité de transport de charges |
| θ | Angle de diffusion |
| λ | Longueur d'onde |
| ν | Matrice des interactions |
| χ | Paramètre d'interaction de Flory-Huggins |
| χ_{AB} | Paramètre d'interaction entre le bloc A et B |
| χ_m | Paramètre d'interaction atteint la valeur limite |
| ϕ_A | Fraction volumique |
| v | Vitesse de dérive |
| χ | Affinité électronique |
| η | Rendement de conversion |
| χ_{Esc} | Affinité électronique du semiconducteur |
| ϵ_r | Constante diélectrique relativement |
| φ_{NP} | Fraction volumique de nanoparticules |
| φ_S | Fraction volumique du solvant |
| χ_{eff} | Paramètre d'interaction effectif |
| μ | mobilité de charge |

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1: Rayonnement solaire incident sur la terre

Figure 1-2 : Spectre d'émission solaire

Figure 1-3 : Contact Ohmique entre métal et un SC (en haut cas d'un SC-n, en bas cas d'un SC-p)

Figure 1-4 : Contact Schottky entre un SC et un métal (à gauche cas d'un SC-n, à droite cas d'un SC-p)

Figure 1-5 : Jonction p-n à l'équilibre (a) sous polarisation direct (b) ou inverse (c)

Figure 1-6 : Schéma de la structure d'une diode électroluminescente et les différentes étapes de son fonctionnement

Figure 1-7 : Schéma de principe d'un transistor à effet de champ de type Top contact

Figure 1-8 : Structure moléculaire du poly-acétylène

Figure 1-9 : diagramme des orbitales moléculaires en fonction du nombre d'unités monomères

Figure 1-10 : Le polyacétylène (a) structure du trans-polyacétylène non dopée (b) création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configuration d'alternance différentes (phases A et B) (c) limite du domaine d'extension du soliton

Figure 1-11 : Représentation schématique d'une quasi particule : polarons et bipolarons du poly(thiophène) (système non dégénéré)

Figure 1-12 : Exemples de semi-conducteurs organiques

Figure 1-13 : Diagramme énergétique d'un matériau semi-conducteur donneur ou accepteur d'électrons.

Figure 1-14 : Schéma des mécanismes de transfert intra/interchaînes suivant la conformation que prend une macromolécule isolée. Exemple du polyacétylène

Figure 1-15 : différentes étapes du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Figure 1-16 : Structure de couche active D/A a) bicouche b) réseaux interpénétrés (hétérojonction).

Figure 1-17 : Courbe caractéristique courant-tension $J(V)$ pour une cellule photovoltaïque en noir (tirés) et sous illumination (ligne continue)

Figure 1-18 : Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement

Figure 1-19 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire réelle sous éclairement

Figure 1-20 : Représentation des résistances série et shunt

Chapitre 2

Figure 2-1 : Quelques architectures de copolymères à blocs (a) dibloc AB (b) tribloc ABC (c) multibloc A_nB_m alterné (d) greffé (e) en étoile $(AB)_n$ (f) ou A_nB_m

Figure 2-2 : Schéma d'un dibloc flexible.

Figure 2-3 : Représentation schématique des différents régimes décrivant l'organisation des blocs en fonction du pouvoir de ségrégation pour un copolymère dibloc symétrique ; f représente l'amplitude des fluctuations locales de composition

Figure 2-4 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc linéaire A-b-B avec des longueurs de Kuhn égales en fonction de la fraction volumique du bloc A. Quatre morphologies sont obtenues à l'équilibre : S (sphérique cubique centré), G (gyroïde), L (lamellaire), C (cylindrique hexagonale)

Figure 2-5 : Différentes morphologies obtenues pour un dibloc flexible de type AB

Figure 2-6: Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc poly(isoprène)-poly(styrène). Cinq phases: sphériques ($Im3m$), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires trouées hexagonales (HPL), lamellaires (LAM), cubiques bicontinues ($Ia3d$)

Figure 2-7 : Diagramme de phases d'un copolymère dibloc PS-b-PAA à l'état fondu. Les traits pleins et en pointillés sont des frontières servant de guides pour les yeux. La courbe en traits pointillés est la frontière de transition ordre-désordre prédite par l'approche de champ moyen [90].

Figure 2-8 : Schéma d'un copolymère rigide-flexible

Figure 2-9 : Auto-assemblage d'un copolymère rigide-flexible: (a) nématique (b) smectique-A bicouche (c) smectique-A monocouche (d) smectique-C monocouche (e) "palet de hockey".

Figure 2-10 : Exemples de morphologies obtenues en solution à partir de copolymères à blocs: (a) micelles sphériques (b) vésicules (c) agrégats de micelles (d) structures lamellaires (e) micelles tubulaires ou cylindriques.

Figure 2-11 : Schéma d'une micelle d'un dibloc amphiphile.

Figure 2-12 : Dibloc copolymère.

Figure 2-13: Images AFM montrant la morphologie de la surface de polymère: PCBM (1:4) de films de mélange avec une épaisseur d'environ 100 nm déposés à la tournette (spin coating) à partir (a) d'une solution de toluène (b) d'une solution de chlorobenzène [122].

Figure 2-14: Images AFM de films de P3HT régiorégulier suivant la technique de dépôt : trempage (dip coating), évaporation de goutte (drop casting) ou à la tournette (spin coating) à partir de solutions élaborées dans le chloroforme [123].

Figure 2-15 : Images TEM (a) vue d'ensemble, (b) zoom de films de P3HT:PCBM (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit (120 °C, 60 mn)[126]

Figure 2-16 : Images TEM des morphologies des films de P3HT:PCBM pour des temps de recuit : (a) 15 minutes (b) 30 minutes et (c) 2 heures à 150°C [125]

Figure 2-17 : schéma représentant des nanostructures les plus observées et adoptées par les copolymères de type coil-coil; S = sphères ; C = cylindres ; G = gyroid ; L = lamelle. f_A représente la fraction volumique du bloc A

Figure 2-18 : Diagramme de phase d'un copolymère dibloc de type rigide-flexible de faible ségrégation. ϕ_{coil} fraction volumique du bloc flexible. v terme géométrique d'asymétrie. Dans ce diagramme de phase 3D, les structures lamellaire, hexagonale (TEM), nématique (micrographie optique polarisé) et les phases isotropes sont observées [134]

Figure 2-19 : phase de copolymère en bloc dépend de deux paramètres géométriques (fraction volumique du flexible et asymétrie géométrique) ainsi l'interaction rigide-flexible (force d'interaction de Flory-Huggins, χN) et la force d'interaction de l'alignement rigide-rigide (interaction Maier-Saupe, μN). A : diagrammes de phase des prévisions du champ moyen . B: prévisions de Landau. Un système PPV-b-pi de faible ségrégation en termes de χN (C) et μN (D) [137].

Figure 2-20: Densité de courant en fonction du voltage (J-V) d'une cellule solaire organique montrant les valeurs critiques qui déterminent l'efficacité du dispositif.

Figure 2-21 : (a) Schéma d'une cellule photovoltaïque simple à base en bicouche (D/A) (b) diagramme des niveaux d'énergie montrant les processus de base de la conversion photovoltaïque dans une cellule bicouche D/A

Chapitre 3 :

Figure 3-1: Représentation schématique d'un copolymère dibloc de type rigide-flexible (rod-coil)

Chapitre 4 :

Figure 4-1: Représentation schématique d'une microstructure de type lamellaire d'un mélange copolymère dibloc AB / nanoparticule. Les particules ont une affinité chimique vis-à-vis du bloc B.

Figure 4-2: (a) SANS du copolymère dibloc. (b) SANS du copolymère dibloc dopé avec des nanoparticules d'oxyde de fer. Les symboles représentent les données expérimentales de

Akcora et al. et les lignes continues celles des prédictions théoriques (voir eq. (19a) avec $\phi_{NP} = 0$ et $\chi_{ANP} = 0$) [207].

Figure 4-3 : Le paramètre d'interaction effectif (équation (19b)) obtenu par l'analyse de RPA à différentes compositions.

Introduction générale

L'un des problèmes majeurs qui se posent actuellement dans le contexte du développement durable repose sur la disponibilité de sources d'énergie en quantité suffisante et respectant les normes en matière de préservation de la qualité de l'environnement. Les besoins énergétiques sont en croissance continue d'abord parce que la population mondiale augmente rapidement et ensuite, la qualité de la vie est de plus en plus exigeante en matière de consommation d'énergie. On prédit un taux d'augmentation de ce besoin mondial en énergie d'ici 2030 à plus de 50% [1]. L'énergie électrique représente l'essentiel de ce besoin et elle est actuellement surtout à base de combustibles fossiles (gaz naturel, charbon et pétrole) et de combustibles radioactifs pour ce qui est de la fission nucléaire. Au rythme actuel de consommation, les réserves de pétrole et de gaz pourront être presque épuisées dans un demi-siècle. De toutes manières, les énergies d'origine fossile doivent être remplacées parce qu'elles constituent un danger pour l'environnement tant leur emploi produit une grande quantité de dioxyde de carbone (CO_2), à l'origine des changements climatiques, de l'effet de serre, de la désertification, de la fonte des glaces polaires, de l'élévation du niveau des mers et des océans et d'autres effets nocifs pour l'humanité prouvés et peut être d'autres non prouvés encore liés aux effets sur la nature qui nous entoure. L'énergie nucléaire a connu un développement indéniable dans les années 70 mais il reste évident que les déchets radioactifs qui demeurent toxiques pour de très nombreuses années représentent un danger qu'il est de notre devoir de ne pas léguer aux générations futures.

Pour envisager une solution possible et durable à tous ces problèmes, il faut sérieusement réfléchir et agir pour identifier et développer des sources d'énergie alternatives combinant la durabilité, le respect de l'environnement en plus de considérations économiques pour solutionner les problèmes de la pollution, du réchauffement climatique et des besoins croissants d'énergie pour le bien être de l'humanité. L'option des énergies dites renouvelables naturelles est non seulement une nécessité mais peut être une obligation. Cette option comprend par exemple et en particulier l'utilisation de la forces des vents (l'éolien), la chaleur

du soleil (chauffage direct ou conversion photovoltaïque). Il s'agit bien là de sources renouvelées en permanence presque sans coût et disponibles partout.

Il existe actuellement différents types d'énergies renouvelables dont le solaire. Le soleil est une source majeure d'énergie qui peut être transformée en une autre espère par conversion telle que la conversion photovoltaïque. Les matériaux organiques comme les polymères peuvent être utilisés dans les systèmes solaires et font actuellement l'objet d'un grand intérêt dans la littérature spécialisée. Les énergies renouvelables permettent de soutenir la demande croissante d'énergie en réduisant la pollution, le réchauffement climatique et les dangers qui en découlent contribuant ainsi au développement économique et au bien – être de l'humanité. Elles sont inépuisables et basées sur des processus naturels (rayonnement solaire, marées, vent) pour produire de l'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité. Elles peuvent être classées selon leur origine et leur finalité comme vents et les marées (mécanique), les sources géothermiques et le soleil (thermique), les panneaux photovoltaïques, les éoliennes, les barrages hydraulique pour la finalité électrique. L'énergie éolienne provient des vents et de la différence de pression entre les régions. Elles transforment la force des vents en énergie électrique par l'intermédiaire d'ailes dont le mouvement fait tourner un moteur et produit de l'énergie électrique. Ce processus sert au pompage d'eau, à la propulsion des navires, dans l'agriculture[2,3]. La technologie éolienne est maitrisée et présente un potentiel énergétique complémentaire aux autres sources moyennant un investissement raisonnable. L'inconvénient majeur vient de l'irrégularité des vents et la disponibilité de moyens de stockage [4]. Le processus d'hydroélectricité [5] est basé sur la transformation de l'énergie cinétique de l'eau en électricité par l'intermédiaire d'un alternateur et une turbine [6]. Cette source provient d'un fleuve, ou d'un barrage [7]. Cette transformation dépend du débit d'eau et de la hauteur de chute.

D'autre part, la terre reçoit $1,56 \cdot 10^{18}$ kWh du soleil, ce qui représente des milliers de fois la consommation totale d'électricité dans le monde [8]. Deux options existent pour profiter de ce gigantesque gisement solaire. La concentration thermodynamique utilise des miroirs pour focaliser le rayonnement sur un fluide qui chauffe jusqu'à des températures dépassant 500°C [9]. En le mettant en contact avec un circuit d'eau, la vapeur est produite permettant d'actionner une turbine couplée à un alternateur pour donner l'électricité. L'option photovoltaïque permet de convertir le rayonnement solaire en électricité selon un processus que nous allons développer dans cette thèse. Le processus photovoltaïque a été découvert par le physicien français Becquerel en 1839 à partir de l'observation d'un courant électrique en

soumettant des électrodes de platine recouvertes de bromure d'argent trempées dans une solution électrolytique au rayonnement solaire [10]. Ce processus n'a pu être expliqué qu'en 1905 par Einstein à travers sa théorie de l'effet photo électrique. L'application directe de ces découvertes majeures en physique n'a eu lieu qu'au milieu du 20^{ème} siècle avec la mise au point de la première cellule solaire à base de silicium au laboratoire Bell (Etats Unis d'Amérique) en 1954 [11]. La recherche dans ce domaine a connu un développement important dans les années 70 en vue d'autres applications liées à l'alimentation électrique des habitations, des appareils mobiles comme les téléphones et les ordinateurs portables [12,13]. La technologie du silicium domine actuellement le marché de la conversion photovoltaïque avec autour de 90% de la production des panneaux solaires [3]. Le silicium est caractérisé par une grande absorption d'énergie dans le spectre solaire visible et une excellente qualité électronique. Cependant, le rendement maximum atteint au laboratoire avec du silicium monocristallin reste autour de 25%. De plus, le silicium a un coût de fabrication exorbitant qui se répercute sur le prix de revient des panneaux solaires [14]. Le recours au silicium dans les technologies optoélectroniques rend sa disponibilité très limitée sur le marché mondial. Il faut donc développer d'autres types de semi conducteurs qui permettent la mise au point de nouveaux systèmes de conversion photovoltaïque à haute performance et économiquement compétitifs. Dans ce contexte, de nouvelles orientations ont vu le jour mettant en jeu des cellules photovoltaïques en couches minces, des matériaux dits de génération III-V, des matériaux organiques et des polymères.

Les facteurs qui influencent la performance des systèmes photovoltaïques se rapportent à la nature des matériaux qui constituent la couche active, aux caractéristiques des interfaces et des contacts électriques. Les matériaux sélectionnés doivent avoir une bonne absorption dans le domaine visible du spectre solaire, optimiser le transfert de charges dans le milieu et permettre une mise en œuvre facile. Les efforts de recherche permettront d'améliorer les propriétés électroniques, d'optimiser la morphologie et les structures du matériau et faciliter les contacts électriques. Il faut étudier de près chacune des étapes aboutissant à la production de courant, en partant de la formation des porteurs de charges à la collecte et l'écoulement des électrons.

Cette thèse est une contribution à l'étude des systèmes de conversion photovoltaïque à base de matériaux organiques en général et des polymères en particulier. Le recours aux matériaux organiques en optoélectronique a commencé avec la découverte de la conductivité électrique du poly acétylène en 1977 par McDiarmid, Heeger et Shirakawa qui ont obtenu le prix Nobel

de chimie en 2000 [15]. Leurs travaux ont ouvert la voie à l'apparition d'autres composants organiques semi conducteurs et conducteurs. L'utilisation de macromolécules organiques ou polymères comme produits de base dans les couches actives des cellules photovoltaïques a donné lieu à une nouvelle génération de cellules solaires présentant une alternative sérieuse pour une technologie performante au lieu des systèmes photovoltaïques classiques. Cette option présente de nombreux avantages liés à la nature des polymères, la grande facilité et diversité dans la mise en œuvre de nouveaux dispositifs photoconducteurs en plus d'un aspect économique indéniable puisque le coût de production est plus bas. De larges surfaces de panneaux solaires flexibles peuvent être réalisées permettant ainsi de compenser le rendement faible de ces dispositifs [16]. Leur faible rendement comparé aux cellules à base de matériaux inorganiques en général et du Si en particulier présente un défi à relever par des efforts de recherche soutenus à la fois sur le plan fondamental et du point de vue de la diversité des applications. Comme on l'a signalé précédemment, chaque étape doit être examinée soigneusement de la conversion de la lumière solaire à la production de courant électrique et travailler pour l'amélioration du rendement. L'absorption de la lumière doit être la plus grande possible pour éviter les déperditions, la conversion en porteurs de charges, leur transport vers les électrodes et leur collection doivent être optimisés. Tout ce processus nécessite le contrôle de la morphologie de la couche active, qui est un aspect fondamental pour le bon fonctionnement de la cellule solaire. Il s'agit de mettre ensemble deux matériaux polymères, l'un donneur d'électrons (D) absorbant dans le visible et l'autre accepteur d'électrons (A). Le contrôle de la morphologie de la couche active avec un tel mélange est difficile et de nombreuses études ont été réalisées sur la base de l'utilisation de nouvelles architectures comme les réseaux interpénétrés de polymères conjugués et les copolymères diblocs. Nous essayons dans cette thèse d'examiner le problème de stabilité et de contrôle de la morphologie de la couche active. Un intérêt particulier est porté sur la morphologie des copolymères diblocs flexible-flexible ou flexible-rigide.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres. Le premier chapitre fait le point sur les principes physiques de base des cellules photovoltaïques inorganiques et organiques avec une description du spectre de rayonnement solaire, et un rappel historique de l'effet photovoltaïque. Le principe de conversion photovoltaïque est expliqué et une attention particulière est portée sur les matériaux organiques. Le deuxième chapitre est consacré aux cellules photovoltaïques à base de copolymères diblocs. Il discute l'origine de la conduction des semi conducteurs organiques et les différents matériaux utilisés dans la couche active. Le

fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, les différentes structures utilisées sont passées en revue d'une façon approfondie. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés morphologiques et structurales de composites formés de copolymères diblocs. Il met l'accent sur la capacité d'autoassemblage de ces copolymères qui ouvre de nouvelles perspectives pour le développement des cellules photovoltaïques solaires, économiques et performantes. Le quatrième chapitre consiste à analyser les propriétés structurales de composites copolymères / nanoparticules susceptibles d'avoir une utilisation avantageuse dans la partie active des cellules solaires. Nous présentons dans ce chapitre une étude originale basée sur le modèle dit de Random Phase Approximation ou RPA. Des résultats expérimentaux tirés de la littérature récente sont interprétés avec succès à l'aide de ce modèle. La conclusion générale reformule la problématique considérée dans cette thèse. Elle présente brièvement les avancées réalisées et montrent les perspectives pour des travaux futures dans la même direction.

Chapitre 1

Principes physiques de base des cellules photovoltaïques inorganiques et organiques

1.1. Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif la compréhension des principes physiques de base des cellules photovoltaïques inorganiques et organiques. Quelques rappels concernant la conversion photovoltaïque et la jonction p-n seront présentés, ainsi que, la formation et le transport de charges dans les matériaux polymères semi-conducteurs. Ensuite, le principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique sera détaillé.

Mais d'abord, nous commençons par la définition du spectre solaire. Le Soleil est une source d'énergie inépuisable, émise sous forme de photons. La terre ne reçoit qu'une très faible partie de cette puissance. Puisque le rayonnement est réduit à 1kW/m^2 par réflexion et absorption des particules atmosphériques (ozone, oxygène, vapeur d'eau) [4]. En une heure, le rayonnement solaire reçu dépasse largement la consommation annuelle mondiale d'énergie.

Les pertes sont évaluées selon le paramètre de masse d'air noté AM et calculé par la formule:

$$AM \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad (1.1)$$

Où θ est l'angle entre les rayons incidents et l'horizontale à la terre (voir figure 1-1).

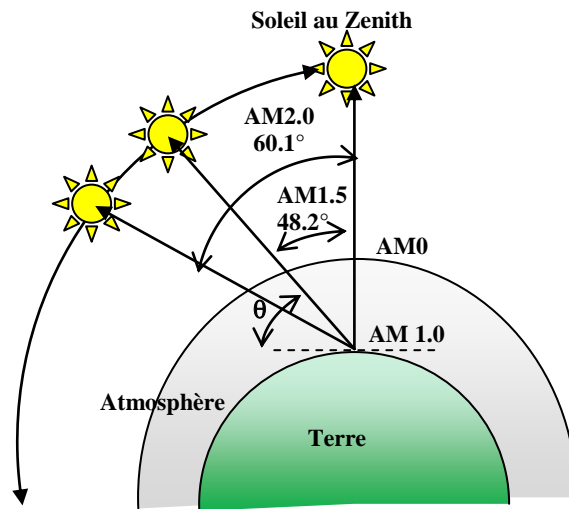


Figure 1-1: Rayonnement solaire incident sur la terre [17]

AM_0 correspond aux conditions hors atmosphère, où la masse d'air fait un angle nul pour un rayonnement solaire au-dessus de l'atmosphère à incidence normale. Le paramètre AM1 correspond à la lumière qui arrive à la surface de la terre. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dit AM1.5 [1].

Le spectre solaire couvre le domaine radio jusqu'aux rayons X (voir figure 1-2). Seule la partie du spectre allant du visible au proche infrarouge pourra être convertie par les cellules solaires

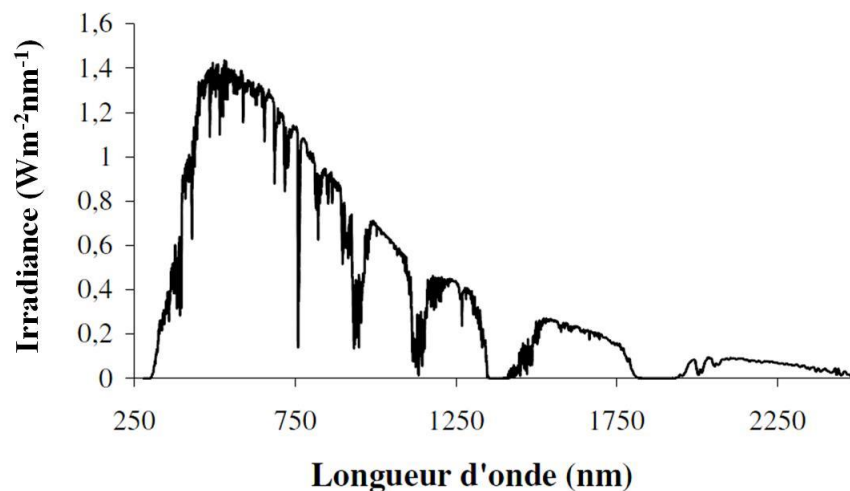


Figure 1-2 : Spectre d'émission solaire [17]

L'éclairement maximal est situé autour de 500nm. L'absorption est aussi un paramètre important faisant que le choix du matériau actif constitue un facteur prédominant dans les systèmes de conversion photovoltaïque. Le spectre d'absorption doit correspondre au spectre d'émission de la lumière solaire.

Le rendement de ces systèmes dépend de l'ensoleillement annuel moyen. Sachant que l'Algérie dispose du plus grand gisement solaire du bassin méditerranéen, de part sa superficie (2 millions de km²), l'Algérie reçoit une énergie annuelle de 1700kWh/m² [18], justifiant l'intérêt du développement des énergies renouvelables d'origine solaire.

I.2. Semi-conducteurs inorganiques

Les trois grandes familles de matériaux sont les métaux, les isolants et les semi-conducteurs. Leur interaction avec un rayonnement est différente pour chacun. Quand un photon interagit avec un électron, il ne lui transfère intégralement son énergie que s'il existe un niveau d'énergie final qui soit autorisé donnant un électron libre.

Dans un métal, tous les niveaux au dessus du niveau de Fermi sont libres mais l'électron excité revient directement dans son état initial en transformant l'énergie en chaleur. Il n'est pas possible de convertir l'énergie reçue autrement qu'en chaleur. Dans un isolant, un photon interagit avec un électron seulement s'il peut lui donner une énergie supérieure au gap (E_g) du matériau, pour atteindre les premiers états libres situés au moins 5eV plus haut (soit une longueur d'onde inférieure à 250nm). Le rayonnement solaire ne peut donc pas être absorbé par un isolant. Pour un semi-conducteur, la bande interdite E_g est de l'ordre de 0.5 à 2eV. Un photon pourra élever un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et cette transition électronique génère deux types de porteurs, les électrons de conduction et les trous (ou lacunes électroniques) dans la BV. Ces paires électrons-trous d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison.

Le paramètre essentiel dans le choix d'un semi-conducteur (SC) inorganique pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur du gap. Loferski a donné en 1956 la courbe de rendement théorique en fonction du gap des matériaux [19]. Selon le matériau, on réalise une homo-jonction, c'est-à-dire une jonction p-n d'un même semi-conducteur (Silicium, ou Germanium) à caractère p (conduction majoritaire de trous) ou n (conduction majoritaire

d'électrons), ou une hétéro-jonction à partir de deux voire trois matériaux différents (arséniure de gallium GaAs et les composés ternaires de type GaAlAs).

Le silicium est le semi-conducteur inorganique le plus utilisé dans l'application photovoltaïque. Son gap varie de 1,12 eV pour le silicium cristallin (c-Si), à 1,8 eV pour le silicium amorphe (a-Si). Le coût de fabrication du c-Si a longtemps été un frein à la production mais l'utilisation du a-Si l'a débloquée, au prix d'une baisse de rendement (~24% pour c-Si contre ~12% pour a-Si [20]). Les matériaux amorphes peuvent en effet être déposés en couches minces de manière moins coûteuse que la croissance cristalline, par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique. Le silicium cristallin est obtenu par croissance cristalline ensuite scié en tranches fines avant d'être dopé par diffusion de phosphore (type n) ou de Bore (type p).

Nous allons rappeler les principes d'une cellule photovoltaïque et quelques équations de fonctionnement, basés essentiellement sur la jonction p-n et sur la jonction métal / semi-conducteur [21,22]. Initialement adaptés aux semi-conducteurs inorganiques, ces principes peuvent être appliqués aux semi-conducteurs organiques malgré leurs grandes différences.

1.2.1. La jonction Métal / Semi-conducteur

Des contacts métalliques sont nécessaires pour polariser une jonction p-n. Ainsi, des différents types de contacts entre un métal et un SC sont passés en revue.

Le travail de sortie d'un métal, W_m , représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la bande permise du métal. Ce travail de sortie est lié au niveau de Fermi $E_{f,m}$:

$$W_m = E_{vide} - E_{f,m} \quad (1.2)$$

Pour un SC, le travail de sortie, W_{sc} , est:

$$W_{sc} = E_{vide} - E_{f,sc} \quad (1.3)$$

$E_{f,sc}$ étant le niveau de Fermi du SC.

1.2.1.1. Contact ohmique

Un contact Métal / Semi-conducteur est ohmique [23] si sa résistance est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur. Ce ohmique agit comme un réservoir de charges, la conduction est contrôlée par l'impédance mais limitée par le volume du semi-conducteur.

Un semi conducteur de type p peut former un contact ohmique avec un métal lorsque le travail de sortie (W_{sc}) est inférieur au travail de sortie du métal (W_m). C'est le cas de l'or, l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). A la mise en contact, les électrons diffusent de la BV du SC vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Le SC s'enrichit en porteurs majoritaires (trous) à l'interface et se charge positivement alors que le métal se charge négativement. Les charges stockées sont mobiles et la zone d'accumulation dans le SC est de faible épaisseur. Il n'existe pas de barrière de potentiel entre le SC et le métal, et le courant passe dans les deux sens indifféremment.

Le contact entre un métal et un SC organique de type n, peut être ohmique, quand le travail de sortie du SC W_{sc} est supérieur au travail de sortie W_m du métal. Il n'y a pas de formation de zone de charges d'espace et les électrons sont transférés du métal vers le SC pour équilibrer les niveaux de Fermi. Une zone d'accumulation d'électrons est formée dans le SC, près de l'interface, d'extension spatiale faible. Quelle que soit la tension externe appliquée, aucune barrière d'énergie ne s'oppose au courant, et la caractéristique courant-tension (J-V) est symétrique. La barrière d'énergie entre le métal et le SC est

$$\Delta E_{ms} = W_{sc} - \chi E_{sc} \quad (1.4)$$

χ l'affinité électronique du semi-conducteur et E_{sc} la différence d'énergie entre le vide et le bas de la bande de conduction du semi-conducteur (E_c).

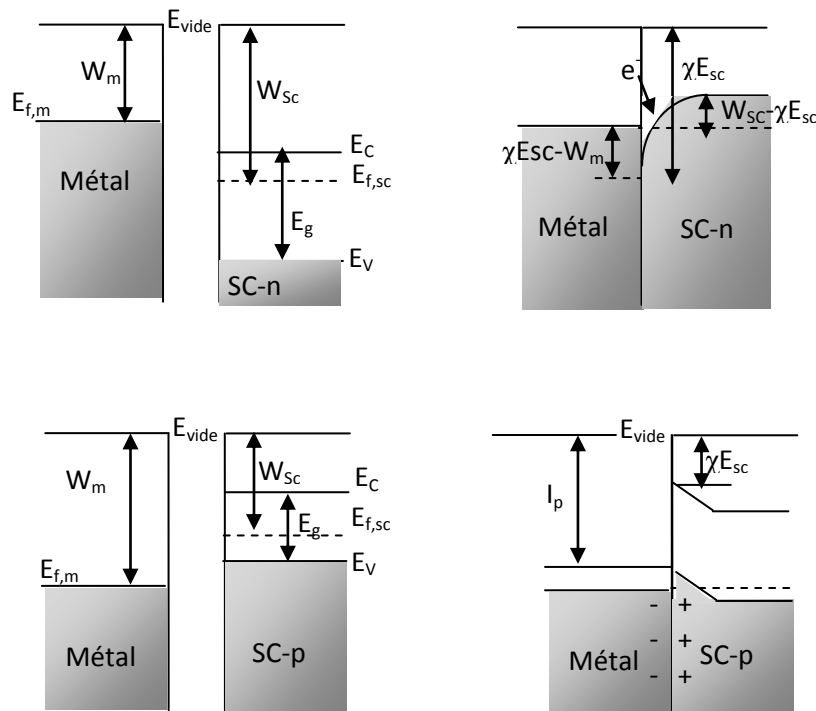


Figure 1-3 : Contact Ohmique entre métal et un SC (en haut cas d'un SC-n, en bas cas d'un SC-p)

1.2.1.2. Contact rectifiant ou Schottky

Un SC de type p forme un contact Schottky avec un métal si le travail de sortie du SC-p (W_{sc}) est supérieur à celui de métal W_m .

Une fois en contact, les électrons du métal s'écoulent dans la BV (sur les niveaux libres) et font disparaître les trous. On observe une migration des porteurs jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. A l'équilibre, les contributions au courant de chaque côté de la jonction doivent être égales. Dans le SC, une zone appauvrie en trous se crée, et il apparaît ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) négative due aux accepteurs ionisés. La largeur de la ZCE est d'autant plus grande que la concentration en accepteurs est faible par rapport à la densité électronique du métal. Le métal se charge positivement d'où la création d'un champ interne du métal vers le SC qui s'oppose au mouvement. A l'équilibre (égalité des niveaux de Fermi), les trous du métal voient la barrière:

$$\Delta E_{ms} = E_g + \chi E_{Sc} - W_m \quad (1.5)$$

Quant aux trous du SC, la barrière (potentiel de diffusion) est égale à :

$$e \cdot V_d = W_{sc} - W_m \tag{1.6}$$

A l'équilibre, le courant de trous capable de passer ces deux barrières est égal des deux côtés. Pour un SC de type n, le contact avec un métal est de type Schottky si W_{sc} est inférieur à W_m . A la mise en contact, les électrons du SC diffusent vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Il y a création d'une zone de déplétion à l'interface SC/Métal qui produit une courbure des bandes d'énergie au voisinage de l'interface. Une barrière de potentiel s'établit à l'interface SC/Métal pour un électron allant du SC vers le métal:

$$\Delta E_{sm} = W_m - W_{sc} \tag{1.7}$$

Elle empêche la diffusion des électrons du SC vers le métal. La barrière de potentiel du contact SC/Métal qui empêche la diffusion des électrons du métal vers le SC s'exprime par:

$$\Delta E_{ms} = W_m - \chi E_{sc} \tag{1.8}$$

La caractéristique $J(V)$ est asymétrique de par la formation de la zone de charge d'espace.

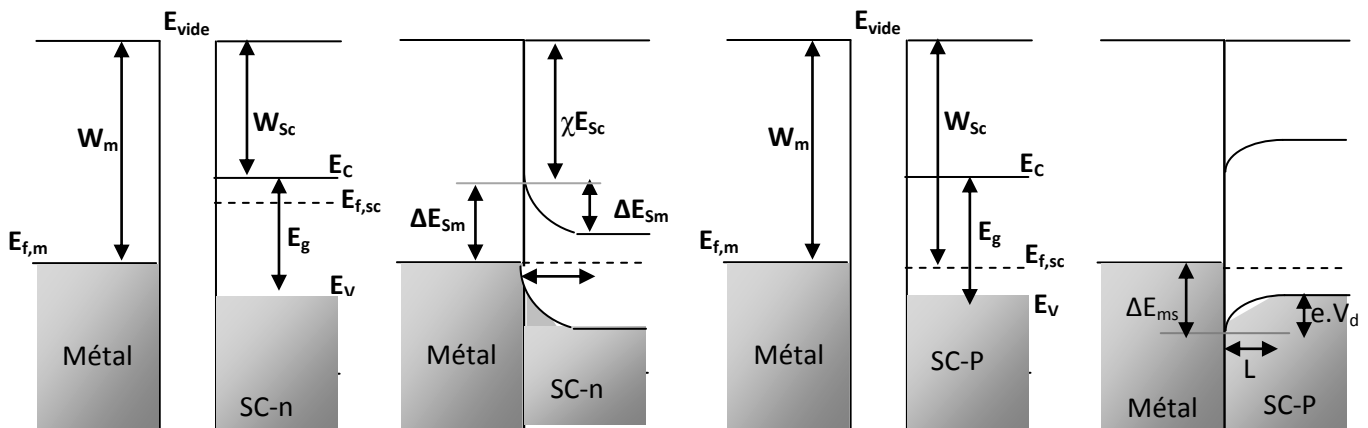


Figure 1-4 : Contact Schottky entre un SC et un métal (à gauche cas d'un SC-n, à droite cas d'un SC-p)

Par extension, on appelle diode Schottky, un dispositif comprenant un semi-conducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques.

1.2.2. Jonction p-n

Une fois les deux SCs de type n et p mis en contact, des courants de diffusion de trous et d'électrons apparaissent au voisinage de la jonction. La diffusion des porteurs majoritaires des deux zones crée une barrière de potentiel qui s'oppose à ces courants de diffusion. De chaque côté de la jonction se forme une zone vide de charges majoritaires ou zone de déplétion. Le champ électrique interne E_i est dirigé du SC-n vers le SC-p et s'oppose alors à la diffusion des autres électrons du SC-n. Le champ électrique est considéré comme constant hors de la zone de déplétion. A l'équilibre, la barrière de potentiel due au champ interne V_i s'écrit:

$$e \cdot V_i = W_{SC-p} - W_{SC-n} \quad (1.9)$$

Les courants de diffusion et de dérives dans une jonction p-n s'annulent à l'équilibre. Ces courants sont composés du flux d'électrons (ou de trous) majoritaires du SC-n (ou SC-p) allant vers le SC-p (ou SC-n), susceptible de surmonter cette barrière. Les courants de dérive sont dus aux flux d'électrons minoritaires de SC-p (ou de trous minoritaires du SC-n) qui traversent simplement cette même barrière vers le SC-n (ou le SC-p).

Pour obtenir un courant dans une jonction p-n, il est nécessaire soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction, soit d'apporter une énergie suffisante aux porteurs par voie thermique ou radiative pour passer la bande interdite du SC et collecter ces charges avant recombinaison. Le rendement des cellules photovoltaïques inorganiques diminue avec l'élévation de la température puisque les électrons remplissent progressivement toute la bande interdite et détruisent ainsi l'effet de jonction p-n. La Figure 1.5 montre une jonction p-n à l'équilibre (a) et sous l'effet d'une polarisation extérieure (b et c).

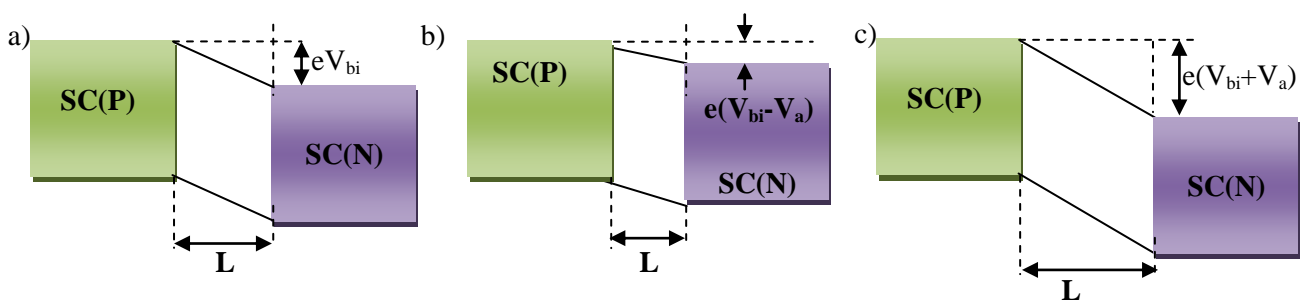


Figure 1-5 : Jonction p-n à l'équilibre (a), sous polarisation direct (b) ou inverse (c)

Sous polarisation directe, la barrière de potentiel et la zone de déplétion de charges diminuent. Sous polarisation inverse, les effets sont opposés. Une polarisation inverse supporte le champ interne alors qu'une polarisation directe s'y oppose. Les porteurs minoritaires descendant la

barrière d'énergie (courant de dérive), créent le champ électrique qui s'oppose au champ interne et réduisent le potentiel V_i . Pour ce type de diode, une polarisation directe appliquée tend à diminuer V_i , et la tension maximale en circuit ouvert V_{co} extraite de la diode devient inférieure ou égale à V_i . La barrière de potentiel est liée au matériau selon :

$$eV_i = W_{sc-p} - W_{sc-n} \quad (1.10)$$

La tension de circuit ouvert V_{co} peut être associée à la différence de potentiel interne de la jonction sous éclairage et dans le noir. On appelle diode à jonction p-n, tout dispositif comprenant deux semi-conducteurs en contact, pris en sandwich entre deux électrodes métalliques en un contact ohmique avec le semi-conducteur.

1.3. Les semi-conducteurs organiques

1.3.1. Principe et quelques applications

Depuis les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa au milieu des années 70, les systèmes conjugués ont fait l'objet de recherches intensives. Ces auteurs ont montré qu'il était possible d'accroître la conductivité électrique d'un polymère, en l'occurrence de polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^3 S.cm⁻¹) par dopage. D'autres systèmes conjugués ont été étudiés comme les poly-paraphénylènes (PPP), les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT) et les polyphénylènes vinylènes (PPV). Parmi les applications des systèmes conjugués on compte les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ et les diodes photovoltaïques.

Les premières études sur l'électroluminescence organique ont débuté dans les années 60 avec un regain d'intérêt en 1987 lorsque Tang et Van Slyke [24] obtiennent une émission intense de lumière sous faible tension dans une diode bicouche (couche d'injection de trous et couche d'émission) réalisée par évaporation de petites molécules : Alq3 et diamine. Quelques années plus tard, la démonstration des propriétés électroluminescentes du PPV par Friend [25] a été un tournant important de la recherche sur les systèmes conjugués linéaires.

Le schéma de fonctionnement d'une diode électroluminescente est présenté sur la Figure 1.6. L'injection des trous et d'électron se fait par deux électrodes distinctes (1 et 2), le transport des charges (3) et la recombinaison pour donner des excitons (3). La désexcitation radiative des excitons permet l'émission de photons (4) [23, 26].

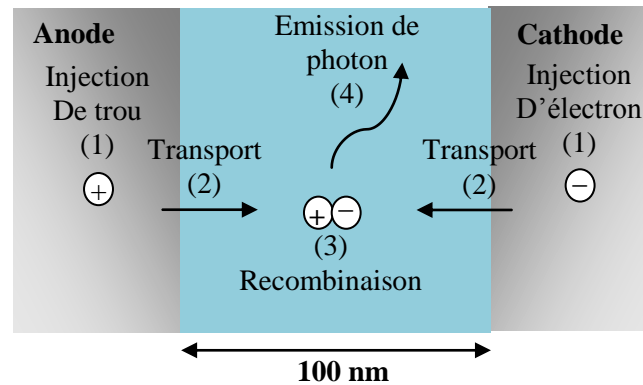


Figure 1-6 : Schéma de la structure d'une diode électroluminescente et les différentes étapes de son fonctionnement

Une autre application des systèmes conjugués concerne les transistors à effet de champ. Sous mode de fonctionnement est illustré sur la Figure 1-7 et comporte trois étapes. Dépôt d'un isolant sur un substrat conducteur (par exemple PMMA sur ITO, ou croissance d'une couche d'oxyde SiO_2 sur du silicium dopé n) donnera le contact de grille. Ensuite, le semi-conducteur organique est déposé par évaporation sous vide, spin coating ou électrochimie. La dernière étape consiste à évaporer une couche d'or.

L'application d'une tension V_{gs} entre la source et la grille provoque la création d'un canal conducteur, suite à l'accumulation de porteurs majoritaires à l'interface SC/isolant. Le courant de drain I_{ds} modulé par la tension de grille, augmente linéairement et se sature lorsque V_{ds} atteint V_{gs} .

Une telle réalisation à base de systèmes conjugués (poly-thiophène) a été rapportée en 1987 par Tsumura [27,28]. Depuis, les performances des FET organiques n'ont pas cessé de croître approchant celles du silicium amorphe. Les résultats obtenus parallèlement par Garnier et Katz ont montré des mobilités de l'ordre de $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [29].

La morphologie très ordonnée du pentacène presque un monocristal à susciter un grand nombre de travaux qui ont donné des mobilités de $1.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ont été mesurées [1,17, 30].

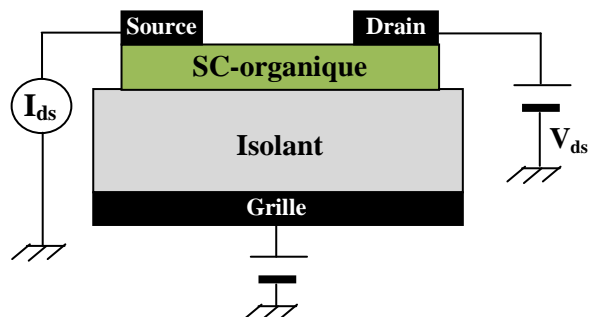


Figure 1-7 : Schéma de principe d'un transistor à effet de champ de type Top contact

1.3.2. Polymères semi-conducteurs

Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques conjugués mis en évidence sur le polyacétylène par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [15] provient de l'alternance des liaisons covalentes simples et doubles de carbone. Les liaisons simples C-C sont formées par recouvrement des orbitales atomiques 2p ($2p_x$ et $2p_y$) hybridées sp^2 avec l'orbitale 2s. Chacune des orbitales sp^2 des atomes de C voisins forment par recouvrement une liaison covalente σ qui stabilise la molécule. Les orbitales atomiques $2p_z$ des deux atomes voisins se recouvrent latéralement pour donner lieu à une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire anti-liante π^* de plus haute énergie, créant ainsi une liaison π comme indiqué sur la figure 1.8.

Lorsque la molécule présente une alternance de simples (σ) et de doubles liaisons (σ et π), les électrons π ne peuvent être attribués à un atome particulier car ils sont délocalisés donnant lieu au phénomène dit de conjugaison.

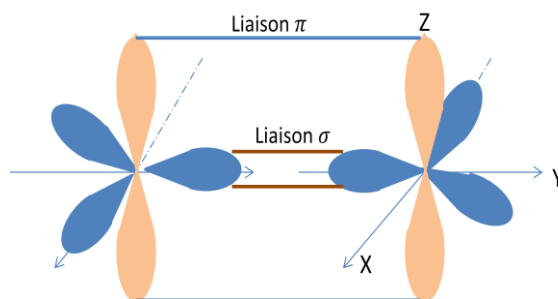


Figure 1-8 : Structure moléculaire du polyacétylène

La structure électronique des matériaux organiques présente le même principe de celle des matériaux inorganiques. Les bandes de transport correspondent aux orbitales moléculaires liantes et anti-liantes associées respectivement à l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et à l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO). Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, le niveau HOMO peut être assimilé à la bande de valence et LUMO à la bande de conduction. La différence en énergie entre les niveaux HOMO et LUMO correspond à la bande interdite ou gap. L'énergie de gap E_g doit être franchie par un électron par absorption de lumière. Le gap varie entre 1 à 3eV, dépendent principalement de la longueur de conjugaison. Toute perturbation le long de la chaîne polymère entraîne un changement des niveaux HOMO et LUMO. La figure 1.9 montre l'évolution des orbitales moléculaires, issue de l'addition de deux orbitales atomiques. L'interaction de N atomes crée 2N niveaux d'énergie liants et anti-liants peu espacés entre eux. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont très proches les unes des autres et forment une bande d'énergie continue. Les niveaux électroniques HOMO et LUMO renseignent sur le potentiel d'ionisation (PI) (i-e., différence entre niveau du vide et HOMO) et l'affinité électronique (χ) (i-e., différence entre niveau du vide et LUMO).

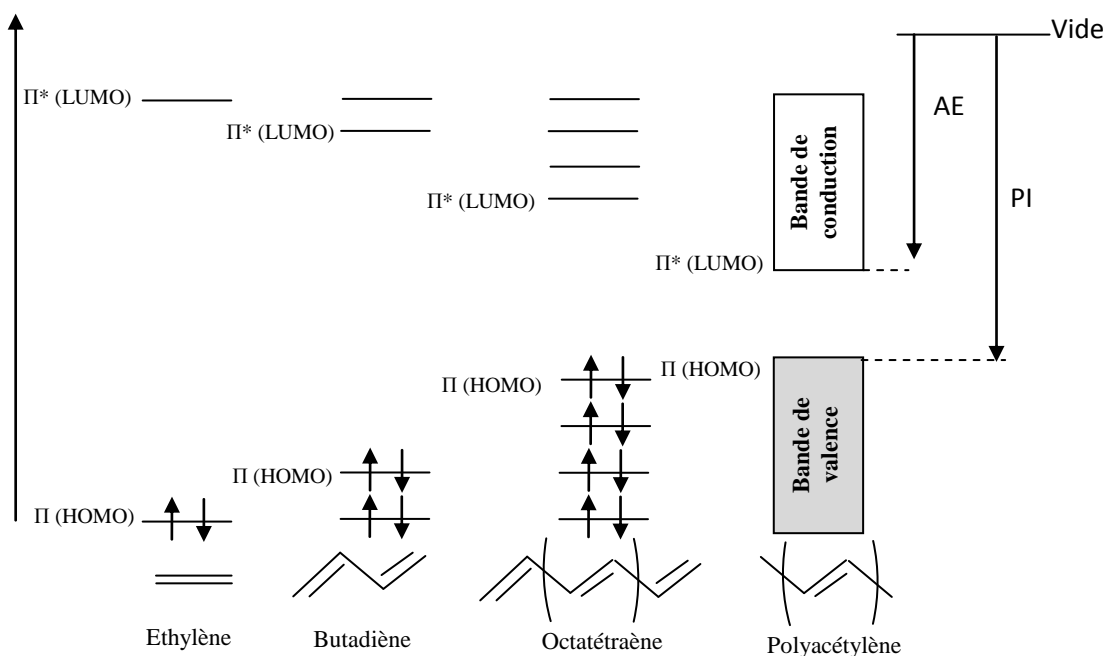


Figure 1-9 : diagramme des orbitales moléculaires en fonction de nombre des unités monomères [46]

La structure de bande est caractérisée surtout par les niveaux électroniques HOMO et LUMO de la molécule qui constitue l'orbitale moléculaire liante π et anti-liante π^* , respectivement. A l'état fondamental, la bande HOMO est occupée par les électrons qui demeurent sur l'orbitale liante. Alors que, l'orbitale anti-liante de la molécule (LUMO) reste vacante. A mesure que le nombre de monomères augmente, l'écart entre les niveaux HOMO et LUMO diminue. L'éthylène comprend seulement deux électrons et les niveaux HOMO et LUMO sont très éloignés. Pour le butadiène (couplage entre deux unités d'éthylène), on aura deux nouvelles paires de niveaux d'énergie autant dans HOMO (π) que dans LUMO (π^*) (4 électrons au lieu de 2). C'est la levée dégénérescence, conduit à la réduction de la différence entre les niveaux HOMO et LUMO. Le même processus se répète lorsqu'on considère l'octatétraène. A partir d'un certain nombre d'unités d'éthylène, les orbitales fusionnent en bandes continues et la distance entre les orbitales HOMO et LUMO devient de plus en plus étroite. Ainsi, la structure de bande des polymères conjugués ressemble à celle des semi-conducteurs inorganiques. Le niveau π (HOMO) forme la bande de valence et le niveau π^* (LUMO) forme la bande de conduction.

En augmentant le nombre de motif de monomères, la chaîne conjuguée s'allonge. Le nombre de niveau d'énergie augmente avec la densité d'états. L'énergie de LUMO diminue et celle de l'HOMO augmente faisant que la différence entre les deux niveaux électroniques (gap) diminue [33].

I.3.3. Porteurs de charges dans les polymères conducteurs

Lorsqu'une double liaison se brise (rupture d'une liaison π) deux radicaux dits soliton et anti-soliton se forment et s'éloignent l'un de l'autre pour donner deux solitons indépendants. Un exemple classique de polymères conjugué est le polyacétylène qui est caractérisé par un état fondamental doublement dégénéré. Les étapes de création des solitons sont montrées sur la figure 1-10. Après le dopage p du polyacétylène, le retrait de deux électrons successifs entraîne la création de deux radicaux cations. Leur couplage forme des quasi-particules ou solitons. Ce sont en fait des défauts qui séparent la chaîne polymère en deux parties (A et B) de caractère inverse dans l'alternance des simples et doubles liaisons. Cette quasi-particule n'a pas une extension finie dans l'espace et est délocalisés le long de la chaîne conjuguée [34]. Il existe deux types de solitons: un soliton chargé (positif ou négatif) dont le spin est nul et un autre neutre de spin 1/2. Un dosage élevé donne lieu à une bande de solitons qui assure le transport électronique.

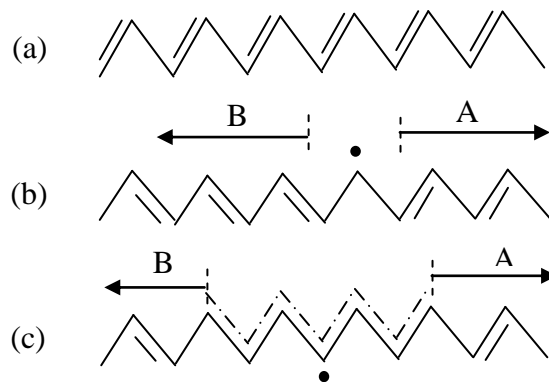


Figure 1-10 : Le polyacétylène : (a) Trans-polyacétylène non dopé; (b) formation d'un soliton suite à la présence de deux domaines d'alternances différentes (types A et B) ; (c) Limite du domaine d'extension du soliton

La plupart des polymères conducteurs possèdent un état fondamental non dégénéré. L'extraction d'un électron du sommet de la bande de valence génère un défaut électronique appelé polaron qui est un radical positif ou négatif de spin demi entier. Le polaron se délocalise sur quelques monomères seulement, ce qui induit une déformation locale de la chaîne. Si un deuxième dopage se produit, l'extraction d'un deuxième électron de la chaîne donne lieu soit à un bipolaron (plus favorable) soit à un deuxième polaron. Le bipolaron majoritairement formé possède une double charge mais pas de spin. Ces porteurs de charges ou quasi-particules sont montrés dans la figure 1-11. Ils sont responsables de la conduction électrique des polymères.

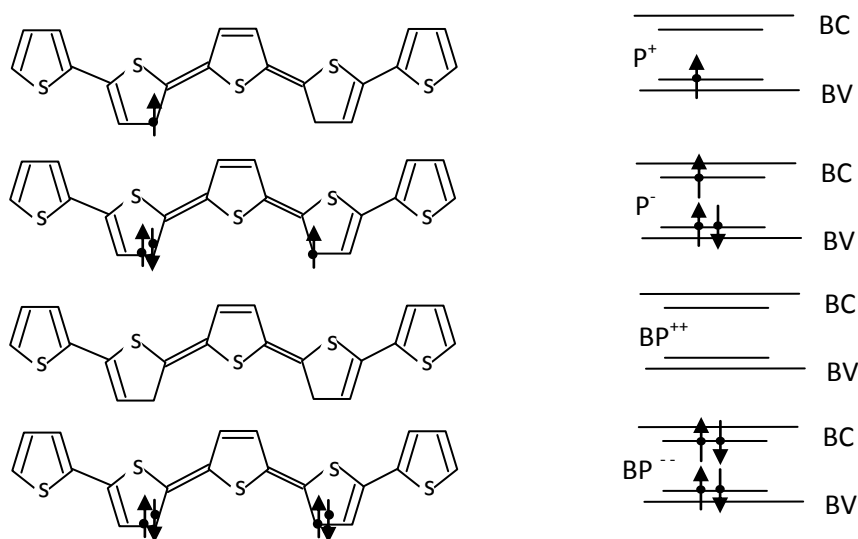


Figure 1-11 : Représentation schématique des quasi particules : polarons et bipolarons du poly(thiophène)

I.3.4. Exemples de semi-conducteurs organiques

Il ya deux familles de matériaux selon la masse moléculaire : les semi-conducteurs moléculaires et les polymères. Ils ont en commun la chaîne carbonée π conjuguée. Des exemples sont donnés par la Figure 1.12.

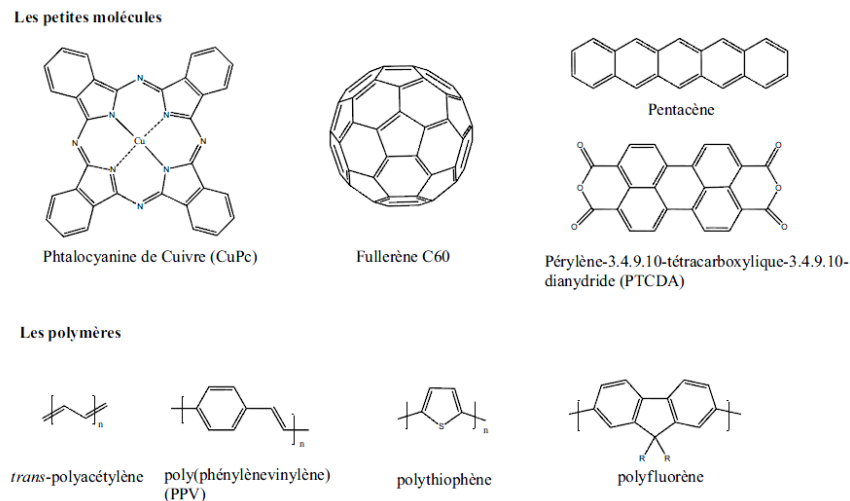


Figure 1-12 : Exemples de semi-conducteurs organiques [35]

Un semi-conducteur moléculaire a une masse moléculaire inférieure à 1000g/mol et peut être déposé sur un substrat par évaporation sous vide. Ces molécules ont l'avantage de pouvoir s'organiser facilement avec un impact favorable sur les propriétés de transport de charges. Le pentacène par exemple, est connu pour sa grande mobilité des trous ($1,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [36].

Un polymère a typiquement une masse moléculaire supérieure à 5000 g/mol. L'indice de polydispersité (I_p) décrit la dispersion en masse des chaînes. La cohésion des chaînes se fait principalement par des interactions de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. La faible densité du polymère induit une constante diélectrique relativement faible ($\epsilon_r = 3-4$ pour les polymères contre $\epsilon_r = 11,8$ pour le silicium). Ce qui joue un rôle essentiel dans l'application des cellules photovoltaïques organiques.

I.3.5. Propriétés électroniques, d'absorption et de transport

I.3.5.1. Propriétés électroniques

Les matériaux semi-conducteurs organiques sont soit à caractère donneur d'électrons soit à caractère accepteur d'électrons. Ce caractère est défini selon le positionnement des niveaux HOMO et LUMO. Le matériau donneur d'électrons est celui qui possède le plus faible potentiel d'ionisation (différence entre niveau HOMO et niveau du vide). Alors que l'accepteur est celui qui présente la plus forte affinité électronique (différence entre niveau LUMO et niveau du vide) (voir figure 1-13).

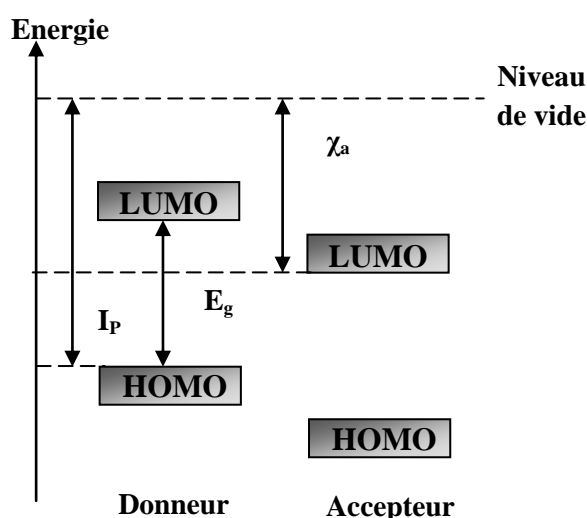


Figure 1-13 : Semi-conducteurs donneurs ou accepteurs d'électrons.

I.3.5.2. Propriétés d'absorption

La largeur de la bande interdite a une influence directe sur les propriétés d'absorption des semi-conducteurs. Une énergie comprise entre 1 et 3eV est proche de l'énergie des photons dans le visible. Un semi-conducteur ayant $E_g = 2\text{eV}$ absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 620nm et présente une coloration rouge orangé. On peut écrire

$$E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm}) \quad (1.11)$$

Les polymères conjugués ont l'avantage de posséder un grand coefficient d'extinction ($\sim 10^5\text{cm}^{-1}$) dû à la probabilité de transition élevée permise par le chevauchement des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO). Ceci permet de travailler dans le contexte des cellules photovoltaïques avec des épaisseurs de la couche active (de l'ordre de 100 de nm) plus faibles que dans le cas du silicium (coefficient d'extinction $< 10^4\text{cm}^{-1}$).

I.3.5.3. Transport de charges

Le transport de charges dans les matériaux semi-conducteurs organiques se fait principalement selon un mécanisme par sauts successifs ou « hopping » entre états localisés. Le modèle de transport caractéristique des semi-conducteurs inorganiques et des métaux est très rarement observé dans les semi-conducteurs organiques à cause des défauts de conjugaison et du couplage électron-photon. On distingue dans les polymères le transport intrachaine et le transport interchaîne.

Le transport intrachaine

Ce mode se fait le long de la chaîne du fait de l'existence de défauts structuraux (torsions, ruptures de doubles liaisons, repliement de la chaîne, etc.), mais est insuffisant pour permettre le déplacement des charges sur des distances macroscopiques.

Le transport interchaîne

Ce mode permet aux charges de passer d'une chaîne à l'autre et est lié au couplage entre orbitales π de deux chaînes voisines. Il dépend étroitement de l'organisation des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres [36]. La mobilité des charges qui décrit leur transport est une propriété particulière définie selon l'équation

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1.12)$$

v est la vitesse de dérive du porteur de charge sous un champ électrique appliqué E . Les mobilités de charges dans les polymères sont très inférieures à celles du silicium ($1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et sont généralement plus faibles que celles des semi-conducteurs moléculaires ($\sim 1 - 15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [37].

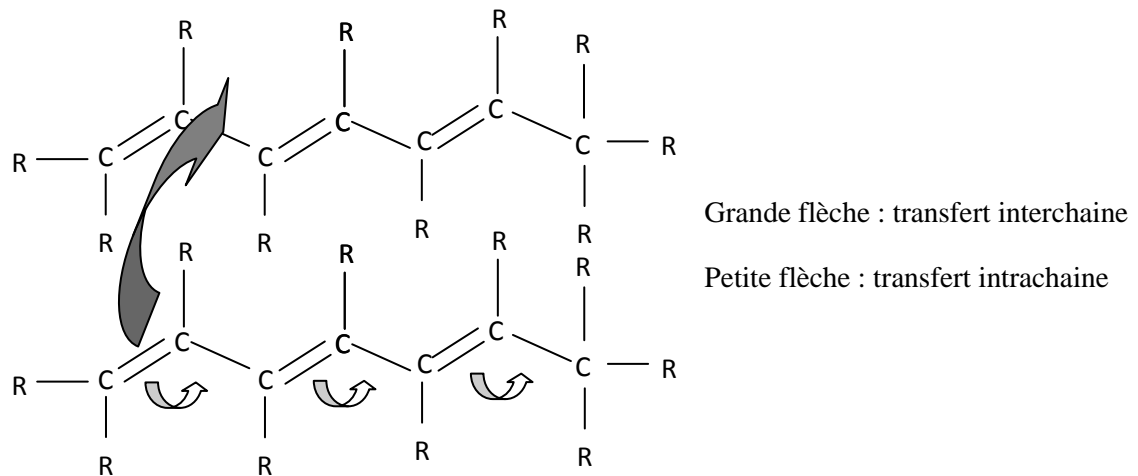


Figure 1-14 : Mécanismes de transfert intra/interchaîne suivant la conformation d'une macromolécule isolée. Cas du polyacétylène [38].

I.4. Cellules photovoltaïques à base de polymères

I.4.1. Etapes de la conversion photovoltaïque

Un dispositif de conversion photovoltaïque est composé de deux matériaux de conceptions différentes, un donneur d'électrons (riche en électron) et l'autre accepteur d'électrons (riche en trous). Cette couche active est mise en sandwich entre deux électrodes (anode et cathode). Le processus de fonctionnement de ce dispositif de conversion photovoltaïque comprend différentes étapes schématisées dans la figure 1-15.

1.4.1.1. Absorption de la lumière et photo-excitation

Les photons de la lumière incidente sont absorbés par le matériau donneur photosensible. Il est excité, engendrant le passage d'un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO. Ce processus d'absorption dépend principalement de l'énergie du gap et il est important pour le matériau utilisé d'absorber le maximum de photons dans le spectre solaire.

Dans les cellules solaires classiques, les porteurs de charges libres sont créés directement. Par contre, dans le cas des systèmes organiques, il existe un processus additionnel pour la génération des porteurs libres. C'est le processus de formation des excitons, qui sont des paires électron-trou, liées par des interactions électrostatiques. Les excitons sont électriquement neutres et ont une énergie de liaison allant de 0.1 à 1,5 eV [39]. Le nombre

d'excitons est directement lié aux nombres de photons absorbés [40]. Un photon incident d'une énergie donnée, produit un exciton de la même énergie [41]. Les semiconducteurs organiques ont un coefficient d'absorption acceptable élevé. De plus, le taux de génération d'exciton peut être maximisé, en augmentant le chevauchement du profil d'absorption et le spectre solaire AM 1.5. Pour cela, les recherches se sont focalisées sur le développement des polymères à faible gap pour étendre la réponse spectrale des dispositifs de conversion photovoltaïque organique [42].

1.4.1.2. Diffusion d'exciton

Après la formation de l'exciton, l'étape suivante est la délocalisation de cette paire électron-trou du matériau donneur vers l'interface D/A et cela pour favoriser le processus de dissociation via le mécanisme de transfert d'électron. Donc les excitons diffusent durant une courte durée de vie qui est de l'ordre de femto-seconde avec une longueur de diffusion généralement de l'ordre de 10 à 20nm [43]. Ce qui nous informe que la gamme sur laquelle la dissociation doit avoir lieu est très limitée dans les matériaux organiques [44]. Cette longueur doit être prise en considération dans le design de l'architecture de la couche active. Si l'exciton est formé loin de l'interface D/A, il est perdu car il va se relaxer à l'état fondamental et il se recombine par la suite en émettant un photon ou décomposition par thermalisation donc une recombinaison non radiative [45].

1.4.1.3. Dissociation d'exciton

L'énergie de liaison d'exciton est de l'ordre de 0.25eV -1eV [46] et est l'énergie minimum nécessaire pour dissocier l'exciton en charges libres. Le champ électrique interne est insuffisant pour la dissociation des excitons dans les conditions de fonctionnement normales. Cependant, la différence de potentiel chimique des deux semiconducteurs organiques de la couche active est utilisée dans la dissociation d'exciton [47]. A cette interface, l'électron est transféré du matériau donneur vers l'accepteur à condition que l'offset du LUMO et/ou offset HOMO est favorable [48]. Alors que, le trou reste dans la région conductrice de trou, séparant ainsi structurellement l'électron et le trou (charges libres).

Les impuretés peuvent également produire la dissociation, mais ce processus génère souvent des charges piégées au lieu des charges libres donc il affecte sur l'efficacité du dispositif [49]. Il faut noter que l'hétérointerface est la région principale pour la dissociation dans la couche active et ce processus de séparation des charges à l'interface est considéré comme le seul mécanisme de production de charges à partir de la lumière.

L'efficacité du processus de dissociation d'exciton est fonction de la région hétérointerface et la capacité de l'exciton de diffuser à cette interface. Pour augmenter cette efficacité, une interface large est l'une des solutions. Ceci est satisfait grâce à l'utilisation des morphologies de type hétérojonction en bulk.

Une fois que l'exciton est dissocié, l'électron et le trou éprouvent toujours une attraction Coulombienne significative, et même si sont structurellement séparés, ils restent dans un état lié avec une durée de vie limitée [50] et ceci, jusqu'à ce que la distance de séparation d'électron-trou dépasse le rayon de capture de Coulomb, qui est le rayon auquel l'attraction Coulombienne égale à l'énergie thermique $K_B T$ [44].

1.4.1.4. Transport et collection de charges

Après la dissociation d'excitons, les charges libres doivent être transporté vers les électrodes correspondantes sans être piégées. C'est-à-dire le trou est transporté à travers le matériau donneur pour arriver à la cathode, tandis que l'électron est transporté à travers le matériau accepteur pour arriver à l'anode. Pour éviter la recombinaison par piégeage des porteurs de charges, il est nécessaire de créer des chemins de percolation pour chaque type de porteurs de charge aux électrodes. De plus, pour que les porteurs de charges libres (électron et trou) puissent être extraits de la couche active, une force d'entraînement est nécessaire. Dans le cas des cellules solaires à double couche, le gradient de concentration de charge peut fournir la force d'entraînement pour le transport des charges vers les électrodes. Cependant, ce n'est pas le cas des cellules à hétérojonction en bulk, où les contacts asymétriques (la fonction de travail élevée du métal pour l'électrode de collection du trou et fonction de travail faible du métal pour l'électrode de collection d'électron) assurent le transport directionnel de charges par l'induction du champ électrique interne. [51]

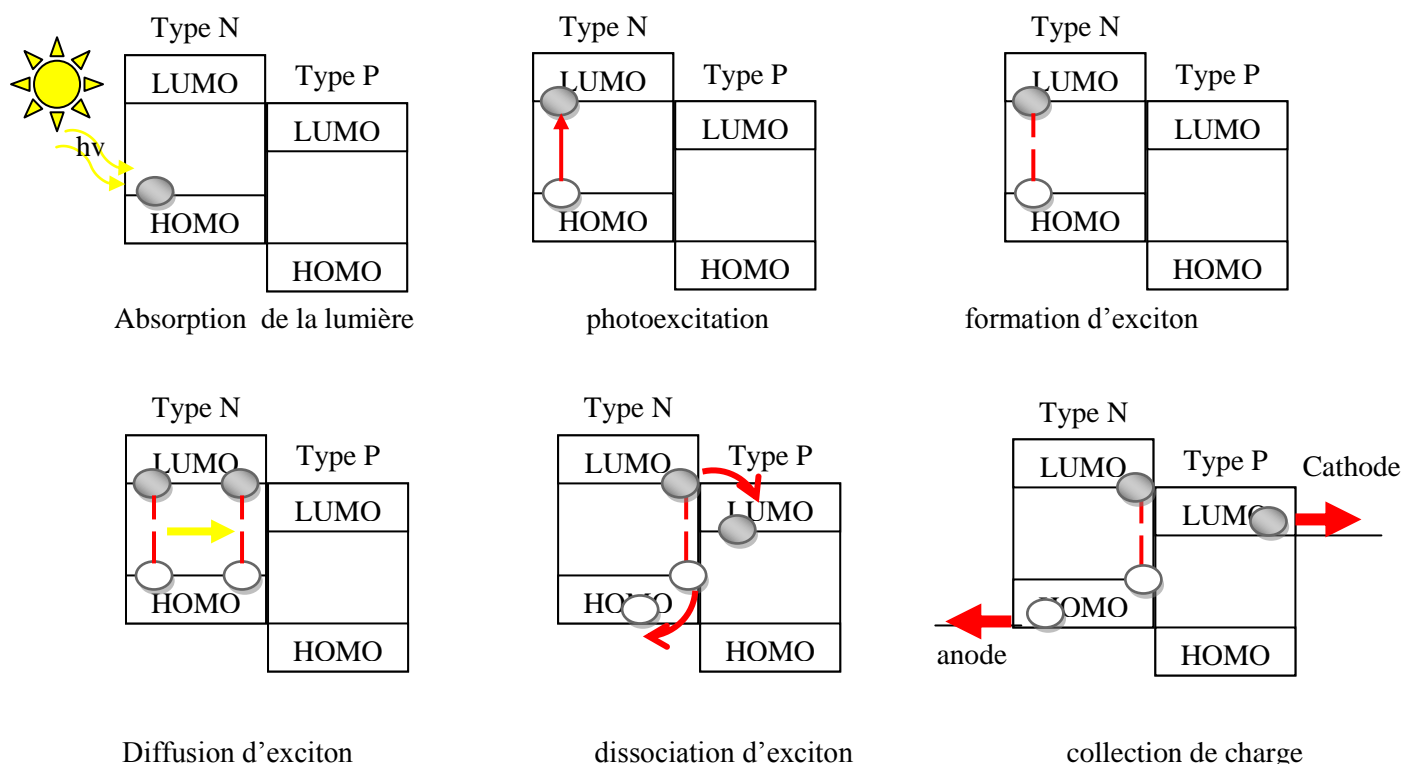


Figure 1-15 : différentes étapes du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïque organique

I.4.2. Nature de l'interface donneur/accepteur d'électrons

En 1986, Tang atteint pour la première fois un rendement de conversion de l'ordre de 1% en utilisant une structure en bicouche (figure 16) composée de phtalocyanine de cuivre et d'un dérivé du pérylène. Ces travaux introduisent le concept d'hétérojonction D/A entre un matériau donneur d'électrons (D) et un matériau accepteur d'électrons (A). Une telle hétérojonction permet d'augmenter considérablement le taux de dissociation des excitons grâce notamment au mécanisme de transfert de charge à l'interface D/A décrit précédemment.

Cependant les cellules en bicouches sont généralement limitées par la faible longueur de diffusion (L_{diff}) des excitons. Celle-ci peut varier entre 3 et 30nm en fonction du désordre de la couche SCO [52]. Cela a pour conséquence que seuls les excitons créés à quelques nanomètres de l'interface D/A peuvent atteindre cette dernière pour y être dissociés, limitant ainsi considérablement le rendement de conversion. Toutefois dans le cas des semi-conducteurs moléculaire (L_{diff} est environ 30nm), l'optimisation de l'épaisseur des couches actives et le recours à des structures Tandem peuvent conduire à des rendements plus élevés.

Ainsi Héliatek a présenté, début 2010, une cellule tandem constituée de bicouches de petites molécules parfaitement organisées atteignant les 7,7% de rendement [53].

Une autre approche consiste à utiliser une distribution en volume des deux matériaux respectivement D et A. Une telle interface, également appelée hétérojonction à réseaux interpénétrés, est distribuée sur l'ensemble du volume de la couche active et présente par conséquent une surface nettement plus grande que l'hétérojonction plane. La zone de dissociation des excitons est ainsi nettement élargie, augmentant d'autant le rendement de conversion. En contrepartie, les molécules se retrouvent généralement moins bien organisées au sein d'un domaine (D/A) ce qui peut diminuer l'efficacité du transport et de la collecte des charges.

A l'heure actuelle, la majorité des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère sont constituées de ce type d'hétérojonction.

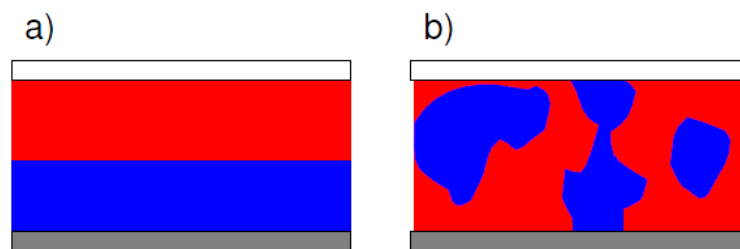


Figure 1-16 : Structure de couche active D/A a) bicouche, b) réseaux interpénétrés (hétérojonction).

I.4.3. Caractéristiques électriques

Afin d'extraire les performances électriques d'une cellule photovoltaïque, on mesure l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule (caractéristique J-V) sous obscurité et sous illumination. Les caractéristiques J-V types d'une cellule photovoltaïque sont reportées sur la figure 1.17 [39].

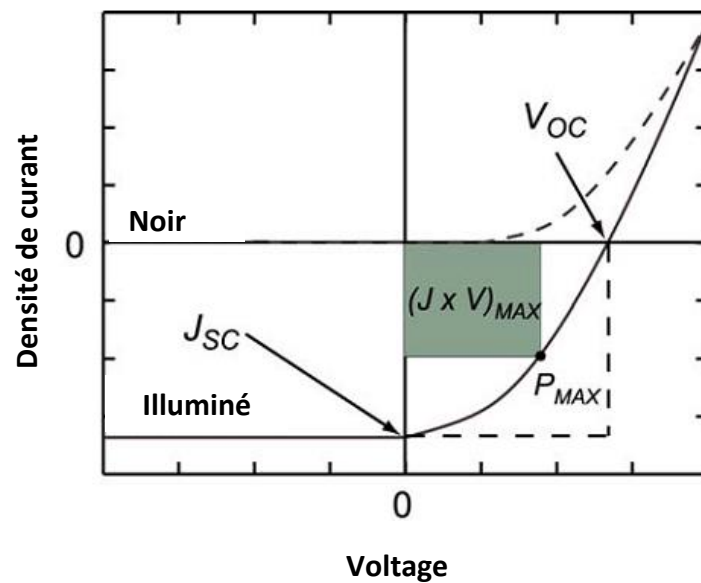


Figure 1-17 : Courbe caractéristique courant-tension $J(V)$ pour une cellule photovoltaïque en noir (dashed line) et sous illumination (ligne pleine) [35]

Sous obscurité la cellule se comporte comme une diode avec un courant très faible pour des tensions négatives et une intensité qui augmente rapidement pour des tensions positives au de la d'une valeur seuil. Sous illumination, un courant opposé au courant d'obscurité est généré et décale la courbe vers les courants négatifs. La puissance électrique délivrée par le dispositif est maximum au point de fonctionnement pour lequel le produit $J.V$ est le plus grand (surface en vert)

Plusieurs paramètres caractérisent la courbe $J(V)$

J_{sc} est la densité de courant de court circuit, il s'agit du courant correspondant à $V = 0$. En l'absence de courant photoélectrique, J_{sc} serait zéro.

L'autre paramètre important est la tension à circuit ouvert V_{co} correspondent à un courant nul $J = 0$. Ceci implique que le courant photoélectrique est compensé pour un courant diode circulant en direction inverse (de signe opposé). Il ya un point particulier sur la courbe $J(V)$, c'est celui qui correspond à la puissance maximale $P_{max}=J_{max}V_{max}$ représentée pour la zone hachurée de la figure 1.17.

Le rendement de conversion de puissance est noté η

$$\eta = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{sol}} \quad (1.13)$$

Où P_{sol} est la puissance du rayonnement solaire incident à l'endroit considéré pour la mesure de η .

Le rapport de la puissance maximale P_{max} et celle définie par le produit $J_{sc}V_{oc}$ a une importance particulière et est généralement noté FF (fill factor)

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.14)$$

Le rendement de puissance s'écrit :

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_{sol}} FF \quad (1.15)$$

C'est l'expression la plus souvent utilisée pour décrire le rendement de conversion.

I.4.3.1. Efficacité Quantique Externe : EQE

Pour une cellule basée sur la dissociation des excitons par transfert de charges à une interface D/A, le rendement quantique externe EQE (pour External Quantum Efficiency) est défini comme le rapport du nombre de porteurs de charges générés et du nombre de photons incidents. Le rendement d'IQE (pour Internal Quantum Efficiency) est, par définition, le rapport du rendement EQE et de l'efficacité d'absorption (η_A) c'est-à-dire le nombre de photons absorbés par la cellule.

Dès lors, on peut écrire le rendement EQE comme le produit des efficacités des étapes successives du processus. Nous avons décrit ces étapes dans le paragraphe précédent ainsi que sur la Figure 1-15.

On peut donc écrire :

$$EQE \equiv \eta_A \times IQE = \eta_A \times \eta_{Diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{CC} \quad (1.16)$$

Si on considère, comme expliqué plus haut, que η_{TC} (efficacité de transport de charges) et η_{CC} (efficacité de collecte de charges) sont égales à 100%, alors les étapes limitantes viennent de l'absorption menant à la génération des excitons et de la diffusion des excitons vers l'interface D/A. Ainsi EQE devient simplement l'équation :

$$EQE \approx \eta_A \times \eta_{Diff} \quad (1.17)$$

L'Efficacité Quantique Externe représente le rendement de la cellule soumise à un éclairage monochromatique de longueur d'onde λ .

En considérant le nombre d'électrons générés comme étant J/e et le nombre de photons incidents comme étant $\frac{Pi}{hc/\lambda}$, on obtient alors une définition numérique de l'EQE :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{SC} hc}{Pi.e \lambda} \quad (1.18)$$

Pi l'éclairement exprimé en W/cm^2 . Numériquement, l'EQE s'écrit :

$$EQE(\lambda) = \frac{1240.J_{SC}}{Pi.\lambda} \quad (1.19)$$

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

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)} \quad (1.20)$$

I.4.3.2. Circuit électrique équivalent

Revenons maintenant au cas d'une simple jonction p-n, il y a production de porteurs de charges libres après éclaircissement par le rayonnement solaire. Dans ce cas la densité du courant est J_L opposé au courant de la diode et ainsi l'équation de Shockley devient :

$$J = J_s \left(e^{qV/k_a T} - 1 \right) - J_{ph} \quad (1.21)$$

Le courant photoélectrique est dû au gradient de potentiel qui prend place au niveau de la jonction p-n. Il n'est pas dû à un gradient potentiel chimique. Ce point constitue une différence essentielle entre les cellules classique inorganiques. En supposant que le courant J est nul dans l'équation 6, on obtient la tension en circuit ouvert V_{oc} comme suit

$$V_{oc} = \frac{k_a T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_s} + 1 \right) \approx \frac{k_a T}{q} \ln \frac{J_L}{J_s} \quad (1.22)$$

Les coordonnées du point 0 où la puissance est maximale peuvent être obtenues en supposant que la dérivée de la puissance en ce point est nulle, c'est-à-dire

$$\left. \frac{d}{dV} (JV) \right|_{\substack{J=J_{max} \\ V=V_{max}}} = 0 \quad (1.23)$$

Avec
$$JV = J_s V \left(e^{qV/k_a T} - 1 \right) - J_L V \quad (1.24)$$

Une manipulation mathématique simple permet d'obtenir J_{max} et V_{max} comme suit

$$J_{max} = J_s \frac{q}{k_a T} V_m e^{qV_m/k_a T} \quad (1.25)$$

$$V_{max} = \frac{k_a T}{q} \ln \left(\frac{\frac{J_L}{J_s} + 1}{\frac{k_a T}{q} V_m + 1} \right) \quad (1.26)$$

La détermination de la densité de courant en court circuit J_{sc} est faite à partir de l'intégrale de l'énergie des photons incidents sur tout le spectre solaire. De tels calculs ont permis d'estimer le rendement maximum d'une jonction p-n à base de silicium ($E_g(\text{Si}) = 1,1\text{eV}$) à $\eta(\text{Si}) = 0,36$ alors que celui du germanium ($E_g(\text{Ge}) = 0,67\text{eV}$) est de $\eta=0,28$. La bande interdite idéale pour une jonction p-n correspond à $E_g = 1,4\text{eV}$. Ces considérations sont relatives à des cellules idéales, mais nous savons que des effets donnant lieu à des résistances en série et en parallèle existent à cause des pertes joule et des courants de fuites. Ces effets dépendent de la concentration d'impuretés dans le matériau semi-conducteur au niveau de la jonction p-n, ils dépendent aussi de l'épaisseur de la jonction, des propriétés intrinsèques du matériau et de la géométrie du dispositif cellulaire.

I.4.3.3. Résistances séries R_s et de shunt R_{sh}

Les schémas de la Figure I-18 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire PV idéale sous éclairement.

Une source de courant a été mise en parallèle à la jonction (diode). Cette source de courant génère le photo-courant J_{ph} sous illumination. R_c est la résistance de charge du circuit extérieur. On modélise sous éclairement le courant I du circuit extérieur comme étant la somme de J_d et de J_{ph} :

$$J = J_s \left(\exp \frac{qV}{nkT} - 1 \right) - J_{ph} \quad (1.27)$$

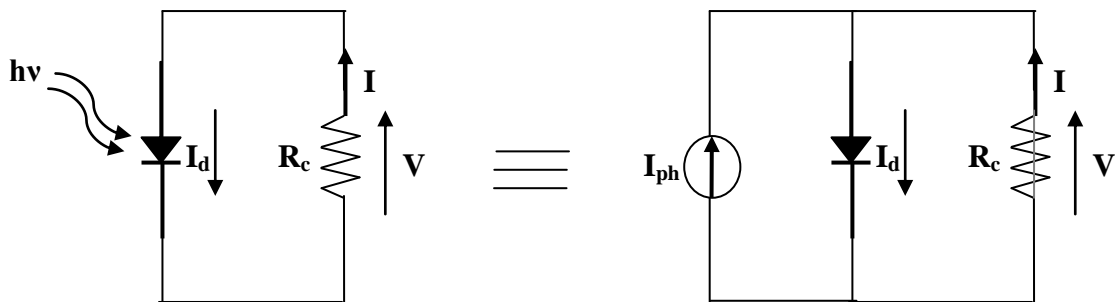


Figure 1-18 : Circuit équivalent d'une cellule solaire idéale sous éclairement

Pour passer aux cas des diodes réelles (Figure I-19), il faut modifier le schéma électrique en prenant en compte les pertes dues aux résistances série et shunt (R_s et R_{sh}) de la cellule. La loi des nœuds donne :

$$I + I_{ph} = I_d + I_{sh} \quad (1.28)$$

$$V = I \cdot R_s + I_{sh} \cdot R_{sh} \quad (1.29)$$

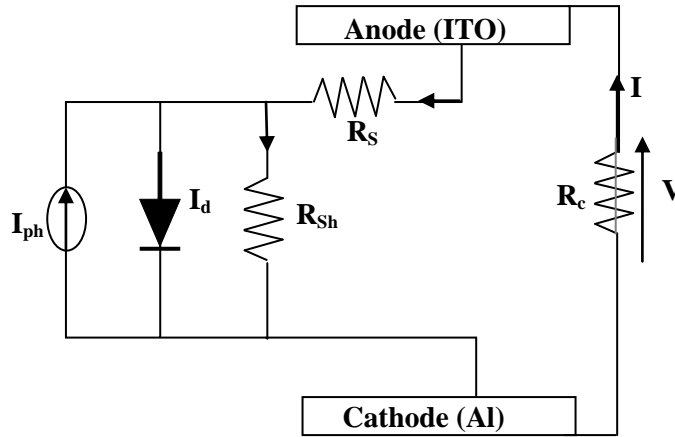


Figure 1-19 : Circuit électrique équivalent d'une cellule solaire réelle sous éclairement

L'équation déterminant le courant est alors pour une diode réelle:

$$J \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}} \right) - \frac{V}{R_{sh}} + J_{ph} = J_s \left(\exp\left(\frac{e}{nkT}(V - JR_s)\right) - 1 \right) \quad (1.30)$$

Ou encore :

$$J = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left[J_s \left(\exp\left(\frac{e}{nkT}(V - JR_s)\right) - 1 \right) - J_{ph} + \frac{V}{R_{sh}} \right] \quad (1.31)$$

La résistance série (idéalement $< 50 \Omega$) dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact SC-Métal. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique pour une tension V supérieure à V_{oc} , comme le montre la Figure 1.20.

La résistance shunt (idéalement $\sim M\Omega$) correspond à la présence de courant de fuite dans la diode. Une mesure de la résistance de shunt est la mesure de l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V=0$ V) comme sur la Figure 1.20.

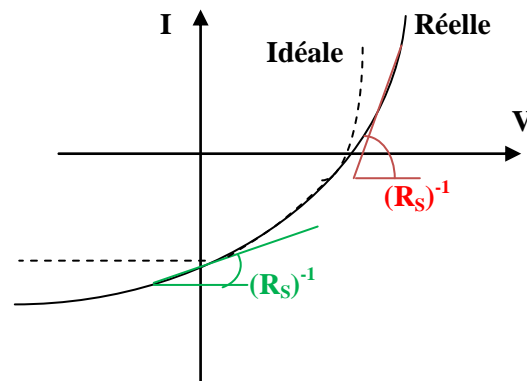


Figure 1-20 : Représentation des résistances série et shunt

I.4.3.4. Estimation de l'efficacité limite des cellules organiques

Après avoir mis en équation l'efficacité quantique externe, on peut de la même manière expliciter le rendement de conversion énergétique (η). Il est le produit de quatre contributions:

$$\eta_{global} = \eta_A \times \eta_{TC} \times FF \times \frac{eV_{max}}{hv} \quad (1.32)$$

η_{TC} : est l'efficacité de transfert de charges, elle dépend du champ interne. On peut attendre une valeur de 100% pour une zone de champ fort, par exemple pour la jonction active [35-37]. Dans une couche homogène, cela nécessite pour l'exciton d'avoir une longueur de diffusion proche de l'épaisseur de la couche, ce qui a déjà été vu pour des pigments [38].

η_A : est l'efficacité d'absorption du matériau. On peut supposer que $\eta_A = 50\%$, compte tenu des forts coefficients d'absorption ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sur une large gamme de longueur d'onde (de 100 à 200 nm).

FF : le facteur de forme, peut être pris proche de 1 (~ 0.8) si la résistance série est faible ($R_s < 50 \Omega$) et la résistance shunt grande ($R_{sh} < 25 \text{ k}\Omega$).

Le rapport d'énergie eV_{max}/hv entre l'énergie électrique extraite (0.5 eV) et l'énergie de photons absorbés (2eV) donne la valeur $1/4$.

On obtient ainsi un ordre de grandeur accessible pour le rendement de cellules solaires organiques : 10%. C'est le rendement nécessaire pour une application industrielle.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les principes physiques de base sur les cellules photovoltaïques inorganiques et organiques. En premier lieu, une étude bibliographique concernant les matériaux semiconducteurs inorganiques est abordée. Ceci a permis de

rappeler quelques notions importantes pour la conversion photovoltaïque tels que la jonction métal/semiconducteur et la jonction pn et leurs équations qui entrent dans le fonctionnement photovoltaïque.

Dans la seconde partie, nous avons décrit les semiconducteurs organiques et en particulier les polymères. Nous avons aussi vu leurs différentes propriétés photovoltaïques. Ensuite nous avons entamé les cellules solaires à base de polymères. Les diverses étapes de conversion photovoltaïque dans le matériau polymères ont été détaillé. Où nous avons montré l'étape supplémentaire existante dans ces dispositifs après le processus d'absorption qui est la formation des paires électron-trou (exciton) au lieu la création directe des charges libres.

Nous avons abordé également les différentes structures de la couche active. Ce qui a permis de conclure que les cellules solaires à base de polymère les plus performants sont de type d'hétérojonction.

Chapitre 2

Cellules photovoltaïques utilisant des copolymères en diblocs

2.1. Introduction

Ce chapitre comporte deux parties. La première passé en revue les propriétés des copolymères essentiellement diblocs en mettant l'accès sur la morphologie des systèmes en masse en solution ainsi que les aspects structuraux. La deuxième partie est accès sur les applications photovoltaïques.

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs blocs différents, liés entre eux par des liaisons covalentes. Depuis une trentaine d'années le développement des méthodes de synthèse ont permis d'élaborer une grande variété de copolymères à blocs. Les copolymères constitués de deux blocs sont les plus connus et les plus étudiés. La présence de deux blocs liés permet de combiner leurs propriétés différentes (hydrophile / hydrophobes, chargé / neutre, rigide / flexible, amorphe / cristallin). L'existence d'un certain degré d'incompatibilité thermodynamique entre les blocs fait que ces systèmes sont capables de s'auto-assembler en une grande variété de structures souvent nanométriques périodiques en masse ou en solution [54]. Un tel auto-assemblage donne lieu à une large gamme de morphologies et de phases ordonnées à l'échelle nanométrique et leur attribue une importance particulière dans les domaines de la recherche et des applications dans les technologies modernes [55-57]. En plus, des questions fondamentales suscitées par l'obtention d'architectures complexes à l'échelle nanométrique, leurs spécificités leur permis d'être utilisés dans de nombreuses applications industrielles comme les peintures, l'encapsulation, la vectorisation des médicaments et les nano-réacteurs. Pour un copolymère de type

donneur/accepteur d'électrons, les propriétés d'auto-assemblage sont particulièrement favorables pour contrôler la morphologie des couches actives des dispositifs photovoltaïques [58,10]. Notons que les copolymères peuvent être utilisés comme additifs ou comme éléments constitutifs principaux du matériau. Les méthodes de synthèse se développent de plus en plus en introduisant des étapes plus ou moins sophistiquées et des procédés plus ou moins complexes pour adapter les propriétés aux applications visées [59-61]. Ainsi, les techniques de polymérisation vivante et contrôlée permettent d'obtenir des copolymères à blocs ayant des propriétés moléculaires (masse, nombre de monomères, composition, architecture) contrôlées avec des assemblages de morphologies et de tailles souhaitées [62].

L'élaboration des structures auto-assemblées est faite en général d'abord en solubilisant les copolymères dans un solvant approprié selon la nature des blocs et la morphologie voulue [63]. Dans le cas d'un solvant sélectif, les structures ordonnées sont accessibles directement en faisant évaporer le solvant. En principe, il est possible d'obtenir à volonté des morphologies comme les sphères, cylindres ou lamelles en jouant sur la composition du copolymère et le taux de solvatation des blocs [64,65].

L'aspect essentiel dans la plupart des applications comprend le bon contrôle de la morphologie et des dimensions des auto-assemblages au niveau moléculaire et des propriétés en solution. Ces propriétés comprennent notamment la nature du motif répétitif, la taille relative du bloc, la masse moléculaire ainsi que les paramètres éventuels de la solution initiale. Parmi ces paramètres, on peut citer à titre d'exemple la composition du solvant, la concentration de polymère, le pH, la température et la présence d'additifs tel un surfactant, un autre polymère ou un sel.

Le phénomène de micro séparation de phases est souvent modélisé dans la littérature [66] et les prédictions théoriques sont testées par les mesures de diffusion de radiations aux petits angles (rayons X ou neutrons).

2.2. Copolymères à blocs en masse

Un copolymère à blocs est constitué de séquences de polymères de nature chimique différente reliés par une liaison covalente. Un choix judicieux de la méthode de synthèse permet de contrôler l'architecture et d'avoir un dibloc, tribloc ou multibloc à structure linéaire, en étoile

ou de type greffé. Des structures complexes sont possibles comme les étoiles à plusieurs branches [67,68] (Figure 2.1).

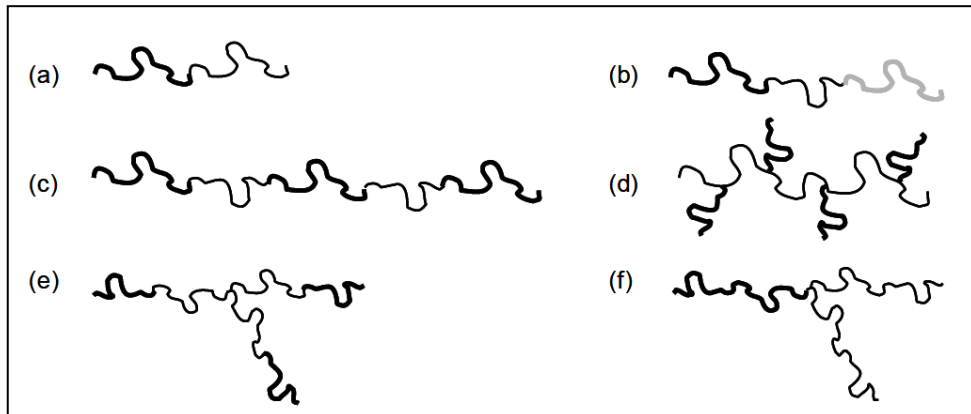


Figure 2-1 : Exemples de copolymères à blocs: dibloc AB (a) ; tribloc ABC (b); multibloc A_nB_m alterné (c); greffé (d); en étoile $(AB)_n$ (e) ou A_nB_m (f)

Les fondus de copolymères à diblocs peuvent subir une séparation de phase due à l'incompatibilité entre les blocs. La liaison covalente entre les deux blocs donne un caractère particulier à la séparation de phase qui se fait sur une échelle nanoscopique, d'où le nom de séparation microphase ou transition ordre désordre. Si les deux blocs sont flexibles, on peut avoir une multitude de morphologies par transition microphase et auto-assemblage.

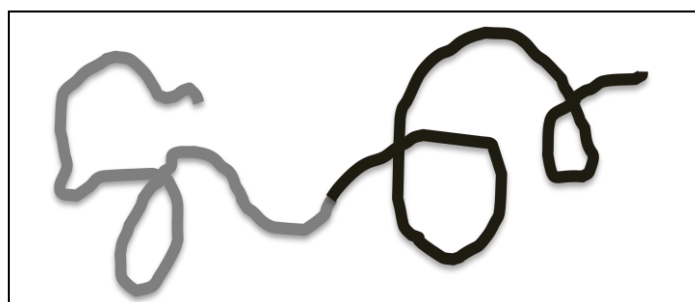


Figure 2-2 : Dibloc flexible AB.

Le type de morphologie est déterminé par des paramètres comme la composition, représentée par la fraction volumique ϕ_A du bloc A, le paramètre d'interaction entre les deux blocs A et B, χ_{AB} (inversement proportionnel à la température T) et le nombre de monomères N . Le produit $\chi_{AB}N$ détermine le pouvoir de séparation du système, il permet de distinguer trois régimes : (i) le domaine de faible ségrégation (très proche de la transition ordre-désordre: $N\chi_{AB} \leq 10$) (ii) le domaine de forte ségrégation pour $N\chi_{AB} > 100$ (iii) un domaine intermédiaire pour $10 < N\chi_{AB} < 100$. Différents modèles ont été développés pour caractériser chaque type de morphologie selon la valeur de ces paramètres.

Sur le plan théorique, Meier et al. [69] ont généralisé les travaux de Leary et Williams [70,71] et de Krigbaum [72] en considérant le cas des triblocs ABA et en déterminant les dimensions des microdomaines pour une structure lamellaire. Helfand et Wasserman [73] ont appliqué la théorie de champs moyen dite "self-consistent field theory" (SCFT) ou encore "mean field theory" en utilisant l'hypothèse d'une interface de taille négligeable entre les microdomaines. Cette hypothèse limite la validité de la théorie au régime de forte ségrégation où $\chi_{AB}N \gg 10,5$. En particulier, cette approche ne peut pas être utilisée pour décrire la transition ordre-désordre induite par la température. D'un autre côté, la théorie de Leibler [74] de type RPA s'applique plutôt au régime de faible ségrégation pour les faibles valeurs de χN proche de la transition ordre-désordre. Toujours en utilisant la théorie de champ moyen, Benoit et al. [75] ont développé le modèle RPA (Random Phase Approximation), proposé par de Gennes [76], pour déterminer le point critique de séparation microphase près de la transition ordre-désordre. Matsen et al. [77] ont examiné l'agencement des copolymères en films minces permettant d'unifier les régimes de forte et de faible ségrégation [78,79].

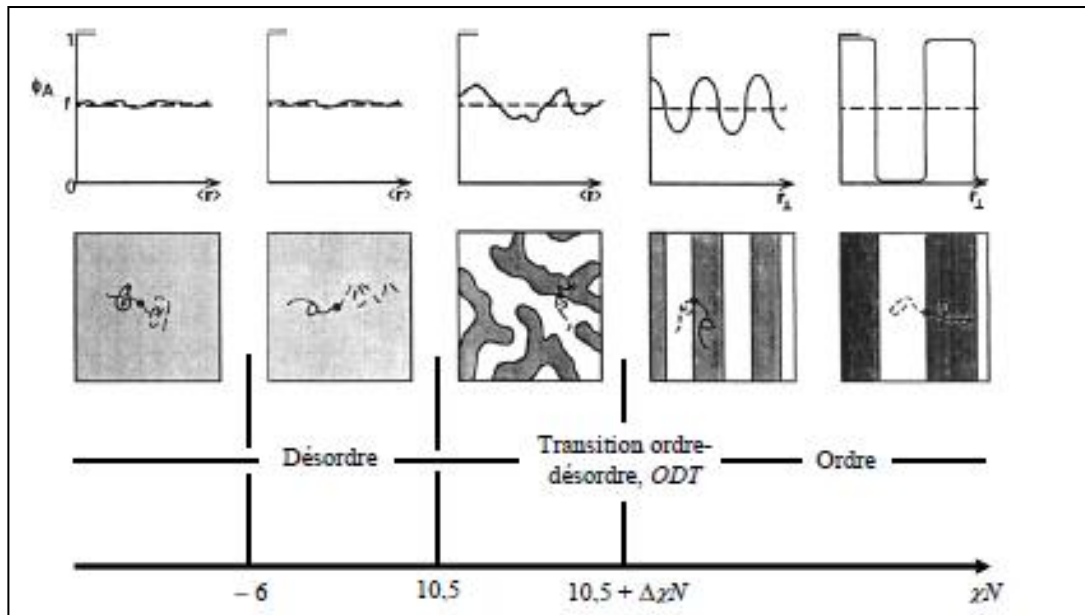


Figure 2-3 : Différents régimes dans l'organisation des blocs en fonction du degré de ségrégation pour un dibloc symétrique [80]; f est l'amplitude des fluctuations locales de composition

D'autres modèles ont été développés pour l'étude de l'auto-assemblage des copolymères. Les travaux de Binder sont basés sur les méthodes de dynamique moléculaire et de Monte Carlo [81,82] et donnent des résultats cohérents avec ceux des théories de champ moyen. Ces travaux ont permis de mettre au point le diagramme de phase de la figure 2.4 pour un dibloc symétrique, qui montre la variation de χN en fonction de la composition en espèce A notée f_A . Nous attirons l'attention du lecteur que dans les chapitres suivants de ce mémoire, la composition sera notée x et f représentera la fraction de charge du monomère.

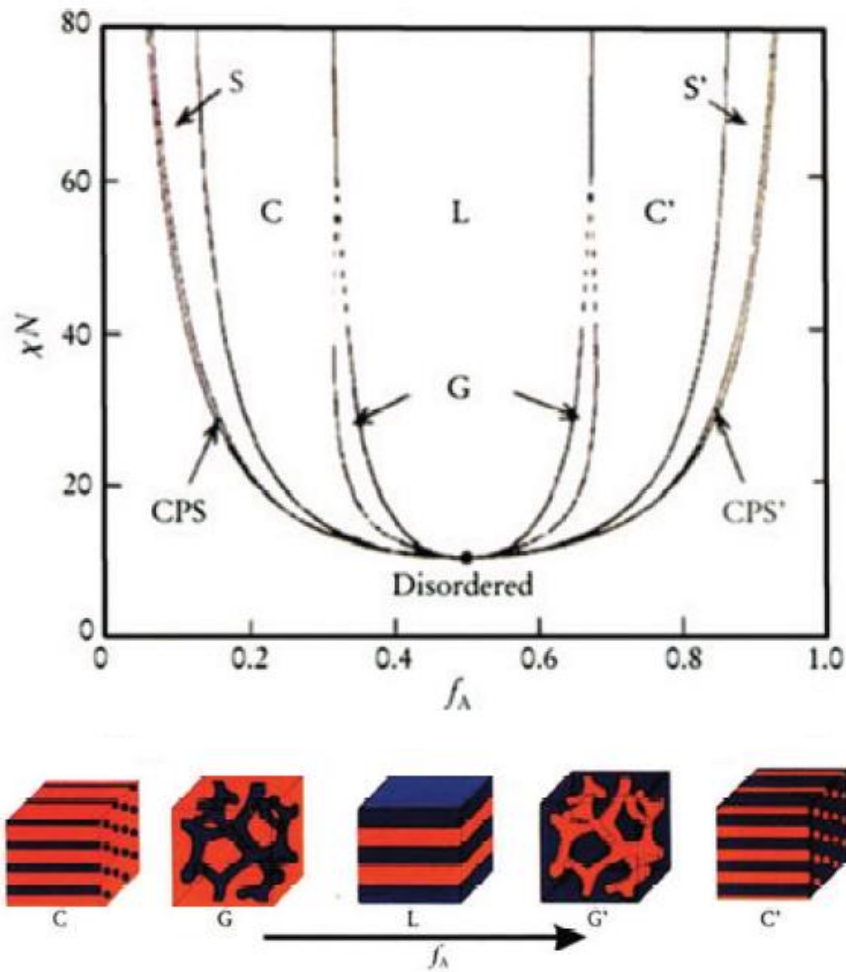


Figure 2-4 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc linéaire A-B en fonction de la fraction volumique du bloc A. Les morphologies obtenues à l'équilibre sont: S (sphérique cubique centré), G (gyroïde), L (lamellaire) C, (cylindrique hexagonale) [83].

On observe sur ce diagramme deux domaines séparés par la ligne de transition ordre-désordre. Le domaine désordonné est caractérisé par une seule phase homogène alors que le domaine ordonné montre des structures ordonnées correspondant à des morphologies à base de sphères, cylindres, lamelles et une phase cubique bicontinue appelée phase gyroïde.

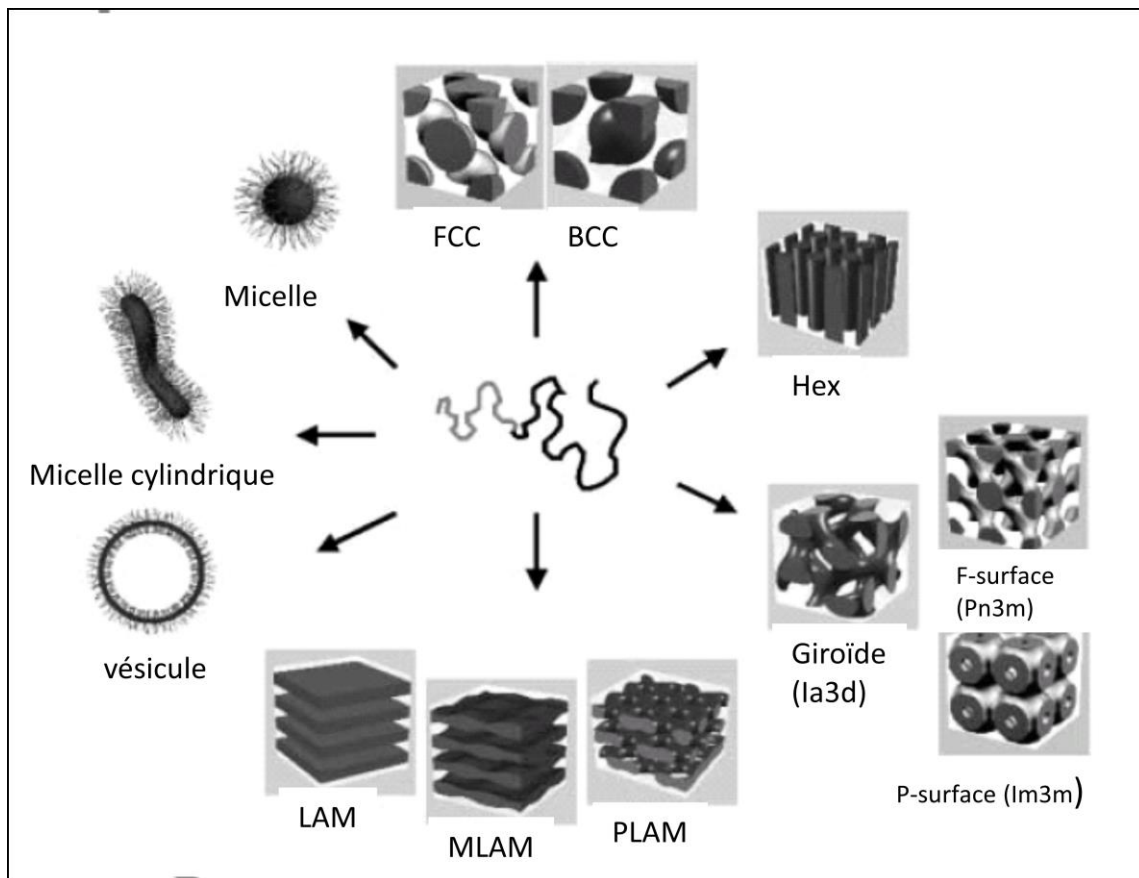


Figure 2-5 : Détails sur les morphologies obtenues pour un dibloc flexible de type AB [84].

Les mesures expérimentales réalisées sur des copolymères flexibles l'ont été surtout dans les conditions de forte ségrégation où les lignes de séparation des phases sont verticales. Les morphologies provenant de la microséparation de phases, peuvent changer d'une structure sphérique à cylindrique ou lamellaire en faisant varier la composition du copolymère (figure 2-4). Proche de la transition ordre-désordre dans les conditions de faible ségrégation, les lignes entre les phases présentent une courbure de plus en plus forte au voisinage de la transition. Notons que la figure 2-5 montre en plus des structures représentées sur le diagramme de phase précédent d'autres structures qui peuvent apparaître en présence de solvant comme celles des micelles, micelles cylindriques ou vésicules.

Il est intéressant de noter qu'il a été possible de vérifier expérimentalement l'existence des différents domaines suggérés par la théorie. Bates et al. [85] ont étudié expérimentalement le comportement près de la transition ordre-désordre, de dix copolymères diblocs poly (styrène)-

poly (isoprène) PS-PI avec des fractions volumiques en poly (isoprène) PI variant de 0,24 à 0,82. Les morphologies ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et diffusion des RX aux petits angles (SAXS). Sur le diagramme de phase obtenu (Figure 2.6), les points expérimentaux représentent une transition ordre-désordre (cercles pleins) ou une transition ordre-ordre (cercles creux). La ligne la plus basse représente la courbe théorique de la transition ordre-désordre. Cinq microstructures différentes ont été mises en évidence : phases sphériques ($Im\bar{3}m$), cylindriques hexagonales (HEX), lamellaires (LAM), lamellaires trouées hexagonales (HPL) et cubiques bicontinues ($Ia\bar{3}d$). Le diagramme expérimental n'est pas symétrique contrairement au diagramme théorique, probablement à cause de l'asymétrie des deux blocs polystyrène/polyisoprène. D'autres diagrammes de phase semblables ont été obtenus sur les systèmes PEP-PEE (PEP = poly (éthylène propylène), (PEE = poly (éthyléthylène)) [86], PE-PEE (PE = polyéthylène) [87], PS-P2VP (PS = polystyrène, P2VP = poly(vinylpyridine)) [88].

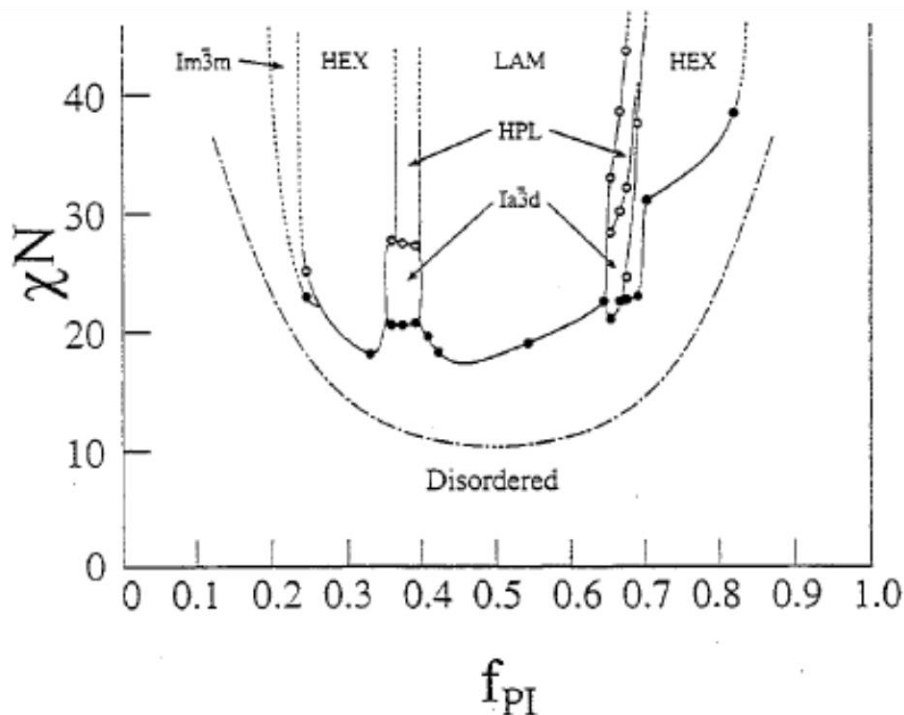


Figure 2-6: Diagramme de phase expérimental du copolymère dibloc poly (isoprène)-poly (styrène). Cinq microstructures ont été observés : sphérique ($Im\bar{3}m$), cylindrique hexagonale (HEX), lamellaire trouée hexagonale (HPL), lamellaire (LAM), et cubique bicontinue ($Ia\bar{3}d$) [89].

Un autre exemple expérimental est donné par le système polystyrène-b-poly (acide acrylique) (PS-b-PAA) selon Bendejacq et al [1]. Le diagramme de phase expérimental est montré sur la figure 2.7, montrant une asymétrie importante. On peut cependant noter que ce diagramme est en bon accord pour ce qui est de la nature des phases et leurs positions avec les résultats théoriques et expérimentaux connus. La non observation de certaines phases (phase giroïde, phase cubique I) et la coexistence des phases C (cylindrique hexagonal) et L (lamellaire) pourraient être attribuées à la nature polydisperse du copolymère. Le paramètre de Flory-Huggins entre le styrène et l'acide acrylique est de l'ordre de 0,40 indiquant une forte ségrégation pour ce copolymère.

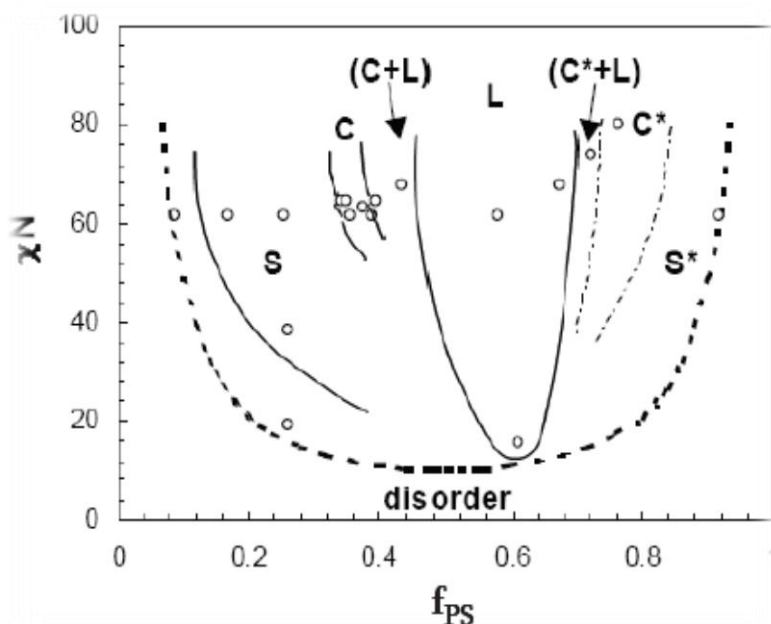


Figure 2-7 : Diagramme de phases du copolymère dibloc PS-b-PAA à l'état fondu [90]. Les traits pleins et en pointillés servent de guides pour les yeux. La courbe en traits pointillés est représentée la transition ordre-désordre théorique de champ moyen.

Si l'un des blocs est rigide, l'architecture du copolymère devient quelque peu différente comme le montre la figure 2.8.

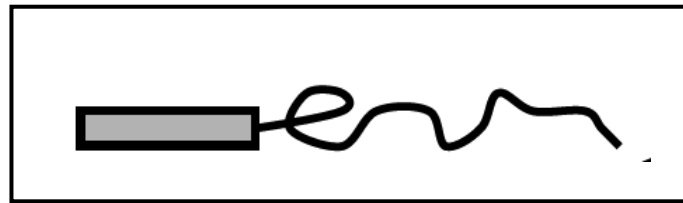


Figure 2-8 : Copolymère rigide-flexible

Les arrangements moléculaires dans ce cas montrent des structures nouvelles de type cristallin-liquide résultat d'une compétition entre les effets enthalpiques et entropiques.

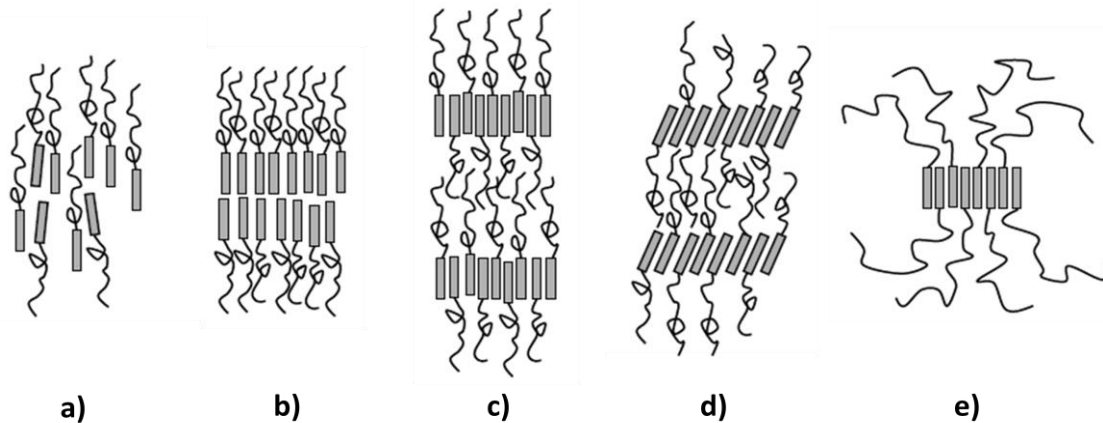


Figure 2-9 : Auto-assemblage de copolymères rigide-flexible: a) nématique, b) smectique-A bicouche, c) smectique-A monocouche, d) smectique-C monocouche, e) structure dite "palet de hockey"[91].

Semenov et Valencino [92] ont effectuée des études théoriques sur le comportement en masse des copolymères rigide-flexible, en considérant les effets de plusieurs paramètres comme les interactions stériques entre blocs rigides, l'étirement des blocs flexibles et leurs interactions défavorables. Ils ont proposé deux phases, l'une phase nématique et l'autre smectique-A où les blocs rigides s'orientent de façon perpendiculaire à un assemblage lamellaire soit de type monocouche ou bicouche. Ces mêmes auteurs [93,94] ont ensuite introduit la phase smectique-C dans laquelle les blocs rigides présentent une inclinaison par rapport à la normale. Ils ont établi un diagramme de phase théorique, en introduisant des transitions entre la phase nématique et la phase smectique-A et entre la phase smectique-A et smectique-C.

Williams et Fredrickson [95] ont mis en évidence des structures non lamellaires, dans lesquelles les segments rigides s'organisent en disques cylindriques semblables à des "palets de hockey". Une telle structure est obtenue pour un copolymère "rigide-flexible" avec une fraction volumique de la partie élevée "flexible" ($f > 0,9$).

La présence du bloc rigide entraîne une dissymétrie supplémentaire de conformation qui se manifeste par une interaction plus forte entre les blocs que dans les cas totalement flexible. Le paramètre de microséparation ($\chi_{AB}N$) est plus faible si l'un des blocs est rigide.

2. 3. Copolymères solution amphiphiles

Les copolymères diblocs amphiphiles montrent un phénomène d'agrégation en solution suite à l'incompatibilité des deux blocs [96-98]. Ils ont un grand nombre d'applications dans des domaines variées comme le relargage ou le transport de médicaments. Les agrégats peuvent être sphériques ou de type micelles dans l'eau ou dans les solvants organiques.

Le mot amphiphile vient du Grec avec 'amphi' pour 'les deux' et philie pour 'qui aime'. Ces molécules sont constituées de deux espèces interagissant différemment avec un solvant, souvent l'eau d'où la nomenclature hydrophile (soluble dans l'eau) et hydrophobe (non soluble). Si le solvant est organique, on utilise la nomenclature solvophile et solvophobe. Ces molécules amphiphiles forment des auto-assemblages ou agrégats micellaires de type sphère, sphère creuse (couronne), cylindre ou vue autre structure plus complexe. Les segments solvophobes se rassemblent dans le cœur de la micelle alors que les solvophiles restent dans le solvant. Lorsque la concentration atteint la valeur micellaire critique dite c.m.c la micellisation a lieu. A la concentration critique de gélification, c.g.c. les micelles s'organisent en réseaux. Ces structures sont généralisées aux copolymères diblocs qui sont des matériaux de substitution aux tensioactifs classiques. Ainsi, les problèmes de synthèse, de caractérisation et d'étude des copolymères à blocs amphiphiles ont connu un intérêt particulier depuis de nombreuses années.

Dans un solvant sélectif (bon pour un bloc et mauvais pour l'autre) les agrégats dépendent de nombreux paramètres comme la concentration, la température, la composition et la longueur des blocs, l'architecture du copolymère, la nature du solvant. Un équilibre est établi entre les trois contributions : blocs à conformation compacte au le cœur de la micelle, interaction entre les chaînes de la couronne et l'énergie interfaciale solvant / cœur. La relation entre un tel équilibre et les structures résultantes doit intégrer la prise en compte des paramètres d'auto-assemblage et des interactions en jeu.

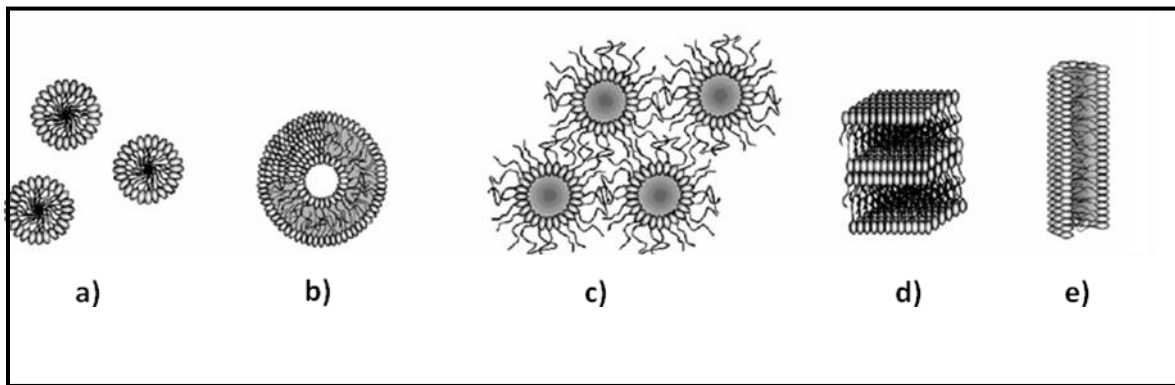


Figure 2-10 : Morphologies en solution d'un copolymère dibloc: a) micelle sphérique, b) vésicule, c) agrégat de micelle d) structure lamellaire, e) micelle tubulaire ou cylindrique [99].

Dans le cas d'une solution eau/huile en présence de molécules amphiphile, il y a séparation entre une phase riche en eau et une autre riche en huile due à l'attraction des parties hydrophobes et leur alignement de l'eau. Les parties amphiphiles sont à l'interface hydrophile-hydrophobe et donnent ainsi un agrégat colloïdal ou micelle. Celle-ci est directe si la partie hydrophobe est dirigée vers l'intérieur et la partie hydrophile dans la phase aqueuse et le contraire pour une micelle inverse. Un dibloc amphiphile dans un solvant sélectif donne la même chose. Les blocs insolubles s'associent et forment des nano-structures minimisant la surface de contact avec le solvant.

2.4. Modélisation des propriétés structurales des copolymères diblocs selon l'approximation de la phase aléatoire (RPA)

La modélisation des propriétés structurales des copolymères diblocs à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature [100-104]. Par contre en présence d'un solvant de faible masse, les travaux sont plus rares à cause de difficultés supplémentaires. Peu de cas ont été considérés quant à leurs comportements en régime désordonné [105-107]. Certains auteurs ont mis l'accent sur les effets de solvation préférentielle d'un bloc conduisant à la formation de micelles [108-117]. Les propriétés structurales considérées dans ce chapitre peuvent être examinées selon le formalisme matriciel utilisant l'approximation de la phase aléatoire ou RPA (pour Random Phase Approximation). Selon ce modèle, l'inverse de la matrice de structure en présence d'interactions $S^{-1}(q)$ est donné par la somme de

l'inverse de la matrice de structure sans interactions, $\mathbf{S}_0^{-1}(q)$ et des interactions. Pour les cas qui nous concernent, ces interactions se réduisent au volume exclu v . L'approximation de la phase aléatoire s'écrit simplement [118]

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_0^{-1}(q) + v \quad (2.1)$$

Pour le copolymère dibloc représenté sur la figure 2.12, on a :

$$\mathbf{S}_0(q) = \phi N \begin{bmatrix} x^2 P_1(q) & x(1-x)P_{12}(q) \\ x(1-x)P_{12}(q) & (1-x)^2 P_2(q) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Où q est l'amplitude du vecteur de diffusion, $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ (λ est la longueur d'onde de la radiation incidente, θ est l'angle de diffusion). Dans l'expression (2.2), ϕ représente la fraction volumique de polymère, N le degré de polymérisation, x la composition du copolymère (fraction de monomère de type 1 par chaîne), $P_1(q)$ et $P_2(q)$ représentent les facteurs de forme des blocs 1 et 2 alors que $P_{12}(q)$ est le terme d'interférence intramoléculaire.

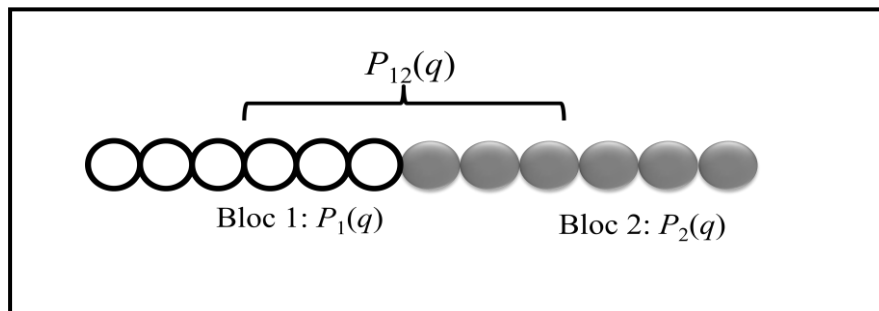


Figure 2-12 : copolymère Dibloc

Les expressions générales des facteurs de structure partiels sont obtenues en résolvant les équations (2.1) et (2.2). Les facteurs de structures $S_{ij}(q)$ sont accessibles expérimentalement en faisant un choix judicieux des incréments d'indice de réfraction dn/dc dans le cas de la

lumière ou des facteurs de contraste dans le cas des neutrons. Le facteur de structure total $S_T(q)$ est défini comme suit :

$$S_T(q) = (a_1 - a_s)^2 S_{11}(q) + (a_2 - a_s)^2 S_{22}(q) + 2(a_1 - a_s)(a_2 - a_s) S_{12}(q) \quad (2.3)$$

a_1 , a_2 et a_s représentent les longueurs de diffusion du monomère 1, monomère 2 et solvant respectivement. La quantité $a_i - a_s$ ($i = 1, 2$) représente le contraste dans le cas des neutrons, qui doit être remplacé par l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc), dans le cas de la diffusion de lumière. Le facteur de forme total du copolymère $P_T(q)$ s'exprime en fonction de $P_1(q)$, $P_2(q)$ et $P_{12}(q)$:

$$P_T(q) = x^2 P_1(q) + (1-x)^2 P_2(q) + 2x(1-x) P_{12}(q) \quad (2.4)$$

Le choix du solvant est fait en tenant compte des propriétés thermodynamiques et en particulier des paramètres de volume exclu v_{ij} . Ceux-ci peuvent s'exprimer en fonction de la fraction de solvant ϕ_s et des paramètres d'interaction de Flory-Huggins χ_{ij} :

$$\begin{aligned} v_{11} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{1s} \right) \\ v_{22} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - 2\chi_{2s} \right) \\ v_{12} = v_{21} &= v_0 \left(\frac{1}{\phi_s} - \chi_{1s} - \chi_{2s} + \chi_{12} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Nous pouvons supposer que les volumes molaires des monomères et du solvant sont égaux; une approximation similaire est habituellement utilisée dans le modèle de réseau de Flory-Huggins en supposant que ces volumes molaires sont équivalents au volume v_0 d'un site du réseau. Les propriétés du système proche de la transition microphase sont déterminées par le paramètre critique χ_m qui marque la divergence de l'intensité diffusée au vecteur d'onde q_m . Il y a deux différences majeures entre les copolymères et les mélanges d'homopolymères. La première différence est l'absence de la transition de phase à $q = 0$ pour les copolymères puisque les deux blocs sont chimiquement liés, et dans une telle limite ($q = 0$), la nature de la chaîne du copolymère devient sans effet.

La seconde différence est qu'une transition microphase a lieu dans le copolymère. La présence d'un solvant introduit des propriétés qui n'apparaissent pas à l'état de fondu et qui sont soit de nature thermodynamique, tel que le paramètre du volume exclu et le paramètre d'interaction apparent réduit ($\chi\phi$), soit de nature structurale étant donnée la présence de plusieurs facteurs de structure comme $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$ et $S_T(q)$. Ces facteurs de structure sont accessibles par les techniques de diffusion moyennant un choix judicieux du solvant, essentiellement le contraste du signal donnée par la technique adoptée.

2.5. Applications

2.5.1. Cas d'un dibloc symétrique

Considérons d'abord le cas d'un dibloc symétrique correspondant à $x = 1/2$. Dans ce cas, deux facteurs de structure suffisent à caractériser les propriétés structurales du système puisque $P_1(q) = P_2(q) = P_{1/2}(q)$. En rassemblant les équations (2.1) à (2.5) on obtient:

$$\frac{4S_{11}(q)}{\phi N} = \frac{P_{1/2}(q) + v \phi N P_T(q) (P_{1/2}(q) - P_T(q))}{[1 + (v + \chi/2) \phi N P_T(q)] (1 - (\chi/2) \phi N (P_{1/2}(q) - P_T(q)))} \quad (2.12)$$

Pour simplifier ce résultat, on suppose que les paramètres d'interaction monomère - solvant χ_{1S} et χ_{2S} sont égaux à χ_{PS} et que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est noté par χ :

$$\begin{aligned} v_{11} = v_{22} = v = v_0 \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} \right) \\ v_{12} = v + v_0 \chi = v_0 \left(\frac{1}{\phi_S} - 2\chi_{PS} + \chi \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Il est intéressant de noter que $S_T(q)$ serait le facteur de structure qu'on obtiendrait, si les indices de réfraction (ou les longueurs de diffusion) des deux blocs étaient égaux :

$$S_T(q) = \frac{\phi N P_T(q)}{1 + (v + (\chi/2)) \phi N P_T(q)} \quad (2.14)$$

Ce facteur de structure représente les corrélations spatiales des fluctuations totales de concentrations, $S_T(q) = \langle \phi_T(q)\phi_T(-q) \rangle$ $\phi_T(q)$ étant la fraction volumique totale de monomère, $\phi_T(q) = \phi_1(q) + \phi_2(q)$ et le symbole $\langle \dots \rangle$ représente la moyenne à l'équilibre thermique. Le facteur de structure partiel $S_{11}(q)$ admet un maximum au à q_m et ce pic diverge lorsque le paramètre d'interaction atteint la valeur limite χ_m :

$$\chi_m = \frac{2}{\phi N [P_{1/2}(q_m) - P_T(q_m)]} \quad (2.15)$$

Le produit $N\chi_m$ est égal à 10 à la limite du fondu de polymère ($\phi = 1$) et approximativement $\frac{10}{\phi}$ dans le cas d'une solution concentrée à la fraction volumique ϕ . Si les deux blocs ont les mêmes indices de réfraction, l'expérience de diffusion donne accès à $S_T(q)$ qui reflète le comportement d'un homopolymère. Si l'indice de réfraction du solvant est intermédiaire entre ceux des deux monomères de telle sorte que les incréments d'indice de réfraction soient égaux et de signes opposés, alors on peut avoir un maximum à toute concentration y compris le domaine diluée (chaîne isolée). Le paramètre d'interaction admet une valeur limite χ_m au delà de laquelle le facteur de structure devient négatif et le système est caractérisé par une transition de phase. Le début de cette transition a lieu à une valeur χ_m inversement proportionnelle à ϕ . Pour une solution infiniment diluée, cette valeur tend vers l'infinie mais $S_{11}(q)$ présente quand même un pic dont l'amplitude reste finie. A mesure que la concentration augmente, χ_m diminue et tend vers sa plus faible valeur dans le fondu, c'est à dire $\chi_m = 2/N (P_{1/2} - P_T)_m \approx 10/N$. A cette limite une légère incompatibilité entre les deux blocs peut s'avérer suffisante pour induire une transition microphase. Si l'un des blocs (par exemple le bloc 2) a le même indice de réfraction que le solvant, la radiation donne accès au signal $S_{11}(q)$ qui admet un pic moins prononcé à cause des interférences venant des fluctuations de la concentration totale de polymère. La variation de $S_{11}(q)$ en fonction de q montre que le pic devient plus prononcé et sa position q_m augmente avec la concentration. La contribution de $S_T(q)$ est prédominante dans le comportement de $S_{11}(q)$ en fonction de q .

2.5.2. Dibloc non symétrique

Dans ce cas, le deuxième bloc a une fraction de monomères différente de 1/2. On a ainsi trois facteurs de forme $P_1(q)$, $P_2(q)$, et $P_T(q)$ pour décrire les propriétés structurales du système.

$$\frac{S_{11}(q)}{x^2 \phi N} = \frac{P_1(q) + \nu (1-x)^2 \phi N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{D(q)} \quad (2.16)$$

Où le dénominateur $D(q)$ est :

$$D(q) = 1 + \nu \phi N P_T(q) + 2\chi x (1-x) \phi N P_{12}(q) - \chi(\chi + 2\nu) x^2 (1-x)^2 \phi^2 N^2 [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)] \quad (2.17)$$

La condition de stabilité exige que le dénominateur $D(q)$ reste positif. Le paramètre critique de transition microphase est obtenu par la spinodale généralisée à $q = q_m$:

$$\chi_m = \left[\frac{P_{1m}}{\phi N (1-x)^2 \Delta P_m} + \nu \right]^{1/2} \times \left(\frac{P_{2m}}{\phi N x^2 \Delta P_m} + \nu \right)^{1/2} + \frac{P_{12m}}{\phi N x (1-x) \Delta P_m} - \nu \quad (2.18)$$

Où on a $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2$. La limite à forte concentration donne le résultat approché :

$$\chi_m \approx \frac{P_{Tm}}{2x^2 (1-x)^2 \phi N (P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2)} \quad (2.19)$$

Dans le cas symétrique $x = 1/2$, $\Delta P_m = P_{1m}P_{2m} - P_{12m}^2 = 4P_{Tm}(P_{1/2m} - P_{Tm})$ et on retrouve les résultats précédents. A la limite d'un fondu de polymère on a :

$$S_{11}(q) = \frac{x^2 (1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]}{P_T(q) - 2\chi x^2 (1-x)^2 N [P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q)]} \quad (2.20)$$

Le paramètre critique de transition microphase dans le copolymère pur a la même forme que

l'équation (2.19) mais ϕ devra être remplacée par 1 à cause de l'hypothèse d'incompressibilité. Le facteur de structure total est obtenu comme suit :

$$\frac{S_T(q)}{\phi N} = \frac{\left\{ P_T(q) - 2\chi x^2 (1-x)^2 \phi N \left[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q) \right] \right\}}{D(q)} \quad (2.21)$$

Où $D(q)$ est donné par l'équation (2.17). $S_T(q)$ reflète les propriétés de la chaîne entière bien que le dibloc soit fortement asymétrique. La variation qualitative de $S_T(q)$ en fonction de q est similaire au cas du fondu d'homopolymère. Cependant, il est évident que quand $x \rightarrow 0$, la position du maximum q_m se déplace rapidement vers zéro. A la limite du fondu, en supposant que $\phi_S \rightarrow 0$ ou $\nu \rightarrow \infty$ et $\phi \rightarrow 1$, on obtient $S_{11}(q) = S(q)$ et $S_T(q) = 0$:

$$S(q) = \frac{x^2(1-x)^2 N \left[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q) \right]}{P_T(q) - 2\chi N x^2 (1-x)^2 \left[P_1(q)P_2(q) - P_{12}^2(q) \right]} \quad (2.22)$$

Le paramètre critique est déduit de cette expression comme :

$$\chi_m = \frac{P_T(q_m)}{2N x^2 (1-x)^2 \left[P_1(q_m)P_2(q_m) - P_{12}^2(q_m) \right]} \quad (2.23)$$

La position du maximum q_m peut être obtenue en annulant la dérivée par rapport à q . On peut aussi lire le maximum et sa position q_m à partir des tracés de $S(q)$.

2.6. Importance de la morphologie des couches actives

Dans cette partie du chapitre 2, nous revenons aux applications des cellules photovoltaïques organiques en générale et copolymères en particulier. Comme nous l'avons déjà signalée auparavant, il existe des facteurs déterminants tels que J_{sc} , V_{oc} , FF , PCE , qui sont fortement dépendant du transport et de la génération de charges, et qui sont dominés par l'aspect thermodynamique et le comportement des phases du mélange des matériaux donneur et accepteur [119]. En effet, L'utilisation optimale des cellules photovoltaïques à base de polymères dépend largement d'un contrôle précis de la morphologie de deux constituants du

mélange utilisé qui sont le donneur (type p) et l'accepteur (type n) des électrons. La nécessité de ce contrôle à l'échelle microscopique voire nanoscopique est particulièrement importante dans le cas des cellules organiques. Pour cela, la morphologie de la couche active doit remplir quelques conditions. Le matériau donneur doit absorber efficacement le rayonnement solaire pour produire le maximum d'excitons possible. Le matériau accepteur doit être caractérisé par des niveaux d'énergies HOMO et LUMO inférieurs à ceux du donneur. Ces niveaux jouent le rôle des bandes de valence et de conduction dans le cas des semiconducteurs classiques inorganiques. Quand un photon est absorbé par le matériau donneur, un électron peut être excité du niveau HOMO au niveau LUMO avec une différence d'énergie entre ces deux niveaux appelée bande interdite. Le photon absorbé doit avoir une énergie proche de la bande interdite. A titre d'exemple, le polymère P3HT couramment utilisé comme composant donneur a une bande interdite autour de 1.85 eV pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \approx 675\text{nm}$. Le choix de l'énergie de la bande interdite est un facteur déterminant en vue de l'optimisation de la performance de la cellule photovoltaïque. Les photons ayant une énergie inférieure ne seront pas absorbés par le matériau alors que ceux ayant une énergie supérieure au gap seront tout simplement perdus lorsque l'électron excité retourne au niveau HOMO d'origine. Connaissant le spectre du rayonnement solaire, pour une cellule idéale, une largeur de la bande interdite estimée à 1.4eV donne un rendement optimal autour de 33%.

Les deux constituants de la couche active (donneur et accepteur) doivent se séparer dans des phases différentes formant des domaines ayant une zone interfaciale large pour optimiser la dissociation d'exciton. Une fois que la séparation de charges a lieu (charges libres à partir de l'exciton), l'électron d'une part et le trou de l'autre sont transportés chacun vers l'électrode appropriée à travers les milieux accepteur et donneur, respectivement. Un tel processus nécessite des conditions de structure (morphologiques) rigoureuses que doit remplir le dispositif envisagé. L'interface D/A doit être disponible à l'exciton formé sur une distance moyenne appelée longueur de diffusion L_D de l'ordre de 10 nm pour éviter toute recombinaison de l'exciton. Si la distance entre l'exciton et l'interface est plus grande à L_D , les excitons ne peuvent pas l'atteindre. Pour éviter la formation de domaine (donneur et accepteur) isolés, les deux constituants doivent être entièrement indispersés, vers les pour que les charges ne soient pas piégées, et diffusent à travers un cheminement continu vers les électrodes pour un transport efficace de charges libres et une bonne collection au niveau des électrodes.

2.7. Contrôle de la morphologie des mélanges

Dans les cellules solaires en réseaux interpénétrés, le contrôle précis de la morphologie de la couche active est primordial car l'efficacité des étapes de la conversion photovoltaïque dépend crucialement de la morphologie des films de mélange donneur /accepteur formant la couche active [120]. Les facteurs influençant la morphologie de la couche active peuvent être classés comme intrinsèques tels que la cristallinité des matériaux et leur miscibilité ou extrinsèques comme le choix du solvant, le rapport de la masse des matériaux donneur et accepteur, le recuit thermique, les additifs, etc. l'amélioration de la morphologie est effectuée généralement en optimisant les conditions de dépôt du mélange sur substrat solide et en appliquant des recuits thermiques.

2.7.1. Influence du solvant

L'influence du solvant de dépôt sur la morphologie des films a été démontrée sur le mélange MDMO-PPV/PCBM déposé à la tournette à partir d'une solution [121]. Le recours au chlorobenzène au lieu de toluène comme solvant de dépôt provoque l'augmentation du rendement de conversion de 0.9% à 2.5%. Cette amélioration de rendement est due à la diminution des tailles des domaines des deux matériaux. L'utilisation du toluène donne des domaines ordonnés de PCBM de taille ~ 600nm, alors que le chlorobenzène donne des tailles de l'ordre de 80nm, comme le montre la figure 2.13. Cette diminution de taille est liée à la solubilité sélective des matériaux dans le solvant [121]. Le choix du solvant est important pour fixer la taille des domaines et pour le transport de charges.

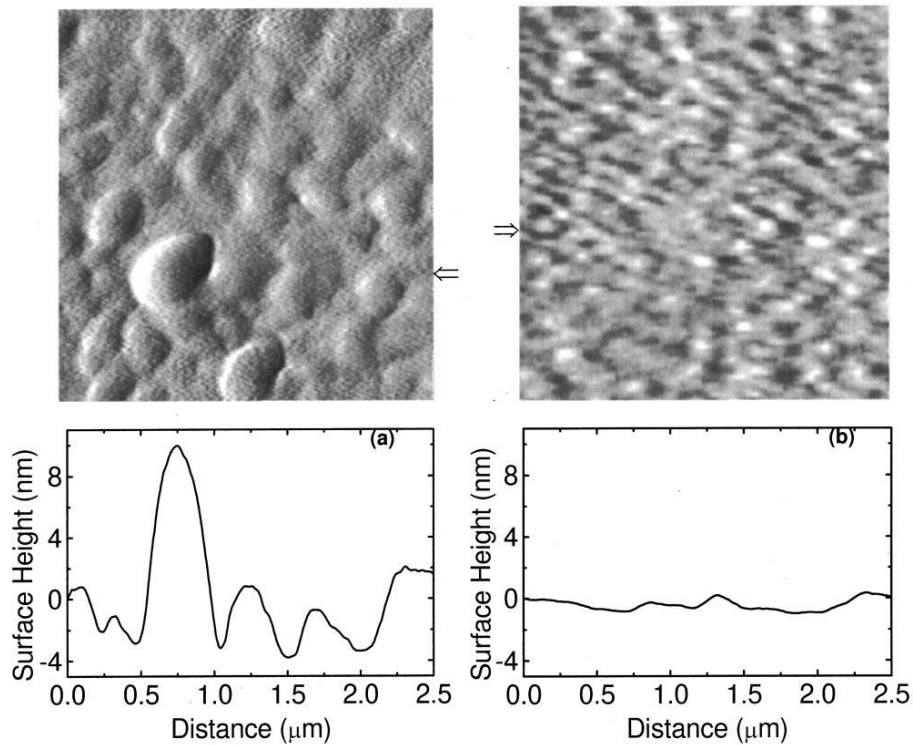


Figure 2-13: Images AFM montrant la morphologie de la surface de MDMOPPV:PCBM (1:4) de films de mélange avec une épaisseur d'environ 100 nm déposés à la tournette (spin coating) à partir (a) d'une solution dans le toluène, (b) d'une solution de chlorobenzène. [122]

Les différentes morphologies obtenues peuvent aussi changer selon la vitesse d'évaporation du solvant lors du dépôt. Un temps d'évaporation relativement court est nécessaire pour limiter la séparation de phase mais il faut permettre un niveau de cristallinité des matériaux utilisés.

La relation entre la vitesse de dépôt et la morphologie, dépend de la technique de dépôt et du temps d'évaporation (voir figure 2.14).

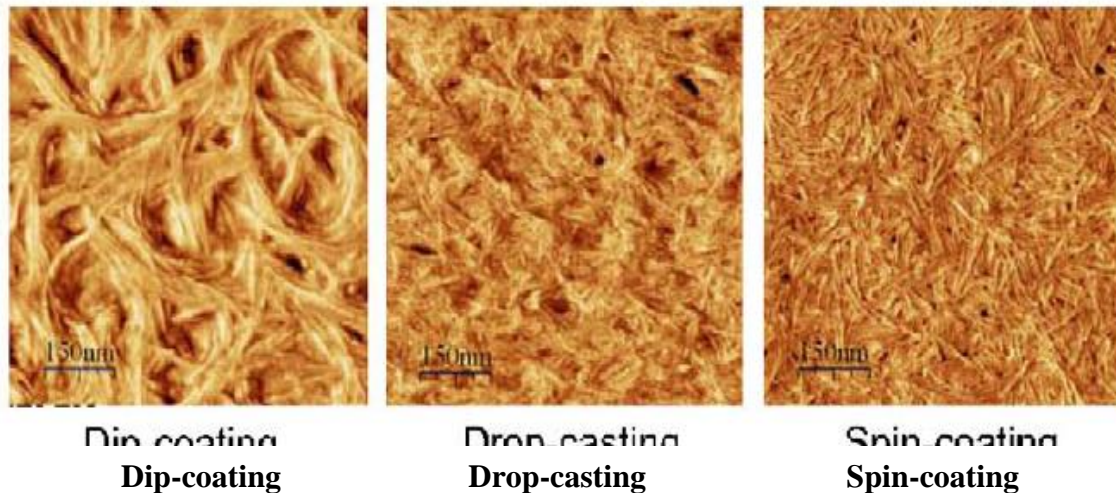


Figure 2-14: Images AFM de films de P3HT régiorégulier suivant la technique de dépôt : trempage (dip coating), évaporation de goutte (drop casting) ou à la tournette (spin coating) à partir de solutions élaborées dans le chloroforme. [123]

Le matériau P3HT présente une structuration sous forme fibrillaire, un arrangement fortement dépendant de la technique utilisée. D'après la figure 2.14, les fibrilles du P3HT sont difficiles à obtenir par la méthode de la tournette, qui nécessite un temps d'évaporation de solvant court. Ainsi les chaînes de polymères de grande masse n'ont pas le temps suffisant pour se structurer, et le film obtenu est presque amorphe. Les autres techniques permettent une évaporation relativement lente de solvant, conduisant à la formation d'arrangements plus ordonnés.

2.7.2. Recuit thermique

Une autre façon de contrôler la morphologie de la couche active consiste à appliquer un recuit thermique sur l'ensemble du dispositif. Un tel recuit a un effet significatif sur la morphologie, améliorant la cristallinité du film, favorisant la séparation de phases. Le but du recuit est de nanostructurer les films en jouant sur la cristallisation et la stabilité de la couche active.

Les systèmes P3HT:PCBM ont retenu une attention particulière pour remonter l'effet bénéfique du recuit thermique sur la morphologie et l'augmentation concomitant du rendement [124]. Après un recuit de 100 à 150°C et une efficacité de conversion photovoltaïque proche de 5% a été obtenue [125]. Yang et al ont obtenu une amélioration importante de la morphologie après recuit et une meilleure cristallisation des deux composants avec la formation d'un réseau des fibrilles de P3HT, connectés dans un film homogène de PCBM, comme le montre la figure 2.15 [126]

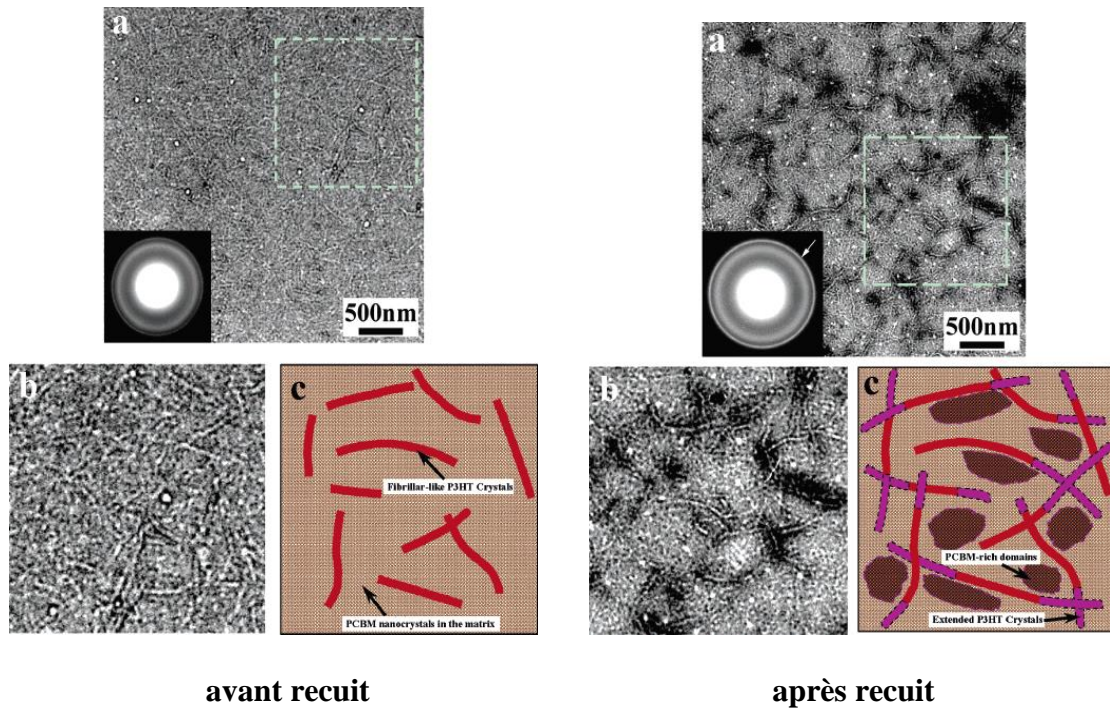


Figure 2-15 : Images TEM (a) vue d'ensemble (b) zoom de films de P3HT:PCBM (c) schéma représentatif de la morphologie de la couche active d'une cellule photovoltaïque avant et après recuit (120 °C, 60 mn) [126].

L'exemple montré sur la figure 2.15 illustre le phénomène de cristallinité [126]. Après un recuit thermique sur le mélange P3HT:PCBM, une évolution de la morphologie est observée, sachant que le réseau interpénétré est peu développé. Cependant, après un certain temps d'application de la température sur le film P3HT : PCBM, la morphologie du mélange (D/A) se forme par décomposition spinodale [125,127] et une démixtion des domaines D/A en résulte.

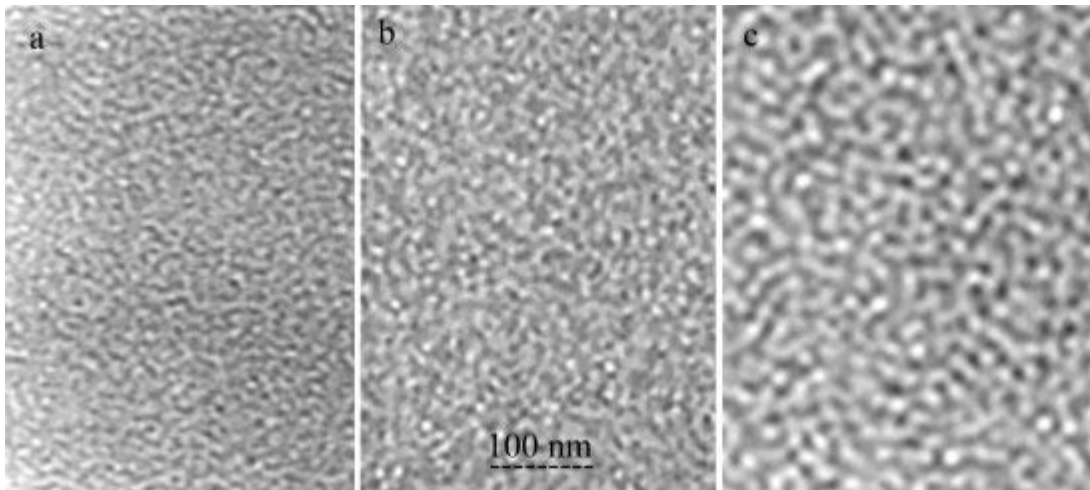


Figure 2-16 : Images TEM des morphologies des films P3HT:PCBM pour différents temps de recuit : a) 15 minutes b) 30 minutes c) 2 heures à 150°C [125]

La morphologie finale améliore le cheminement des porteurs de charges. La matrice de P3HT montre des fibrilles en croissance avec des liaisons entre les différents domaines, favorisant le transport de trous. Les nanocristaux de PCBM favorisent le transport d'électrons [128].

En augmentant la température, il y a migration du PCBM et accélération de la séparation de phase et la taille des domaines doit être contrôlée pour ne pas dépasser les dimensions requises pour une bonne dissociation des excitons. Les techniques de réticulation et de stabilisation des couches actives sont nécessaires pour le bon déroulement du fonctionnement du dispositif sur des périodes suffisamment longues.

D'après cette discussion, il est clair à quel point le contrôle de la morphologie de la couche active est compliqué, difficile mais crucial. Ceci constitue un défi principal de la filière solaire organique car il limite les performances photovoltaïques. Si le recuit thermique est la méthode la plus utilisée, elle présente quand même des inconvénients qui gênent la performance des cellules solaires. Si la morphologie de la couche active n'est pas stable thermodynamiquement, il ya risque de dégradation du système et de faible rendement de conversion photovoltaïque.

Il existe une autre approche alternative, qui est l'emploi de copolymères diblocs. Cette approche fait l'objet de cette thèse et pourrait apporter des solutions aux problèmes de contrôle et de stabilité de morphologie de la couche active permettant ainsi l'amélioration de la performance des dispositifs photovoltaïques. L'utilisation des copolymères diblocs dans les

cellules solaires photovoltaïques a été principalement développée Hadziioannou et al [138] et constituera le sujet du paragraphe suivant.

2.8. Avantages des copolymères diblocs

Une structure de la couche active à l'échelle nanoscopique (10 nm) peut être réalisée en ayant recours aux techniques lithographiques ou par un simple contrôle de la polymérisation du mélange. L'autoassemblage des copolymères conduit à des méthodes d'élaboration simples et peu coûteuses, ce qui a entraîné à un intérêt particulier dans leur utilisation dans la filière photovoltaïque organique comme semiconducteurs D/A. On doit remarquer qu'une bonne connaissance de l'autoassemblage des copolymères diblocs flexibles a été atteinte grâce à de nombreux travaux publiés dans la littérature.

Ces travaux ont permis de déterminer les conditions de contrôle de l'organisation des films minces de ces matériaux. Il s'agit actuellement d'un véritable défi scientifique et de recherche pour réaliser des structures adéquates. Le copolymère dibloc associe dans la même chaîne les deux fonctionnalités recherchées à savoir donneur et accepteur d'électrons. De telles propriétés peuvent être réalisées aussi bien en utilisant un polymère conjugué qu'en attachant un groupe semi conducteur sur la chaîne. Un polymère conjugué est caractérisé par un degré de rigidité supérieur pouvant donner lieu à un bloc sous forme de bâtonnet rigide ce qui constitue une autre famille très intéressante de copolymères diblocs rigide – flexible. Un tel système représente une complexité supplémentaire par rapport aux diblocs flexible – flexible puisqu'en plus des interactions de type Flory-Huggins régissant la miscibilité des blocs, il ya des interactions d'ordre orientationnel de type nématique, ou d'ordre dimensionnel de type smectique. D'autres phases complexes ont pu être mises en évidence soit par la modélisation soit par l'expérience.

La compréhension du diagramme de phase d'un copolymère dibloc flexible est beaucoup plus avancée que celle de son homologue rigide-flexible. L'autoassemblage introduit des interfaces de dimensions proches de 10 nm et constitue une bonne base pour étudier les effets des nanostructures et de la morphologie à l'échelle nanoscopique sur les performances des cellules photovoltaïques organiques.

2.9. Différentes stratégies de copolymères

Le copolymère dibloc ‘flexible-flexible’ appelé aussi coil-coil est le type le plus simple de copolymère dibloc et son comportement d’auto-assemblage a été étudié pendant plusieurs années [129]. Ce copolymère contenant deux types de segments non-miscibles montre une large gamme de structures supramoléculaires micro-séparées avec les interfaces courbées en plus des structures en couches. Ce comportement de phase est dû principalement à la répulsion mutuelle des deux blocs et les contraintes imposées pour la connectivité de chacun d’eux.

Ce type de copolymère dibloc présente une série de nanostructures distinctes. Chaque nanostructure d’équilibre adoptée par le copolymère est déterminée par 2 paramètres essentiels qui sont le produit χN et la fraction volumique f . La figure suivante montre les structures adoptées par le copolymère flexible.

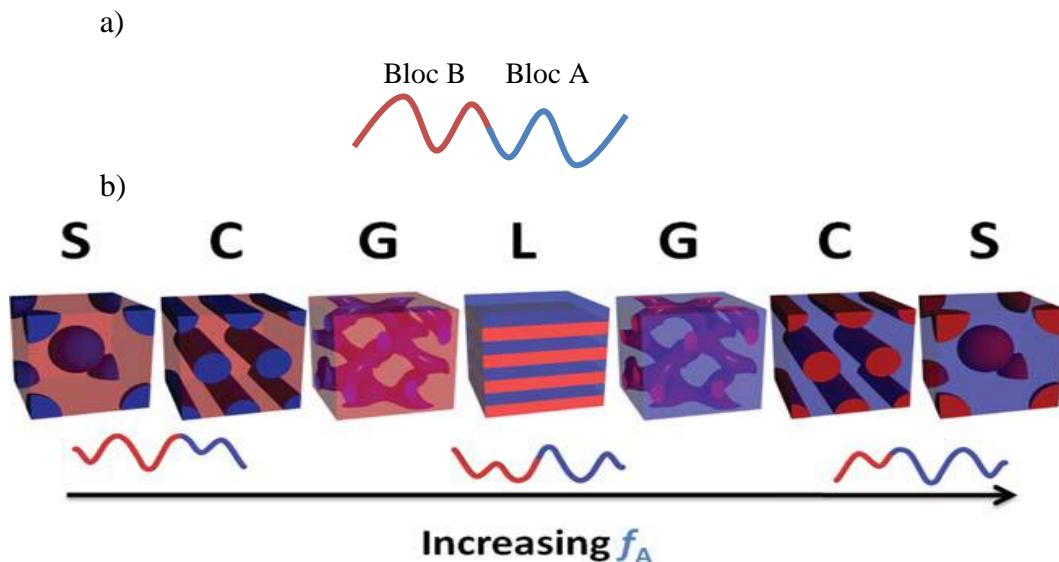


Figure 2-17 : Les nanostructures adoptées par le copolymère de type coil-coil. S = sphère ; C = cylindre ; G = gyroid ; L = lamelle. f_A représente la fraction volumique du bloc A.

Le contrôle de la fraction volumique de l’un des blocs permet d’accéder à une série de nanostructures comme démontré sur la figure. Ainsi pour $f = 0.15$, on obtient la structure sphérique du composant minoritaire entouré par la matrice du bloc majoritaire. Dans l’intervalle de f entre $0.2 - 0.35$, une structure cylindrique hexagonale du bloc minoritaire est séparée par une espèce de continuum du bloc majoritaire. En augmentant f de $0.35 - 0.4$, la morphologie gyroïdale est constituée par le composant minoritaire alors que la structure lamellaire est obtenue lorsque $f = \frac{1}{2}$. C’est la morphologie la plus stable

thermodynamiquement pour les diblocs. Il faut noter que la morphologie montrant des domaines sphériques isolés n'est pas adaptée aux applications de la conversion photovoltaïque car ils ne fournissent pas des voies de transport de charge des électrons et des trous vers les électrodes. Les autres morphologies correspondant aux diblocs flexible-flexible permettent le transport des porteurs de charges libres à condition que les domaines soient alignés perpendiculairement au substrat sachant que la mobilité de ces porteurs doit être suffisamment élevée. Il existe d'autres structures comme les lamelles perforées et le double diamant [130] qui fournissent des chemins continus vers les électrodes et sont des structures idéales pour les OPV. Cependant, de telles structures bicontinues sont observées dans une petite région limitée du diagramme de phase et sont assez difficiles à atteindre.

2.10. Diblocs de type rigide-flexible ou « rod-coil »

Les blocs flexibles sont caractérisés par des chaînes flexibles et montrant une structure microphase suite à un compromis entre la minimisation de l'énergie d'interaction entre les deux blocs et l'allongement des chaînes de Gauss [92]. Pour un dibloc flexible – rigide, la partie rigide est caractérisée par une longueur de persistance infinie et un vecteur d'orientation qui définit la conformation. L'autoassemblage se complique à travers l'existence de phases anisotropes de type cristal liquide provenant du bâtonnet rigide. La présence simultanée de l'interaction isotrope de type Flory-Hyggins et de l'interaction anisotrope de type Maier-Saupe complique l'établissement du diagramme de phases, sa compréhension de la maîtrise de la morphologie.

La compétition entre ces effets aboutit à un diagramme d'équilibre différent par rapport au cas flexible – flexible. Les modèles analytiques montrent l'existence de différentes terminologies de phase isotrope (liquide), nématique (ordre orientationnel), smectique (ordre orientationnel et dimensionnel), bicouche ou encore une phase de type Hockey (Puck) [131,132]. Des modèles de champ moyen permettent de prédire des structures microphases ainsi que des phases nématiques, smectiques isotropes [133]. Cependant, il reste à faire des efforts pour améliorer les prévisions théoriques à un niveau de connaissance équivalent à celui des diblocs flexible – flexible. Sur le plan expérimental, le défi demeure dans la préparation des échantillons modèles car il s'agit de synthétiser un système qui ne présente pas un paramètre d'interaction de Flory χ trop élevé ainsi qu'un paramètre d'interaction nématique de type

Maier-Saupe raisonnable de telle sorte que les transitions de phase soient observables et accessibles par des techniques disponibles. Les masses molaires des deux blocs doivent être bien contrôlées dans la synthèse chimique avec un indice de polydispersité proche de 1. Les masses molaires élevées donnent lieu à un paramètre χ trop fort et une ségrégation forte et immédiate. Le diagramme de phase montré sur la figure 2.18 est un exemple classique relatif à un dibloc rigide – flexible [134]. Clairement, ce diagramme est différent de celui des diblocs flexible – flexible à cause de la présence du bâtonnet rigide. On observe une phase lamellaire, une phase nématique stabilisée par les interactions entre bâtonnets. A température élevée, on obtient comme prévu une phase isotrope liquide.

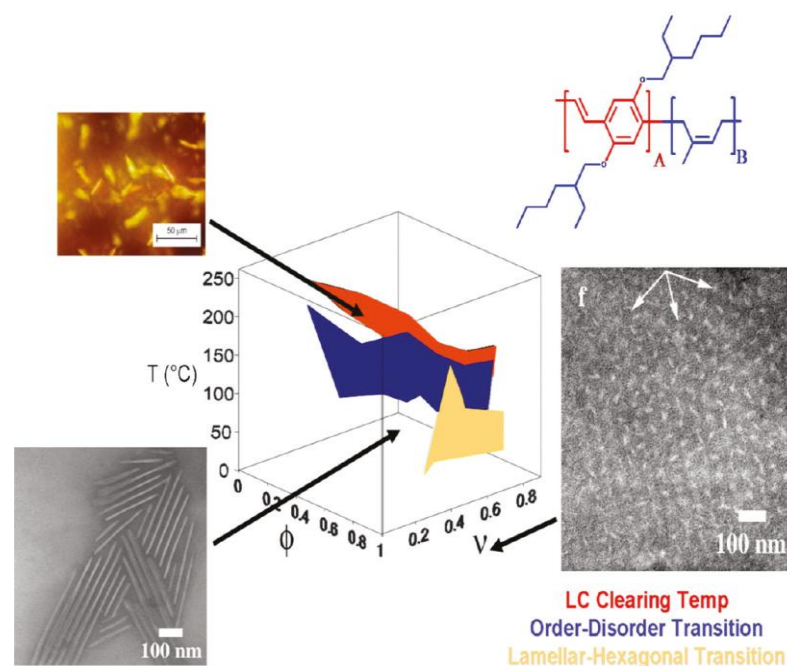


Figure 2-18 : Diagramme de phase d'un copolymère dibloc de type rigide-flexible de faible ségrégation. ϕ_{coil} fraction volumique du bloc flexible. v terme géométrique d'asymétrie, r représente le rapport de différence d'aspect entre le bloc flexible et rigide. Dans ce diagramme de phase 3D, on peut distinguer les structures lamellaire, hexagonale (illustrées par TEM), nématique (illustrée par micrographie optique polarisée) et phase isotrope [134].

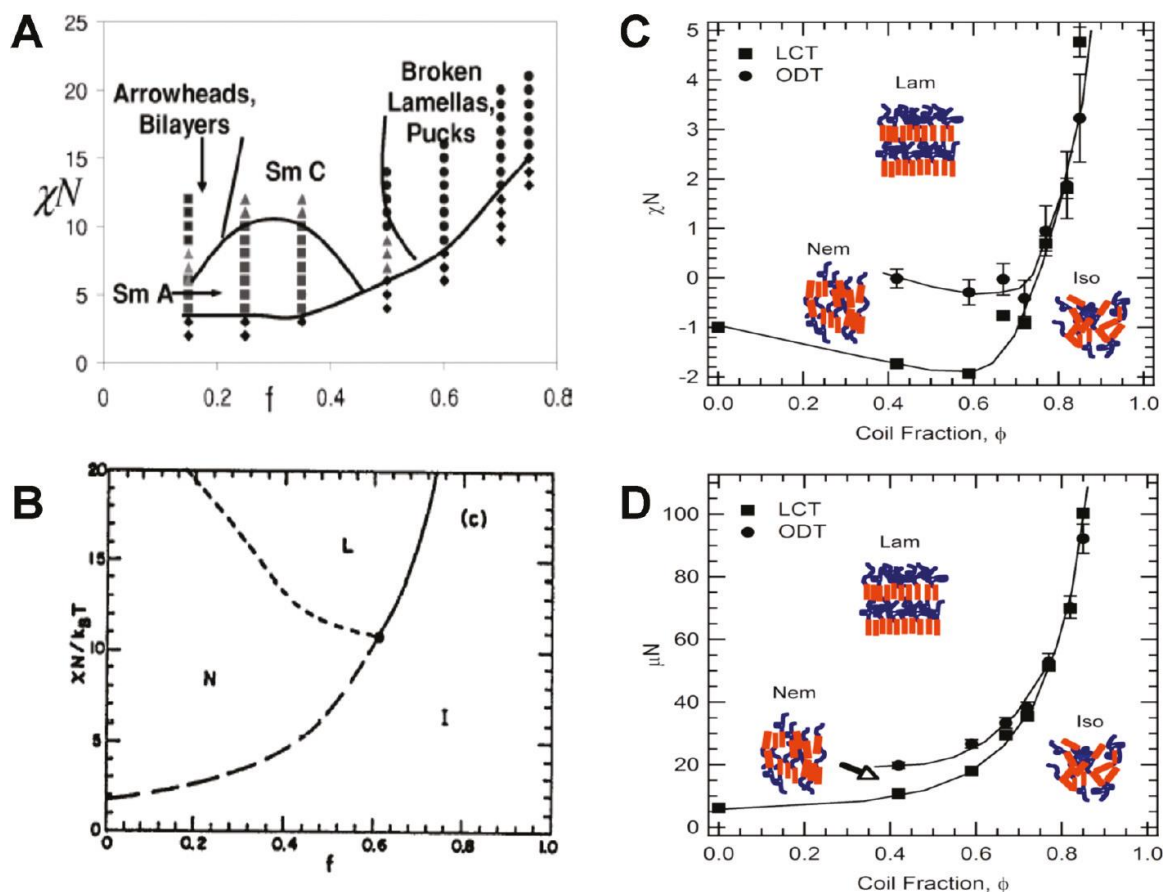


Figure 2-19 : Diagramme de phase d'un copolymère dibloc fonction de deux paramètres géométriques (fraction volumique du flexible et asymétrie géométrique) ainsi que de l'interaction rigide-flexible (paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χN) et le paramètre d'interaction de l'alignement rigide-rigide (interaction Maier-Saupe, μN). A : Théorie de champ moyen [140]. B: Théorie de Landau [141]. Un système PPV-b-PI de faible ségrégation fonction de χN (C) et μN (D) [137].

L'interaction entre bâtonnets ne favorise certainement pas l'émergence d'interfaces courbées comme dans le cas des diblocs flexibles, ce qui implique que les structures cylindrique et sphérique ne sont pas courantes dans ce système. En plus de la fraction volumique ou composition du dibloc ϕ , du paramètre d'interaction de Flory χ du degré de polymérisation N , [92] le dibloc rigide – flexible est caractérisé par le paramètre d'interaction dit de Maier-Saupe noté γ , et le rapport de forme (aspect ratio μ) un paramètre géométrique représente le rapport du rayon de giration du bloc flexible sur la largeur du bâtonnet [138]. Mais, les blocs flexible et rigide sont contraints d'occuper la même surface interfaciale et leur différente d'échelle impliquent que leurs rapports de forme sont distincts créant une frustration de configuration. Le digramme de phase du dibloc rigide – flexible est généralement défini en introduisant quatre paramètres indépendants mettant en jeu les propriétés thermodynamiques

(deux paramètres d'interactions fonction de la température) et les propriétés géométriques (composition du bloc et rapport de tailles). Dans certains cas, c'est le paramètre de Flory – Hyggins χ qui détermine le comportement en phase et dans d'autres, c'est plutôt le paramètre de Maier-Saupe qui domine. Les phases de type cristal-liquide émergent lorsque l'interaction de Maier-Saupe est dominante et les phases de type micro structure non lamellaires émergent lorsque c'est χ qui est prépondérant [139,140]. La structuration à l'échelle nanoscopique donne lieu à une grande densité des interfaces D/A pour permettre la séparation des excitons en charges libres. Mais si les domaines donneurs (type p) et accepteurs (type n) d'électrons sont distribués d'une façon aléatoire, alors la possibilité de recombinaison des charges augmente et le rendement de conversion diminue. Pour optimiser le rendement d'une cellule photovoltaïque, il faut non seulement assurer une absorption maximale de la lumière incidente mais aussi une séparation maximale des excitons en charges libres et un transport efficace de ces charges vers les électrodes. Les rangées lamellaires alignées perpendiculairement aux électrodes constituent la configuration idéale qui permet à la fois une forte proportion de séparation de charges des excitons et une grande mobilité de ces charges en direction des électrodes. C'est la raison pour laquelle, les diblocs rigide – flexible ont connu un succès particulier puisqu'ils ont une partie parallèle et une autre perpendiculaire aux électrodes [141,15]. Les techniques de préparation et d'alignement des chaînes de polymères ont par conséquent connu un développement spectaculaire mettant en jeu lors de l'élaboration des polymères par exemple les effets de champ électrique ou énergétique, les effets de cisaillement en d'écoulement pour orienter les lamelles parallèlement ou perpendiculairement aux électrodes.

2.11. Copolymères diblocs de type flexible-flexible ou rod-coil

Les cellules photovoltaïques à base de copolymères diblocs constituent une alternance réelle aux matériaux classiques et donnent d'espoir de réaliser des cellules à coût très compétitifs, une source d'énergie propre inépuisable permettant de développer une technologie robuste, flexible et à grande échelle. De grandes perspectives pointent à l'horizon pour réaliser des avancés scientifiques importantes à l'échelle de la physique fondamentale pour mettre au point des structures ordonnées selon les besoins précis. La conversion photovoltaïque peut être comprise selon trois aspects fondamentaux suivants : absorption de la lumière, production de charges et leur transport vers les électrodes. D'abord, l'absorption de la radiation incidente doit être assurée au maximum pour produire le plus d'excitons possible. Ces paires de charges sont liées par une liaison électrostatique et doivent être séparées pour donner des charges

libres. Sachant que la constante diélectrique des matériaux organiques en générale est faible, les excitons ont alors une grande énergie de liaison (fraction d'électron volt) [142,143]. La séparation de charges a lieu en présence d'un champ électrique fort à l'endroit où se trouvent les excitons et c'est la raison pour laquelle, il faut permettre à ces excitons d'atteindre l'interface D/A. A travers une telle interface, une séparation des niveaux HOMO et LUMO est de l'ordre de 0.3eV permettant d'induire un gradient de champ électrique fort en mesure de séparer les excitons en charges libres (électrons/trous). Puisque les excitons ne peuvent diffuser que sur une distance limitée (de l'ordre de 10nm) [144], il faut faire en sorte que l'interface D/A soit disponible pour les excitons lors de leur diffusion partout à travers la couche active de la cellule photovoltaïque, sinon les excitons seront perdus par recombinaison et relaxation radiative et non radiative. Le rendement d'une cellule est défini comme le rapport de la puissance produite sur la puissance du rayonnement incident.

$$\eta = \frac{J_{max} V_{max}}{P_{inc}} = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{inc}} \quad (2.24)$$

Ce rapport peut être calculé en considérant la courbe caractéristique J(V) dans les conditions d'un rayonnement standard normalisé (figure 2.20)

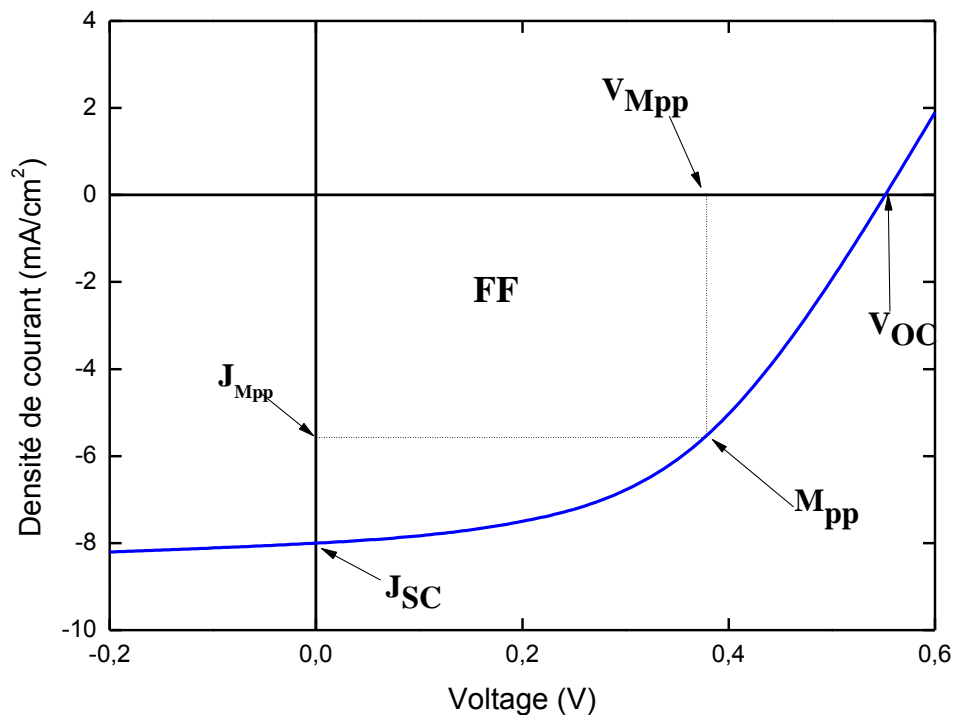


Figure 2-20: Densité de courant en fonction du voltage (I-V) d'une cellule solaire organique montrant les valeurs critiques qui déterminent son efficacité.

Cette courbe permet d'avoir la tension à circuit ouvert V_{oc} , la densité de courant en court circuit J_{sc} et le facteur de forme FF (or fill factor). Le rendement est donné par le rapport de la densité de courant et de la tension au point de puissance maximum M_{pp} . Le cas le plus simple correspond à une bicouche de deux semiconducteurs (D et A) ayant des niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) différents insérés entre une anode transparente (par exemple ITO) pour la collection des trous et une cathode métallique (par exemple Al, Ca ou LiF) adapté pour la collection des électrons (figure 2.21). Au niveau des électrodes, il y a apparition d'un champ électrique interne et un gradient de charges qui représentent des aspects essentiels pour la mise en place de flux d'électrons et des trous. Une plus grande différence de niveaux d'énergie aux contacts augmente le champ de séparation en même temps que la tension du circuit ouvert V_{oc} , donc le rendement de la cellule [145].

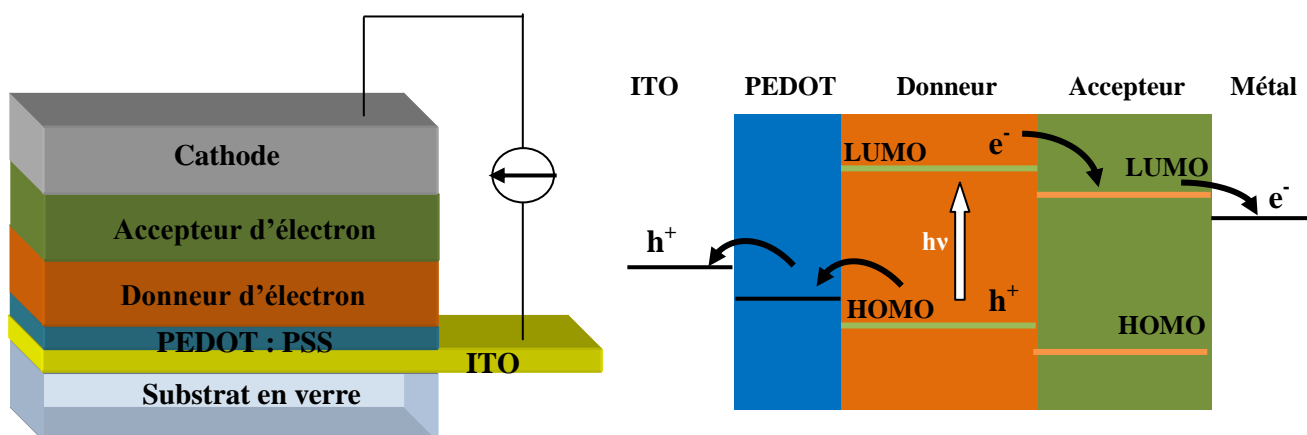


Figure 2-21 : (a) Schéma d'une cellule photovoltaïque simple bicouche (D/A) ; (b) diagramme des niveaux d'énergie montrant le processus la conversion photovoltaïque

Le processus physique est illustré sur la figure 2.21. Lorsqu'un photon de lumière incidente est absorbé par le donneur, un électron est excité du niveau HOMO vers le niveau LUMO laissant un trou. L'attraction électrostatique de la paire électron/trou ou exciton est stable jusqu'à ce qu'elle soit placée dans un champ fort à l'interface D/A. L'électron qui se trouve dans un état excité du donneur est transféré vers le niveau LUMO de l'accepteur s'il n'a pas subi une recombinaison avant d'atteindre l'interface D/A. le transfert de charge nécessite que

les niveaux HOMO et LUMO du donneur soient supérieures à ceux de l'accepteur pour créer les conditions semblable à celles des semiconducteurs classiques inorganiques caractérisés par une jonction p n de charges libres.

Le processus décrit sur la figure 2.21 donne des charges libres qui sont conduites vers les électrodes appropriées par un mécanisme de saut de charges (hopping). Cette option de bicouche donne lieu cependant à une densité interfaciale D/A faible et n'est pas appropriée aux polymères de masses élevées. Une augmentation de la densité interfaciale D/A peut être réalisée en mélangeant les deux constituants (donneur, accepteur) dans un solvant commun et en utilisant le processus de séparation de phase induite par polymérisation, ou séparation induite par évaporation de solvant ou encore de séparation induite par élévation de température pour réaliser la meilleure morphologie en termes de densité interfaciale maximale. Cette approche donne lieu à ce qu'on appelle communément une morphologie de jonction hétérogène ou hétérojonction en anglais. De telles jonctions hétérogènes ont été élaborées soit à l'aide de deux polymères conjugués [146] soit en utilisant un mélange d'un polymère conjugué et d'un dérivé de fullerène C60 [147]. Les morphologies obtenues suite à une séparation de phase contrôlée montrent des microstructures caractéristiques connues. Des études sur les relations entre les morphologies de tels mélanges et leurs performances photovoltaïques ne font que commencer. Les phases séparées présentent une interface où les deux constituants existent à une certaine composition et ceci peut influencer le rendement photovoltaïque sachant que la limite supérieure de la tension à circuit ouvert V_{oc} dépend de la différence des niveaux HOMO et LUMO à travers l'interface D/A.

La morphologie à l'interface D/A est donc déterminante et présente un impact profond sur le rendement. Le contact entre la partie active et les électrodes est aussi crucial et joue sur la valeur de la tension en circuit ouvert [148].

L'autoassemblage des diblocs donne des domaines structurés réguliers à l'échelle de 10nm favorisant et la séparation en charges libres et leur écoulement vers les électrodes [149]. Il est indéniable que l'utilisation des copolymères diblocs rigide – flexible, parfois en ayant recours à la molécule de fullerène attachée à l'un des blocs donne des rendements nettement plus élevés que les mélanges d'homopolymères et les jonctions hétérogènes (heterojunction morphology). Le processus de séparation de phase dans les diblocs conduit à des structures ordonnées plus régulières à l'échelle nanoscopique (moléculaire) que dans le cas des homopolymères.

2.12. Perspectives et conclusion

Il ya eu en ces dernières années des avancées importantes dans la compréhension et l'utilisation des copolymères diblocs dans les dispositifs électroniques et en particulier dans les cellules photovoltaïques. Ces avancées sont dans le développement des méthodes de synthèse ainsi que dans la maîtrise du processus physique allant de l'absorption de la radiation solaire à la création du courant électrique. L'avantage principal inhérent aux systèmes organiques en plus de la facilité et la flexibilité des procédés de synthèse et le coût beaucoup plus faible que les systèmes classiques inorganiques, il y a la possibilité plus grande de contrôler la bande d'absorption de la lumière et les niveaux d'énergies des constituants. Pour ce qui est des diblocs, il ya en plus la possibilité de contrôler les structures ordonnées résultant de l'autoassemblage à l'échelle de 10 nm qui est adéquat à la séparation des excitons et au transport de charges libres. On peut agir sur la nature des monomères, sur la taille des chaines, sur la composition du dibloc et sur d'autres aspects faisant des copolymères un candidat prometteur pour améliorer le rendement et l'efficacité de conversion photovoltaïque.

Cependant, nous ne sommes pas encore au bout de nos peines et il reste beaucoup à faire dans le domaine de la recherche fondamentale pour réaliser des systèmes performants susceptibles de remplacer totalement les systèmes classiques à base de silicium par exemple.

L'un des aspects rendant les copolymères diblocs attractifs est le fait que le comportement en phase du cas flexible – flexible se réduit à un diagramme presque universel décrit essentiellement par deux paramètres seulement, en l'occurrence le paramètre de Flory χ ou la température T en fonction de la composition ϕ connaissant le degré de polymérisation N . Mais ceci n'est pas totalement atteint pour le dibloc rigide – flexible ou d'autres paramètres doivent être pris en compte comme l'interaction de Maier-Saupe définissant l'ordre orientationnel (nématique). On n'est loin de comprendre parfaitement le comportement en phase dans ce cas aussi bien du point de vue théorique (où le diagramme n'est pas unique) que du point de vue expérimental où très peu de systèmes ont été étudiés en comparaison avec le dibloc flexible–flexible. Par conséquent, des efforts doivent être faits sur le plan fondamental en premier lieu. Les travaux expérimentaux pour l'analyse des propriétés photovoltaïques montrent des résultats prometteurs quand au niveau de rendement atteint mais ce niveau reste très insuffisant pour envisager une échelle de production industrielle.

L'amélioration de la performance photovoltaïque dépend de notre capacité à contrôler avec plus de précision les structures ordonnées à l'échelle de 10nm. En comparant les effets des morphologies figées de type lamellaire, nématique ou isotrope une meilleure compréhension de leurs impacts respectifs sur les performances photovoltaïques peut être espérée.

En conclusion, plus d'efforts sont nécessaires pour mettre en évidence la pertinence des copolymères diblocs dans l'électronique photovoltaïque en travaillant sur le perfectionnement des structures organisées à travers le contrôle de l'autoassemblage de ces polymères. Une corrélation précise entre la morphologie, les propriétés structurales et les performances dans les conditions d'applications réelles reste à faire. Les travaux récents montrent que nous sommes sur cette voie ce qui laisse espérer des avancées significatives pour ne pas dire un break through qui va changer peut être le cours de la recherche dans le domaine de la physico-chimie de pointe.

Chapitre 3

Auto assemblage de copolymères diblocs ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement des cellules photovoltaïques solaires

3.1. Introduction

Les efforts dans ce domaine de la recherche et du développement technologique en vue de mieux comprendre les propriétés électroniques des polymères sont de plus en plus nombreux. Les perspectives offertes par ces systèmes sur les matériaux classiques comme le silicium deviennent de plus en plus apparentes. L'un des défis majeurs dans le développement des cellules photovoltaïques à base de polymères réside dans la mise au point de bonnes stratégies de fabrication de composites à architecture adéquate et stable qui fonctionnent correctement pendant toute la durée de vie de la cellule. L'auto assemblage spécifique aux copolymères diblocs a particulièrement retenu l'attention des chercheurs et a ouvert une voie unique pour la mise au point de microstructures stables. Celles-ci semblent présenter de bonnes caractéristiques structurales qui rassemblent celles recherchées et qui se trouvent dans chacun des blocs qui constituent la chaîne. Il y a essentiellement deux voies possibles suggérées dans la littérature, la première joue sur l'auto-organisation de ces copolymères dans laquelle un domaine a le rôle de donneur d'électrons et l'autre constituant, un additif comme le fullerène (ou ces dérivés) a le rôle de conducteur d'électrons. La deuxième voie consiste à choisir un dibloc où une partie a le rôle du donneur d'électron et l'autre partie a le rôle d'accepteur d'électrons et donc un bon conducteur d'électrons.

Il ya des difficultés dans la synthèse du copolymère approprié et dans le contrôle de ses propriétés vu le grand nombre de paramètres qui entrent en jeu et la complexité structurale et morphologique du système en plus des exigences sur les performances électriques et la mobilité des charges libres. Nous mettons l'accent dans ces deux chapitres de la thèse sur cette complexité à travers une analyse détaillée des propriétés structurales, morphologiques et thermophysiques des composites à base de copolymères diblocs et de nanoparticules.

3.2. Cellules photovoltaïques à base de polymères

Les cellules solaires photovoltaïques utilisant le silicium représentent l'essentiel du marché actuel. Cependant, la technique du Si comme celle des composés inorganiques tels CdTe (Tellure de Cadmium), et GaAs (Arsenic de Galium) ont des inconvénients majeurs en relation avec le coût de production élevé, la pollution de l'environnement (composés dangereux provoquant le cancer en particulier) en plus de leur disponibilité limitée [149, 150]. Les cellules photovoltaïques utilisant des polymères dans la partie active représentent dans ce cas une alternative fiable et tout au moins un complément appréciable aux technologies inorganiques standards [151, 152,41].

Ces cellules de nouvelles générations présentent des avantages majeurs. La couche active constituée du composite polymère peut être élaborée selon des procédés beaucoup plus simples et de plus avec l'avantage important de pouvoir déposer cette couche en solution sur un substrat (surface) solide. Le coût d'élaboration est beaucoup plus faible que dans le cas des cellules inorganiques comme le Si, des surfaces plus grandes et plus flexibles peuvent être synthétisées. La flexibilité des cellules dépend des besoins dans les applications concrètes avec la préservation de la qualité mécanique, la bonne endurance des dispositifs et une grande résistance mécanique au cours du temps [153-155].

Le défi principal à surmonter réside dans la possibilité d'augmenter le rendement [155,156] qui reste faible mais qui malgré tout connaît une croissance régulière avec les efforts continus dans la recherche de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés de fabrication en maîtrisant les effets des paramètres qui entrent en jeu dans la filière polymère. Les effets de morphologie et d'architecture des matrices polymères se sont avérés d'une importance particulière comme nous allons le voir dans ce chapitre ainsi que le suivant [156, 157].

La partie active contenant la couche polymère reçoit la radiation incidente du soleil et la transforme en excitons qui sont des paires électrons/trous liées. Ces excitons sont ensuite dissociés en porteurs de charges libres qui vont s'acheminer vers les électrodes métallique pour former un courant électrique [158,40]. Le rendement quantique détermine la capacité du polymère à convertir les photons incidents en porteurs de charges qui sont ensuite véhiculé par l'un des deux mécanismes suivants : transport le long de chaîne ou par saut (hopping) d'une chaîne à une autre. La délocalisation et la diffusion des porteurs de charge le long de la chaîne sont gênées par la présence de défauts de structure et des perturbations dues à la présence d'impuretés ou de charges dans l'environnement immédiat. Les considérations de morphologie et de structure interchaînes deviennent alors cruciales puisqu'elles influencent les processus de diffusion et de sauts (hopping). Les chaînes sont souvent caractérisées par un certain degré de désordre qui entraîne des difficultés à localiser les niveaux HOMO et LUMO en présence d'une distribution aléatoire de sites permettant les sauts de charges (hopping) [159,160]. Les morphologies obtenues à partir de constituants Donneur/Accepteur nanostructurés ont fait l'objet d'un grand intérêt dû essentiellement à la possibilité d'un contact direct entre le bloc de polymère conjugué donneur (D) d'électrons et le bloc accepteur (A). Une grande surface de contact entre D et A facilite la récupération des excitons en vue de leur dissociation en porteurs de charges libres.

Des progrès ont été réalisés grâce à l'utilisation des structures de type réseaux conjugués interpénétrés, ainsi que les structures obtenues à l'aide de copolymères diblocs et leurs composites comprenant la molécule de fullerène et ses dérivés comme conducteurs électriques. Ces systèmes représentent actuellement une alternative de plus en plus forte à la technologie du silicium. Les efforts actuels de la recherche portent sur l'amélioration des propriétés optoélectroniques et l'adaptation de la morphologie du matériau polymère conformément aux besoins de la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique [161-163]. La molécule de fullerène et ses dérivés comptent actuellement parmi les accepteurs d'électrons les plus utilisés. Elles ont une grande solubilité dans les solvants classiques et permettant l'élaboration en solution. Un exemple fréquent de composites utilisés dans les cellules photovoltaïques est le P3HT (Poly 3-hexylthiophène) et le PCBM (1-3 methoxycarbonyl propyl – 1- phenyl-C60) [164-166]. Ces espèces chimiques sont disponibles sur le marché à des coûts abordables. Le fait d'avoir des constituants D et A en contact dans le cas d'un copolymère permet de réduire les pertes dans les étapes de diffusion et de

dissociation des excitons et fournit des chemins conduisant les charges libres vers les électrodes. La possibilité de contrôler les conditions de synthèse et l'obtention de la morphologie appropriée sous la forme de structures cristallines auto-assemblées à l'échelle nanoscopique offre le moyen de faire face au défi d'augmentation du rendement.

3.3. Auto-assemblage des copolymères diblocs et contrôle de la morphologie

Le contrôle des microstructures révélées par la morphologie des composites polymères conjugués/nanoparticules joue un rôle déterminant sur la diffusion des excitons jusqu'à l'interface donneur/accepteur où ils doivent être dissociés en porteurs de charges libres. Les systèmes les plus utilisés actuellement sont des mélanges de polymères conjugués et de nanoparticules de type PCBM (fullerène-C60 modifié). Ils donnent des réseaux qui montrent une morphologie de type bicontinue provenant d'une séparation de phase selon le mécanisme de décomposition spinodale. Les dimensions caractéristiques des microstructures obtenues sont de l'ordre de 10nm caractérisant les phases du donneur et de l'accepteur d'électrons. L'inconvénient majeur de cette méthode de séparation de phase est l'instabilité thermodynamique des structures résultantes de par une fragilité qui augmente avec le temps d'utilisation et une dégradation des performances particulièrement à des températures élevées (au dessus de 50°C). Les défis associés à l'instabilité des morphologies de type hétérojonction figées ont donné lieu à de nombreux travaux de recherche en vue de leur trouver des alternatives qui auraient une plus grande stabilité. C'est le cas par exemple des systèmes basés sur l'utilisation de copolymères diblocs et qui donnent lieu à la formation de microdomaines thermodynamiquement stables comme nous l'avons vu au chapitre 2. Ces macromolécules sont fabriquées à l'aide de deux espèces monomères liées par une liaison covalente forte. Elles ont retenu une attention particulière à cause des auto-assemblages en hiérarchie de morphologies sous forme de microdomaines périodiques [167]. Une telle auto-organisation provient de la séparation de phase entre les chaînes. Cependant, puisque les deux blocs sont liés chimiquement, des structures ordonnées dites frustrés apparaissent. La nature de la structure obtenue dépend de la compétition entre deux effets majeurs. La tension interfaciale séparant les domaines des deux blocs de la chaîne et l'entropie conformationnelle de la macromolécule. L'équilibre entre ces deux interactions donne lieu à un diagramme de phase classique élaboré pour la première fois par Leibler dans le cas des interactions faibles (WSL

pour Weak segregation Limit) et généralisé plus tard par Bates et Fredrickson aux fortes interactions (SSL pour Strong Segregation Limit) [168, 169]. Ce diagramme de phase dépend du degré de polymérisation N , de la fraction volumique f de l'un des constituants (l'autre étant $1-f$ à cause de l'hypothèse d'incompressibilité) et du paramètre d'interaction de Flory χ_{AB} . Des considérations thermodynamiques provenant de la minimisation de l'énergie libre donnent le diagramme de phase classique de la figure 2-4 [83,170]. Ce diagramme montre plusieurs structures qui émergent selon la composition f et le degré de ségrégation du copolymère dibloc. Les morphologies de type lamellaire, cylindrique, sphérique ou gyroïdal, sont indiquées sur cette figure [168-171].

Deux principales stratégies permettent d'utiliser d'une façon avantageuse l'auto-assemblage des copolymères diblocs dans la fabrication des systèmes à hétérojonction. La première est la stratégie qui consiste à lier un bloc de polymère conjugué semi-conducteur à un bloc isolant. Un exemple est fourni par le dibloc dans lequel la partie A conduit les trous comme le P3HT et la partie B est un isolant comme le PS. Dans ce cas, il faut avoir recours à un constituant riche en électron (donneur d'électrons) comme le PCBM. Dans cette stratégie, l'additif PCBM serait piégé (ou séquestré) dans la partie amorphe du copolymère comme par exemple à l'interface des deux domaines A et B pour former un chemin permettant aux charges libres (électrons, trous dissociés) de circuler vers les électrodes. Cependant, l'implémentation de cette stratégie est plutôt ardue à cause de la complexité des systèmes à plusieurs constituants en place. Des travaux sont toujours en cours pour améliorer notre compréhension et trouver des explications aux problèmes fondamentaux qui restent posés et éventuellement réduire la complexité actuelle. Le chapitre 4 suivant est un effort dans ce sens. La deuxième stratégie souvent adoptée par plusieurs équipes de recherche consiste à combiner au sein de la même chaîne copolymère un bloc donneur d'électrons et un autre conducteur d'électrons. Des travaux sont conduits actuellement sur la base d'un dibloc rigide/flexible pour lequel un diagramme de phase complet de type flexible/flexible n'est pas encore établi d'une façon complète et définitive.

3.4. Copolymère dibloc flexible/rigide

Une attention particulière a été accordée dans la littérature spécialisée au dibloc flexible/rigide (**figure 3-1**). Une telle chaîne donne lieu à une mobilité accrue des porteurs de charges et par conséquent un rendement plus élevé [172]. Le diagramme de phase correspondant montre des phases ordonnées différentes provenant de l'ordre orientationnel de type cristal liquide caractérisant le bloc rigide. En effet, un ordre d'orientation est possible soit par un changement de température (cristal liquide thermotrope) soit par une augmentation de la concentration des chaînes (cristal liquide lyotrope). Un modèle de champ moyen basé sur la théorie de Maier-Saupe qui décrit l'ordre nématique a été utilisé [173]. De plus, la théorie de Flory-Hyggins donne l'énergie libre du mélange polymère/cristal liquide et permet d'établir le diagramme de phase à travers la binodale et la spinodale. Dans le cas d'un copolymère dibloc flexible/rigide, on peut avoir un ordre smectique décrit par une adaptation de la théorie de Maier-Saupe proposée par Mc Millan.

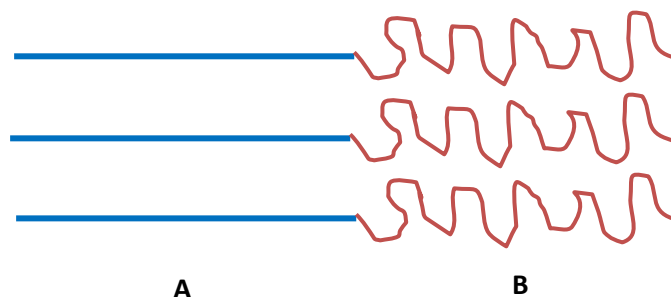


Figure 3-1: Copolymère dibloc de type rigide-flexible (ou rod-coil)

Des efforts de recherche sont encore nécessaires pour élucider l'effet de la rigidité de la chaîne sur la miscibilité et le mécanisme de formation des structures ordonnées dans le cas d'un dibloc flexible/rigide en présence de nanoparticules de type PCBM. L'idéal serait que la taille des phases D et A soit inférieure à la distance moyenne de diffusion des excitons et que des chemins soient disponibles pour que les charges libres puissent arriver aux électrodes sans perte. Par conséquent, des morphologies montrant une phase D entourée d'une façon appropriée par la phase A sont étudiées en priorité avec un grand soin. Cet aspect représente un défi majeur dans la recherche actuelle pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques à base de polymères. Certaines études considèrent en détail le dépôt des films

de polymères sur une surface métallique jouant le rôle d'électrode. Le traitement thermique après le dépôt du film, la nature du solvant, sa qualité de solvation pour les deux blocs, son taux d'évaporation sont des aspects fondamentaux dans le processus de fabrication des cellules photovoltaïques. Une bonne sélection de la nature chimique des deux constituants du copolymère dibloc ayant des propriétés électroniques adéquates, une bonne stratégie d'élaboration de la morphologie des chaînes interpénétrées et d'une hétérojonction appropriée constituent la démarche actuelle adoptée par de nombreux chercheurs.

3.5. Conclusion

Il est communément admis que le développement des technologies photovoltaïques à base de polymères offre une voie qui suscite des espoirs énormes dans le domaine de l'utilisation de l'énergie solaire pour le développement économique durable et harmonieux. Les copolymères diblocs offrent une possibilité réelle sur cette voie et permet d'obtenir des composites efficaces stables et résistants avec le temps et l'utilisation dans des conditions extrêmes. Il ya cependant certaines barrières à franchir comme le recours à des systèmes bons conducteurs et la nécessité de mieux comprendre le mécanisme de formation des morphologies de type hétérojonction. La présence d'un nombre élevé de paramètres qui joue un rôle important dans ce mécanisme introduit des difficultés supplémentaires. Nous avons dans ce chapitre survolé certains aspects et montré les caractéristiques spécifiques des copolymères diblocs flexible/rigide et la présence de nanoparticules comme le PCBM.

Nous avons évoqué surtout les aspects reliés aux systèmes à base de copolymère rigide/flexible ainsi que le cas où des nanoparticules sont présentes dans la matrice copolymère. Du point de vue fondamental, il n'y a en principe pas d'obstacles à utiliser les mêmes concepts à des morphologies de type hétérojonction à condition de choisir la méthode d'élaboration appropriée et synthétiser le bon copolymère dibloc semiconducteur.

Des travaux sur les matériaux composites copolymères/nanoparticules suggèrent que la présence d'additifs comme le PCBM ajoutés à un dibloc P3HT-PS où le premier bloc est un semiconducteur et le second est amorphe devrait induire une ségrégation efficace à l'interface d'une structure de séparation microphase. Pour cela, des travaux sont nécessaires pour bien comprendre les effets des paramètres thermodynamiques régissant le mélange à trois

constituants dibloc/nanoparticules (PCBM). Une fois que ces aspects sont maîtrisés et le diagramme de phase du système considéré établi, les copolymères diblocs peuvent être très utiles en permettant de renforcer les structures anisotropiques. Des techniques sont disponibles pour augmenter la surface des phases anisotropes et réduire le nombre de défauts ce qui est un défi majeur pour les applications dans l'électronique des polymères [174-178]. On a démontré que le recours à des copolymères dans l'un des blocs est donneur et en même temps bon conducteur de trous comme le P3HT (qui est un exemple fréquent) alors que le second bloc est de caractère aliphatique comme le polyéthylène est envisageable. Le bloc non électronique sert à diminuer la diffusion d'oxygène en augmentant la stabilité et la durée de vie du dispositif photovoltaïque. Sachant que les polymères électroniques sont généralement très sensibles à la dégradation par oxydation atmosphérique, ce qui est déterminant du point de vue des applications pratiques. Les copolymères de type PS-P3HT sont très utiles en présence de PCBM qui a tendance à être piégé au sein du bloc non électronique, en l'occurrence le PE. Ce mélange donnerait un système thermodynamiquement stable de la famille des systèmes de type hétérojonction.

Chapitre 4

Propriétés structurales de composites copolymères / nanoparticules susceptibles d'être utilisés dans les cellules photovoltaïques

4.1. Introduction

La motivation de ce chapitre vient de notre conviction et de nos recherches bibliographiques selon lesquelles les questions de morphologie et de structures sont au centre de la problématique du développement de la conversion photovoltaïque basée sur l'utilisation de parties actives constituées de composites polymères/nanoparticules.

Pour se convaincre de l'importance des propriétés structurales et morphologiques, nous présentons des exemples classiques de la littérature montrant des schémas et des clichés de microscopie électronique. Les structures de type hétérojonction montrées sur la figure [202], sont des exemples qui reviennent d'une façon récurrente dans les articles publiés, les revues spécialisées et les thèses de doctorat. Ainsi pour rester dans cet ordre d'idée, nous avons dans ce chapitre apporté une contribution originale que nous espérons utile pour la communauté scientifique sachant les grandes perspectives de développement de la filière combinée solaire/photovoltaïque/polymère.

Nous analysons les propriétés structurales des composites dibloc copolymères/nanoparticules d'un point de vue théorique à l'aide du modèle dit RPA (pour Random Phase approximation ou Approximation de la phase aléatoire) à la limite de ségrégation faible (WSL pour Weak

Segregation Limit). On montre que la fonction de diffusion permet l'interprétation adéquate des données expérimentales obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles (ou SANS pour Small Angle Neutron Scattering) sur le système poly(Norbornene-b-d-Norbornenedicarboxylic acid) / Fe_3O_4 nanoparticules dans tout le domaine des petits angles. Plusieurs compositions ont été considérées et les résultats analysés à la fois sur le plan théorique et expérimental nous montrons que le recours au modèle de RPA pourrait se traduire par une bien meilleure compréhension et déboucher sur la mise au point de matériaux performants hybrides répondant à des propriétés structurales et morphologiques prédéterminées à l'avance.

4.2. Systèmes hybrides copolymères/NPs

L'analyse des propriétés structurales des matériaux auto-assemblés est un domaine de recherche probablement encore dans sa phase d'émergence et qui déjà retient l'attention d'un grand nombre de chercheurs à travers le monde pour son intérêt scientifique indéniable et pour les perspectives technologiques très vastes et ouvertes. Les copolymères diblocs représentent une catégorie de matériaux qui occupe une place de choix dans cet intérêt et ces perspectives. Ils ont fait l'objet de très nombreux travaux dans différents contextes depuis des décennies et cependant leur intérêt reste d'une grande actualité en particulier dans le domaine du développement des cellules solaires photovoltaïques. Leur capacité à donner différentes microstructures leur a permis d'être utilisés dans la mise au point de matériaux nouveaux présentant des fonctionnalités diversifiées et des propriétés combinées dotées de caractéristiques physico-chimiques contrôlables presque à volonté.

Les avantages vont de la fabrication, la conception, l'élaboration, la synthèse faciles à la mise au point de surfaces nano-structurées en passant par des utilisations dans le domaine du stockage de l'information (TIC), des dispositifs photovoltaïques et des batteries de polyélectrolytes solides [179-182]. Les quinze dernières années ont permis des développements nombreux à travers la découverte de nouvelles microstructures accessibles sur des matériaux composites contenant des copolymères diblocs. Les matériaux hybrides sont obtenus en mélangeant de tels copolymères avec des opportunités ouvertes par le

couplage des propriétés physiques de la matrice copolymère et les caractéristiques optoélectroniques des nanoparticules.

En général, les effets des nanoparticules sur le matériau composites dépendent fortement de leur dispersion dans la matrice et de la morphologie résultante [183,184]. Ainsi, le contrôle des effets des paramètres qui déterminent cette dispersion est primordial et fait l'objet de nombreux travaux de recherche et de développement. Les travaux pionniers dans ce domaine menés par l'équipe Ausserée et co-auteurs [185,186] sur des films à base de polystyrène-nanoparticules de magnétites greffées et dispersées dans une matrice de polystyrène/méthylmethacrylate ont été parmi les premiers à démontrer la capacité d'organisation des nanoparticules dans un réseau structuré. Ces auteurs ont proposé l'idée d'une distribution uniforme dans la matrice et d'un alignement à travers le domaine central selon la taille de la nanoparticule.

Les simulations numériques effectuées par Balazs et al. [187] ont permis d'éclairer le rôle des forces qui gouvernent le phénomène de ségrégation à mesure que la taille des nanoparticules augmente. Leurs travaux ont conduit à l'établissement du diagramme de phase du mélange copolymère dibloc/nanoparticules et la dépendance des propriétés optiques de la microstructure formée. Le rôle des interactions enthalpiques et leurs effets sur les microstructures ont été aussi mis en évidence [188-191]. La disponibilité des techniques de caractérisation des microstructures a été un préalable à la bonne compréhension des effets des paramètres qui influent sur la formation et le contrôle des microstructures. La plupart des études expérimentales ont été réalisées grâce à l'utilisation de la microscopie électronique. Cette technique est certainement puissante mais elle présente de nombreux inconvénients comme l'échantillonnage de petits volumes donnant peu d'information sur les échanges énergétiques impliqués dans la formation des microstructures. La diffusion de neutrons aux petits angles est utile et convient parfaitement aux mesures non destructives des dimensions caractérisant les structures à l'échelle nanométrique. Le choix des neutrons est dicté par la longueur de diffusion cohérente. Le marquage à travers le remplacement isotopique de l'atome d'hydrogène par le deutérium permet d'augmenter d'une façon significative le contraste et donc le niveau du signal cohérent. La diffusion de neutrons aux petits angles est fréquemment utilisée pour déterminer les propriétés structurales comme les distances caractéristiques des microstructures formées par les composites de copolymères et des

nanoparticules. L'interprétation des spectres de diffusion est souvent rendue difficile à cause des effets compliqués et combinés de la nanoparticule et du copolymère et leurs interactions. On montre qu'à la limite dite de faible ségrégation (WSL), les données expérimentales peuvent être validées par les prédictions théoriques obtenues dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire ou RPA [192-198]. Une telle approximation peut donc constituer une bonne base pour l'interprétation des mesures de DNPA de composites tel que le mélange copolymère dibloc/nanoparticules [199,200]. C'est un moyen pour avoir accès aux paramètres thermodynamiques et à la caractérisation de l'influence de l'additif constitué par les nanoparticules.

Au paragraphe suivant, nous déterminons les facteurs de structure relatifs au dibloc pure et au dibloc en présence de nanoparticules constituées par l'oxyde de Fer en solution et en masse. Nous considérons les résultats expérimentaux obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles sur différents systèmes de copolymères diblocs en présence et en l'absence de nanoparticules montrant des structures lamellaires sensibles à la composition du copolymère et à la concentration des nanoparticules.

4.3. Le modèle de RPA pour le système copolymère dibloc/nanoparticules

Considérons un système constitué de NPs immergées dans une solution de copolymères diblocs en supposant que toutes les chaînes ont le même degré de polymérisation N . La composition du copolymère est définie par le paramètre $x \equiv \frac{N_A}{N} \equiv \frac{\varphi_A}{\varphi_{BCP}}$, φ_{BCP} étant la fraction volumique du copolymère alors que $\varphi_{NP} = 1 - \varphi_S - \varphi_{BCP}$ est la fraction volumique de nanoparticules et φ_S celle du solvant.

Notons que $N \equiv N_A + N_B$ en désignant par N_A et N_B , les nombres de monomères de type A et B dans chaque chaîne et en supposant que ces nombres sont très supérieurs à 1.

L'intensité diffusée par un mélange à plusieurs constituants s'écrit en général sous forme matricielle comme suit

$$I(q) = \alpha^T S(q) \alpha \quad (4.1)$$

où α est le vecteur colonne des facteurs de contraste dépendant des longueurs de diffusion de chaque constituant du mélange; $S(q)$ est une matrice carrée formée des facteurs de structure partiels. Dans le cas présent, il s'agit d'une matrice 3×3 alors que q représente l'amplitude du vecteur d'onde $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$; λ étant la longueur d'onde de la radiation incidente et θ l'angle de diffusion. La matrice $S(q)$ est obtenue dans le cadre de la RPA, sous la forme suivante

$$S^{-1}(q) = S_0^{-1}(q) + v \quad (4.2)$$

$S_0(q)$ étant la matrice des facteurs de structure sans interaction alors que v représente la matrice des interactions qui est dans le cas présent définie par des interactions de type volume exclu comme nous allons le voir ci-dessous.

Pour le système qui nous intéresse, la matrice des facteurs de structure sans interaction $S_0(q)$ s'écrit

$$S_0^{-1}(q) = \begin{pmatrix} \frac{S_{0BB}(q)}{\Delta S_0(q)} & \frac{S_{0AB}(q)}{\Delta S_0(q)} & 0 \\ -\frac{S_{0AB}(q)}{\Delta S_0(q)} & \frac{S_{0AA}(q)}{\Delta S_0(q)} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\Delta S_{0NP}(q)} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

avec $\Delta S_0(q) = S_{0AA}(q)S_{0BB}(q) - S_{0AB}^2(q)$. Les éléments de la matrice $S_0(q)$ ou facteurs de structures sans interaction des différents constituants du mélange sont

$$S_{0AA}(q) = \varphi_A N_A P_A(q) \quad (4.4a)$$

$$S_{0BB}(q) = \varphi_B N_B P_B(q) \quad (4.4b)$$

$$S_{0AB}(q) = \sqrt{\varphi_A N_A \varphi_B N_B} P_{AB}(q) \quad (4.4c)$$

$$S_{0NP}(q) = \varphi_{NP} P_{NP}(q) \quad (4.4d)$$

Pour simplifier les équations, nous avons remplacé le volume de référence (volume d'une case dans le réseau de Flory) par l'unité. Nous pouvons vérifier que les facteurs de structure relatifs au mélange copolymère / nanoparticule sont

$$S_{AA}(q) = \frac{(S_{0AA} + v_{BB}\Delta S_0)(1 + v_{NP}S_{0NP}) - v_{BNP}^2 S_{0NP}\Delta S_0}{S_{0NP}\Delta S_0 Det} \quad (4.11a)$$

$$S_{BB}(q) = \frac{(S_{0BB} + v_{AA}\Delta S_0)(1 + v_{NP}S_{0NP}) - v_{ANP}^2 S_{0NP}\Delta S_0}{S_{0NP}\Delta S_0 Det} \quad (4.11b)$$

$$S_{AB}(q) = \frac{(-S_{0AB} + v_{AB}\Delta S_0)(1 + v_{NP}S_{0NP}) - v_{ANP}v_{BNP}S_{0NP}\Delta S_0}{S_{0NP}\Delta S_0 Det} \quad (4.11c)$$

$$Det = \frac{1}{\Delta S_0^2 S_{0NP}} \{ (1 + v_{NP}S_{0NP}) [(S_{0BB} + v_{AA}\Delta S_0)(S_{0AA} + v_{BB}\Delta S_0) - (-S_{0AB} + v_{AB}\Delta S_0)^2] - S_{0NP}\Delta S_0 [v_{BNP}^2 (S_{0BB} + v_{AA}\Delta S_0) + v_{ANP}^2 (S_{0AA} + v_{BB}\Delta S_0) + 2v_{ANP}v_{BNP}(-S_{0AB} + v_{AB}\Delta S_0)] \} \quad (4.11d)$$

Il est possible d'introduire d'autres facteurs de structure accessibles expérimentalement. A titre d'exemple, si les deux blocs du copolymère ont un contraste nul, on obtient le facteur de structure total $S_T(q)$

$$S_T(q) = \langle \rho_T(q)\rho_T(-q) \rangle = S_{AA}(q) + S_{BB}(q) + 2S_{AB}(q) \quad (4.12)$$

D'un autre côté, si nous nous plaçons dans les conditions dites de contraste moyen nul ou zero average contrast condition, nous mesurons $S_I(q)$ donné par

$$S_I(q) = \langle \rho_I(q)\rho_I(-q) \rangle = \frac{S_{AA}(q)}{x^2} + \frac{S_{BB}(q)}{(1-x)^2} - 2\frac{S_{AB}(q)}{x(1-x)} \quad (4.13)$$

En notant que la densité totale $\rho_T(q)$ et de fluctuation de composition $\rho_I(q)$ sont définies comme suit $\rho_T(q) = \rho_A(q) + \rho_B(q)$, $\rho_I(q) = \frac{\rho_A}{x} - \frac{\rho_B}{(1-x)}$

Maintenant si l'on suppose que du point de vue thermodynamique, la qualité de solvant est la même pour les deux blocs et ainsi les paramètres d'interactions χ_{AS} et χ_{BS} sont égaux, on peut mettre les paramètres de volume exclu sous la forme simplifiée

$$v_{AA} = v_{BB} \equiv v = \left(\frac{1}{\varphi_S} - 2\chi_{AS}\right) = \left(\frac{1}{\varphi_S} - 2\chi_{BS}\right) \quad (4.14a)$$

$$v_{AB} = v + \chi_{AB} \quad (4.14b)$$

La question qui nous intéresse est d'explorer les conséquences d'une compatibilité accrue des nanoparticules vis-à-vis du bloc B qui s'exprime par les conditions suivantes

$$\chi_{BNP} = 0; \chi_{BS} = \chi_{NPS}; v_{BNP} = v_{NPNP} \equiv v'; v_{ANP} = v' + \chi_{ANP}$$

Un tel système peut être visualisé à l'aide de la figure 4-1. En combinant les équations 4-(11-13) et en définissant $S_{0T}(q) = S_{0AA}(q) + S_{0BB}(q) + 2S_{0AB}(q)$, on obtient

$$S_T(q) = \frac{(1 + v'S_{0NP})(S_{0T} - 2\chi_{AB}\Delta S_0) - \chi_{ANP}^2 S_{0NP}\Delta S_0}{S_{0NP}\Delta S_0 Det} \quad (4.16a)$$

$$S_I(q) =$$

$$\frac{(1+v'S_{0NP})\{(1-x)^2 S_{0AA} + x^2 S_{0BB} - 2x(1-x)S_{0AB} + (2x(1-x)\chi_{AB} + v)\Delta S_0\} - (xv_{ANP} + (1-x)v_{BNP})^2 S_{0NP}\Delta S_0}{x^2(1-x)^2 S_{0NP}\Delta S_0 Det}$$

$$(4.16b)$$

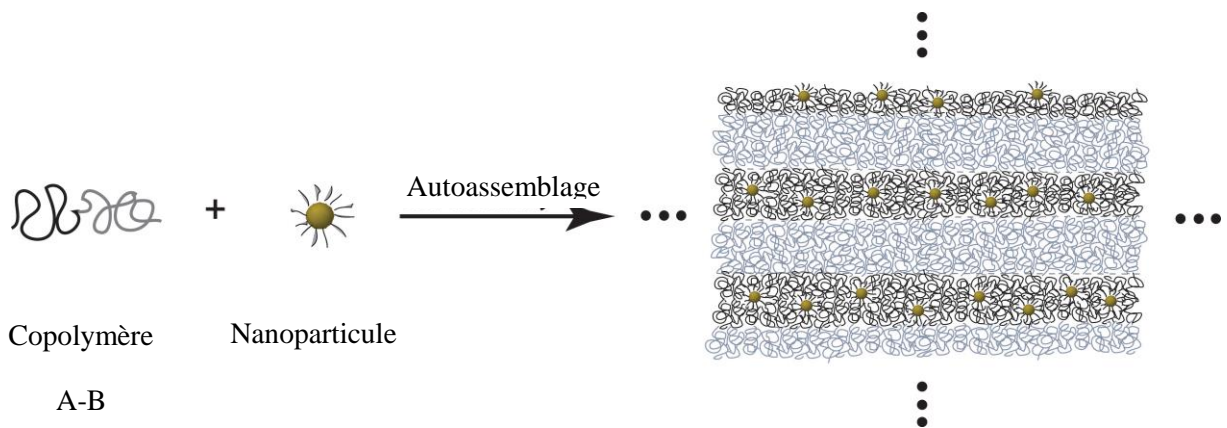


Figure 4-1: Microstructure du mélange copolymère dibloc AB/nanoparticule de type lamellaire. Les particules sont supposées avoir une affinité chimique vis-à-vis du bloc B.

Il est à noter que les propriétés structurales des copolymères diblocs en phase désordonnée sont bien comprises alors que celles du composite copolymère/nanoparticules le sont beaucoup moins et présentent de grandes complications puisque de nombreux paramètres jouent un rôle significatif en même temps. Afin d'éviter les complications d'ordre purement mathématique qui viendraient obscurcir les effets majeurs et dominants, nous supposons que les nanoparticules ont un volume exclu nul, c'est-à-dire $v' = 0$. Cette limite est compatible dans le cas de nanoparticules du type fullerène (C₆₀ ou PCBM) ce qui nous permet de réduire l'équation (4-16) sous la forme simple suivante :

$$S_T(q) = \frac{S_{0T} - (2\chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 S_{0NP}) \Delta S_0}{1 + \nu(S_{0T} - (2\chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 S_{0NP}) \Delta S_0) + 2\chi_{AB} S_{0AB} - \chi_{AB}^2 \Delta S_0 - \chi_{ANP}^2 S_{0AA} S_{0NP}} \quad (4.17a)$$

$$S_I(q) = \frac{x^2(S_{0T} - (2\chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 S_{0NP}) \Delta S_0) + (S_{0AA} + \nu \Delta S_0) - 2x(S_{0AA} + S_{0AB} - \chi_{AB} S_0)}{x^2(1-x)^2(1 + \nu(S_{0T} - (2\chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 S_{0NP}) \Delta S_0) + 2\chi_{AB} S_{0AB} - \chi_{AB}^2 \Delta S_0 - \chi_{ANP}^2 S_{0AA} S_{0NP})} \quad (4.17b)$$

En prenant la limite $\phi_{NP} \rightarrow 0$ ou $S_{0NP} \rightarrow 0$, on retrouve bien le cas du copolymère dibloc seul et les résultats classiques de Liebler [200]. Dans le cadre d'une théorie de champ moyen, le diagramme de phase est dicté par le paramètre de Flory Huggins χ_{AB} , le degré de polymérisation total N et la composition x sachant que le produit $\chi_{AB}N$ détermine le degré de compatibilité ou de séparation de phase des blocs A et B. La stabilité et la nature des structures obtenues à l'équilibre dépendent de la compétition entre la tension interfaciale des phases en équilibre et l'entropie conformationnelle des chaînes. Par conséquent, la structure obtenue dépend de la composition x du dibloc, du paramètre d'interaction χ_{AB} ou encore de la température. On observe une structure en couches lamellaires si les blocs A et B ont des longueurs proches ($N_A \sim N_B$, $x \sim 1/2$), une structure cylindrique ou sphérique si N_A et N_B sont très différents entre eux et x très différent de $1/2$. La limite d'un copolymère pure AB est obtenue à partir de l'équation 4-17 en posant $\nu \rightarrow \infty$ (or $\phi_S \rightarrow 0$), ce qui donne $S_T(q) = 0$; $S_{AA}(q) = S_{BB}(q) = -S_{AB}(q) = S_I(q) \equiv \tilde{S}$ avec

$$\tilde{S}(q) = S_I(q)|_{\nu \rightarrow \infty} = \frac{\Delta S_0(q)}{x^2(1-x)^2 \{S_{0T}(q) - (2\chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 S_{0NP}(q)) \Delta S_0(q)\}} \quad (4.18)$$

Après des transformations simples, cette équation peut être mise sous la forme suivante

$$\frac{\tilde{S}^{-1}(q)}{x^2(1-x)} = \frac{S_{0T}(q)}{\Delta S_0(q)} - 2\chi_{eff}(q) \quad (4.19a)$$

$$\chi_{eff}(q) = \chi_{AB} + \frac{\chi_{ANP}^2 S_{0NP}(q)}{2} \quad (4.19b)$$

Le paramètre d'interaction effectif χ_{eff} se réduit bien à χ_{AB} en posant $\varphi_{NP} = 0$. L'équation 4-19b montre que l'insertion des nanoparticules dans le copolymère dibloc augmente l'interaction apparente et effective entre les deux blocs donc elle génère une incompatibilité accrue du système

Cas d'un dibloc symétrique ($x = 1/2$)

Afin de simplifier encore plus l'analyse, nous allons considérer le cas d'un dibloc symétrique pour lequel $x = 1/2$. Les facteurs de forme des deux blocs $P_A(q)$ et $P_B(q)$ sont alors égaux et $P_{AB}(q)$ se simplifie

$$P_A(q) = P_B(q) = P_{1/2}(q) ; P_{AB}(q) = 2P_T(q) - P_{1/2}(q)$$

En utilisant ces simplifications, nous obtenons

$$S_{0AA}(q) = S_{0BB}(q) \equiv S_0(q) = \frac{\varphi_{BCPN}}{4} P_{1/2}(q) \quad (4.20a)$$

$$S_{0AB}(q) \equiv S'_0(q) = \frac{\varphi_{BCPN}}{4} P_{12}(q) = \frac{\varphi_{BCPN}}{4} (2P_T(q) - P_{1/2}(q)) \quad (4.20b)$$

$$\tilde{S}(q) = 8 \frac{S_0(q) - S'_0(q)}{1 - \chi_{eff}(q)(S_0(q) - S'_0(q))} = \frac{4\varphi_{BCPN}(P_{1/2}(q) - P_T(q))}{1 - \frac{\chi_{eff}(q)}{2} \varphi_{BCPN}(P_{1/2}(q) - P_T(q))} \quad (4.21)$$

Le paramètre d'interaction effectif $\chi_{eff}(q)$ s'écrit

$$\chi_{eff}(q) = \chi_{AB} + \chi_{ANP}^2 \varphi_{NP} P_{NP}(q) / 2 \quad (4.22)$$

A la limite thermodynamique où $q = 0$, nous observons que $\tilde{S}(q = 0)$ est toujours nul ce qui implique qu'il n'y a pas de séparation macrophase selon $\tilde{S}(q = 0)$. D'un autre côté, $\tilde{S}(q)$ diverge lorsque le paramètre d'interaction atteint la valeur $\chi_{AB,Crit}^{BCP/NP}$ donnée par l'équation suivante

$$\chi_{AB,Crit}^{BCP/NP} = \frac{2}{\varphi_{BCPN} \left(P_{1/2}(q^*) - P_T(q^*) \right)} - \frac{\chi_{ANP}^2 \varphi_{NP} P_{NP}(q^*)}{2} \equiv \chi_{AB,Crit}^{BCP} - \frac{\chi_{ANP}^2 \varphi_{NP} P_{NP}(q^*)}{2} \quad (4.23)$$

Lorsque l'interaction entre les nanoparticules et le bloc A augmente, ou lorsque la concentration des nanoparticules augmente, alors le paramètre critique $\chi_{AB,Crit}^{BCP/NP}$ diminue par suite d'un renforcement de l'incompatibilité en présence des nanoparticules. Le paramètre critique apparent atteint sa limite supérieure lorsque $\phi_{BCP} \rightarrow 1$ (ou $\phi_{NP} \rightarrow 0$), c'est-à-dire

$$\chi_{AB,Crit}^{BCP/NP} \rightarrow \chi_{AB,Crit}^{BCP} = \frac{2}{N[P_{1/2}(q^*) - P_T(q^*)]} \cong \frac{10}{N} \quad (4.24)$$

A cette limite, l'incompatibilité inhérente aux deux blocs entraîne la transition ordre-désordre qui prend place à la température T_{ODT} et au dessus de laquelle, le système est dans un état désordonné. A la transition ordre-désordre (ou ODT pour *Order Disorder Transition* ou encore MST pour *Microphase Separation Transition*), la hauteur du pic du facteur de structure diverge. Ces résultats sont bien connus mais demeurent néanmoins utiles pour les expérimentateurs sachant qu'ils ont été souvent utilisés pour obtenir une estimation du paramètre effectif d'interaction entre les blocs d'un copolymère. La position du pic q^* et d'une façon équivalente, la période spatiale $d = \frac{2\pi}{q^*}$ peuvent être obtenues à partir de la dérivée des équations en fonction de q . Nous avons

$$\frac{\partial}{\partial q} (P_{1/2}(q) - P_T(q))^{-1} = \frac{1}{4} \phi_{BCP} N \chi_{ANP}^2 \phi_{NP} \frac{\partial}{\partial q} P_{NP}(q) \quad (4.25)$$

Cette équation se réduit à la dérivée $\frac{\partial}{\partial q} P_{1/2}(q) = \frac{\partial}{\partial q} P_T(q)$ lorsque les nanoparticules sont absentes du système ou lorsque l'interaction entre les nanoparticules et le bloc A est nulle. Dans ce cas, $\tilde{S}(q)$ montre un maximum (pic) à $q^* = q_0^*$ indiquant une corrélation des fluctuations de composition à l'échelle de la taille du polymère, c'est-à-dire $q_0^* R_{g0} = \sqrt{3.79}$. Il est utile de noter que dans le cas d'une structure lamellaire du mélange BCP/NP ayant une distribution uniforme des particules au sein du bloc compatible, toute modification dans les tailles des domaines (ou phases) peut être déterminée à l'aide d'un argument d'énergie libre suggéré par Ausserre et al [191,193,194].

4.4. Exemple d'application : Dibloc de Norbornene / Fe_2O_3

Nous allons explorer dans ce paragraphe les prédictions théoriques selon la RPA en relation avec les effets des nanoparticules sur les propriétés structurales du copolymère dibloc. Nous considérons pour cela les résultats de DNPA rapportés récemment dans les références

[207,208] concernant le mélange poly(Norbornène-b-d-norbornène dicarboxylic acid) en présence de nanoparticules de Fe_2O_3 . Cette étude a été sélectionnée parce qu'à notre connaissance, c'est le seul cas d'un système BCP/NPs analysé par DNPA au voisinage de la transition ordre-désordre (ODT) donc à la limite de faible ségrégation (WSL pour Weak Segregation Limit). Dans cette limite, la condition $\chi_{AB}N \leq 10$ est satisfaite en diminuant soit χ_{AB} (en chauffant et donc en augmentant l'entropie) soit N . Le système est soumis à une contribution entropique dépassant le coût énergétique nécessaire pour mélanger les espèces A et B donnant lieu à une phase désordonnée. Dans le cas d'un dibloc seul (sans nanoparticules), les chaînes demeurent gaussiennes non perturbées par les effets de volume exclu malgré la transition ODT induite par une compétition des effets énergétiques et entropiques. La liaison covalente entre les deux blocs et leur incompatibilité donnent lieu à un trou de corrélation qui se manifeste dans la courbe de diffusion par un pic à q_0^* correspondant à une longueur caractéristique $d_0 = \frac{2\pi}{q_0^*} \sim R_{g0} \sim l\sqrt{N}$ reflétant les fluctuations de composition.

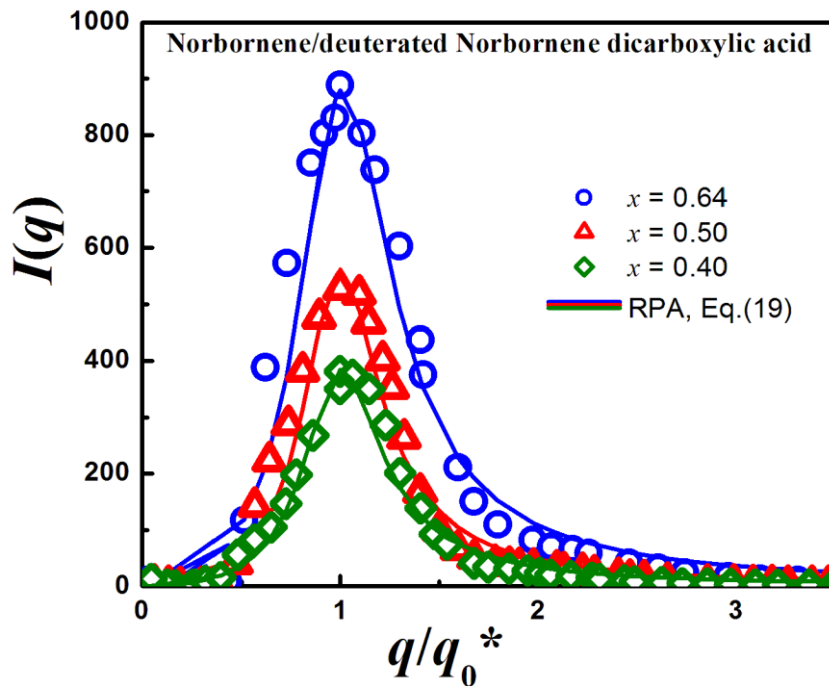
Rappelons que R_{g0} est le rayon de giration du copolymère seul (sans NPs). Dans cette étude expérimentale, les caractéristiques du mélange sont données dans le tableau suivant.

| N | $x_{\text{NOR}}/\text{NORCOOH}$ | $q_0^*(\text{Å}^{-1})$ | $R_{g0}, (\text{Å})$ | $q^*(\text{Å}^{-1})$ | $R_g, (\text{Å})$ | χ_{AB} | $\phi_{\text{NP}}\%$ | $2R_{\text{NP}} (\text{Å})$ | $2R_{\text{NP}}/R_{g0}$ |
|------------|---------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 480 | 0.64/0.36 | 0.008522 | 228.5 | 0.010802 | 180.2 | 0.02295 | 6 | 104 | 0.455 |
| 510 | 0.50/0.50 | 0.00966 | 201.5 | 0.016468 | 118.2 | 0.019 | 7 | 107 | 0.531 |
| 550 | 0.40/0.60 | 0.010982 | 177.3 | 0.013565 | 143.5 | 0.019 | 10 | 160 | 0.902 |

Tableau 4.1 : Caractéristiques d'une série de copolymères diblocs Norbornène (NOR/NORCOOH) et leurs homologues dopés, utilisées pour ajuster les données de DNPA avec les prédictions de RPA. Les valeurs de R_{g0} ont été extraites à partir des données de DNPA et utilisées pour les calculs théoriques.

Le diamètre de la nanoparticule est $2R_{\text{NP}} = 10.4 ; 10.7$ et 16 nm pour des fractions volumiques de poly(norbornène) égales à $0.64 ; 0.50 ;$ et 0.40 , respectivement. Les masses molaires du copolymère sont $M_n = 55941, 65074$ et 75146 g/mol [201]. Les figures 4-2 a et b permettent de tester la capacité du modèle de RPA à décrire les résultats expérimentaux.

a)



b)

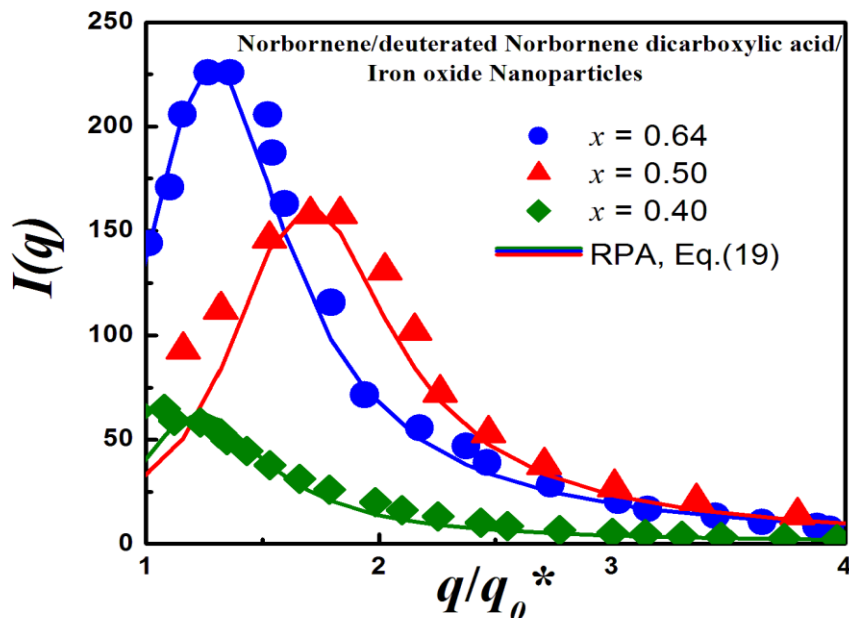


Figure 4-2: a) DNPA du copolymère dibloc. b) DNPA du copolymère dibloc dopé avec des nanoparticules d'oxyde de fer. Les symboles représentent les données expérimentales de Akcora et al. [201] et les lignes continues celles des prédictions théoriques (voir eq. (19)) pour le copolymère seul (figure 4-2a) et en présence de nanoparticules (figure 4-2b) à $\phi_{NP} = 0.01$.

différentes compositions x . Nous montrons sur cette figure les intensités diffusées $I(q) \sim (\alpha_{Nor} - \alpha_{NorCOOH})^2 \tilde{S}(q)$. α_{Nor} et $\alpha_{NorCOOH}$ étant les longueurs de diffusion du norbornène et son homologue deutérié acide norbornène dicarboxylique (voir équation 4-19) en fonction du vecteur d'onde normalisé q/q_0^* . Celui-ci a été choisi pour permettre une meilleure comparaison des résultats correspondant aux systèmes différents. Pour chaque système, nous avons utilisé les valeurs de q_0^* extraites des données expérimentales (voir tableau 4-1). Ces figures montrent que les tendances expérimentales sont cohérentes avec les calculs théoriques. En particulier l'intensité $I(q)$ (ou encore $\tilde{S}(q)$) est nulle à $q = 0$ pour toutes les compositions et le pic apparaît à $\frac{q}{q_0^*} = 1$ dans le cas du dibloc seul.

Ce pic devient de plus en plus prononcé et se déplace de la position $\frac{q}{q_0^*} = 1$ vers des valeurs plus grandes (voir figure 4-2b) montrant la dépendance du paramètre d'interaction effectif $\chi_{eff}(q)$ par rapport au vecteur d'onde normalisé q/q_0^* pour tous les systèmes étudiés. La RPA donne une bonne description des mesures d'intensité diffusée à la limite de la précision expérimentale. Cette approximation prédit également une augmentation du paramètre d'interaction effectif à la limite thermodynamique $q = 0$ (voir la figure 4-3). Aux grandes valeurs de q , le paramètre effectif tend vers la limite du copolymère pure, ce qui est une conséquence de la chute rapide de la fonction de diffusion de la particule à grand q .

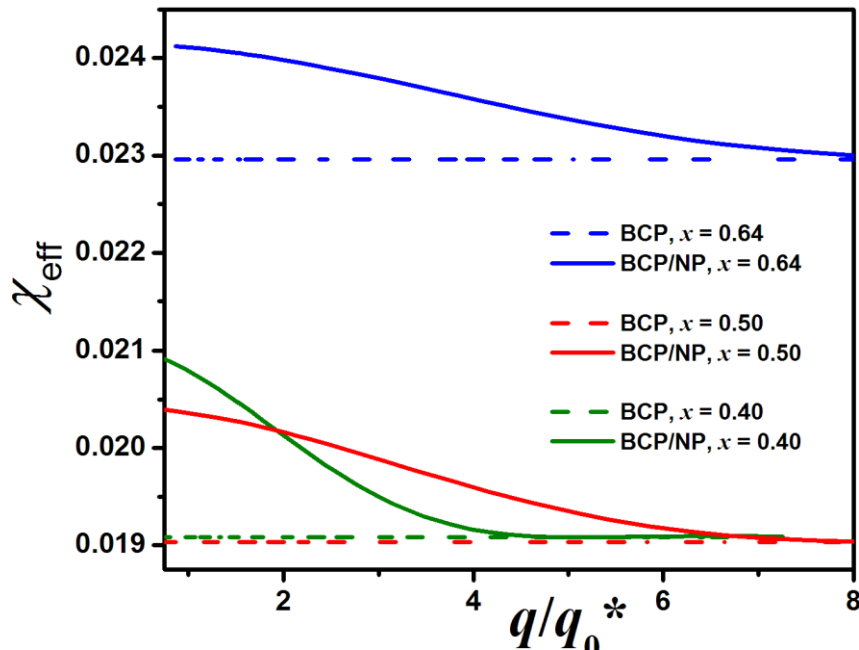


Figure 4-3 : Paramètre d'interaction effective (équation (4-19b)) déterminé à partir de l'analyse de l'RPA pour différents compositions.

Pour conclure, nous pouvons dire que l'approximation de la phase aléatoire fournit un bon modèle pour analyser les propriétés structurales des mélanges de copolymères diblocs et de nanoparticules à la limite de la faible ségrégation. La fonction de diffusion déduite de la RPA montre un bon accord avec les données expérimentales de DNPA publiées dans la littérature.

Un avantage particulier de la RPA est l'accès aux paramètres thermodynamiques tel que le paramètre d'interaction effective pour le mélange copolymère/nanoparticules montrant une accélération de la séparation de phase suite à l'augmentation de la fraction volumique de nanoparticules. L'information obtenue à travers l'utilisation de la RPA peut être très utile à une meilleure compréhension des conditions permettant le contrôle de la formation de microstructures et de morphologies dans les composites copolymères/nanoparticules.

CONCLUSION GENERALE

Pour conclure cette thèse, nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse à des questions clés relative à la problématique posée. D'abord, en premier lieu de quoi s'agit-il ? quelle est cette problématique ?

Il s'agit de trouver une source d'énergie durable, propre en remplacement du charbon, du pétrole, du gaz naturel, de la fission nucléaire. Nous n'évoquerons pas le gaz de schiste qui est devenu tout récemment une question majeure dans cette optique mais qui soulève des débats et points de vue contradictoires. Il y a actuellement une prise de conscience à l'échelle planétaire que le développement technologique durant le vingtième siècle, s'il a permis de réaliser des avancées majeures indéniables dans le progrès technique et le développement socio-économique, il a généré des problèmes au niveau de l'environnement et de la pollution. Cette dégradation de l'environnement est devenue tellement menaçante pour la qualité de vie qu'il est maintenant devenu vitale de trouver rapidement des sources d'énergie non polluantes et durables. Le réchauffement climatique sensible partout à travers les quatre saisons, les catastrophes naturelles (inondations importantes et fréquentes, Tsunamis, tempêtes violentes etc.) la fonte des neiges au pôle nord, les courants d'eau et rivières asséchés, la désertification, la dégradation de la qualité de l'atmosphère, la couche d'ozone, tous ces phénomènes et bien d'autres sont dus à la mauvaise utilisation et à outrance des sources d'énergie classiques polluantes. De plus, les réserves de ces ressources s'amenuisent et présentent une menace liée à un manque d'énergie tant l'être humain est devenu tributaire dans sa vie courante à l'utilisation dans ses activités les plus élémentaires, à l'énergie sous toutes ses formes. Le développement durable et la qualité de vie pour les générations futures dépendent d'une source d'énergie durable, propre et rentable économiquement. C'est dans cette optique que nous avons envisagé d'effectuer ce travail de recherche qui est d'explorer les possibilités de développement des cellules photovoltaïques solaires organiques en général et à base de polymères en particulier.

La deuxième question que nous nous posons et à laquelle nous essayons de donner une réponse tout au moins partielle est la suivante. Quel est l'état actuel du sujet abordé dans cette

thèse et que voulons nous faire pour le faire avancer ? Nous commençons par noter que la technologie des cellules solaires photovoltaïques est une réalité à l'heure actuelle, quelle présente un défi scientifique dans un avenir proche et qu'il s'agit de lui donner un niveau au moins comparable à celui des technologies classiques utilisant les ressources du sous sol citées précédemment (charbon, pétrole, gaz naturel etc.). Elle est basée à plus de 90% sur l'utilisation du silicium. Cependant, la technologie de préparation des panneaux solaires à base de Si est chère, sophistiquée et demande des installations particulières pour obtenir un matériau pur répondant aux normes exigées. De plus, le Si est une source épuisable qui pose le problème de la disponibilité à long terme. Les rendements obtenus au laboratoire dans les meilleures conditions sont légèrement inférieurs à 30%. Il faut aussi se rendre compte que le Si est utilisé dans des technologies de pointe en informatique, en électronique, en optique et bien d'autres domaines de nanotechnologies avancées. Son utilisation à grande échelle dans la filière photovoltaïque solaire reviendrait à une déperdition massive pour ne pas dire inutile. Il faut donc trouver des substituts au Si. Les autres matériaux inorganiques comme le Cadmium, le Sélénium et d'autres sont hautement toxiques et ne peuvent pas être envisagés comme des alternatives au Si. Il existe l'organique en général et les matériaux polymères en particulier.

En bref, quels sont les avantages des matériaux organiques et des polymères en particulier ? Leur faible coût de production, la grande flexibilité dans la synthèse, la disponibilité d'une grande gamme de produits naturels, synthétiques voire même biologiques, la possibilité d'envisager une production à grande échelle industrielle et surtout les grandes possibilités de progrès dans le domaine de la recherche scientifique dans le future plus au moins proche. C'est le véritable défi ou challenge. Des travaux sont réalisés partout dans le monde, dans les universités, les centres de recherche les plus prestigieux et des progrès substantiels sont réalisés presque quotidiennement. Il ya un espoir réel à réaliser des "break throughs" (avancées significatives) dans le domaine de la recherche concernant l'utilisation des polymères comme matériaux semiconducteurs, voire même conducteurs ou super conducteurs. Depuis les travaux des prix Nobel Mc Dermid, Heeger et Shirakawa au début des années 70 qui ont révolutionné la vision des polymères en les transformant de milieu isolants à milieux conducteurs d'électricité, il y a eu des avancées phénoménales qui ont abouti à la conviction qu'il y a lieu d'attendre une réponse possible aux besoins en énergies durables et propres pour les générations futures.

La première utilisation effective de cellules solaires organiques date de 1956 au laboratoire Bell (USA) où un dispositif a été fabriqué pour la NASA et utilisé dans l'espace peu de temps après. Il y a maintenant des compagnies qui fabriquent des cellules solaires photovoltaïques à l'échelle industrielle pour produire de l'énergie électrique, pour alimenter de petits appareils (PC, téléphones, besoins domestiques en électricité, régions isolées etc.). On compte actuellement un grand nombre de polymères qui font l'objet de recherche dans des laboratoires prestigieux et qui ont permis d'élucider un grand nombre de phénomènes physiques permettant non seulement d'améliorer le rendement mais aussi d'entrevoir des possibilités de découvertes majeures dans un proche avenir.

Notre travail dans cette thèse consiste à faire le point de l'état des recherches actuelles, de bien comprendre les phénomènes physiques spécifiques aux matériaux polymères et de considérer un aspect particulier de la physique des polymères ayant un impact avéré sur le rendement. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les propriétés morphologiques, structurales et thermodynamiques (thermodynamique et diagramme de phases) susceptible d'agir sur les performances photovoltaïques dans des applications concrètes.

Nous clôturons ces remarques par mettre en évidence ce que nous avons observé en indiquant les perspectives de poursuite, d'amélioration et d'affinement des résultats obtenus. A cet effet, nous avons réalisé une étude détaillée des copolymères diblocs avec ou sans nanoparticules. Une attention particulière a été portée sur les diblocs rigide – flexible. Ces systèmes sont connus pour leur tendance à former des structures ordonnées auto-assemblés favorisant la production et l'écoulement de charges libres.

Nous avons examiné de très près la contribution de nanoparticules insérées dans le copolymère en question. Les propriétés morphologiques structurales et de comportement en phase déterminent en premier lieu les performances de conversion de lumière en courant électrique. Nous avons mis clairement cette corrélation en évidence.

Nous envisageons à la suite de cette étude d'examiner les évolutions en fonction du temps puisque ces systèmes ne sont pas figés à la température de leur utilisation et il est important de contrôler leurs propriétés dans le temps pour s'assurer que leurs fonctions n'ont pas connu de dégradation et éventuellement élucider les processus dynamiques favorables à la conversion de la lumière solaire en énergie électrique efficacement et à moindre investissement.

Références

1. R, E, Smalley. Future global energy prosperity: The Terawatt Challenge. *MRS Bulletin*. 30. 412-417. 2005.
2. Commission of the European Communities. Green paper: A European strategy for sustainable, competitive and secure energy. 2006.
3. M, Urien. Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1. 2008.
4. F, Monestier. Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques. Thèse de Doctorat. Université de Paul Cézanne. 2008.
5. L, Bailly. Cellules photovoltaïques organiques à grande surface. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux 1. 2010.
6. R, Radbeh. Réalisation et caractérisation de cellules solaires organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbones. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. 2008.
7. B, Brousse. Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique. Thèse de Doctorat. Université de Limoges. 2004.
8. J, M, Navarro. Cellules photovoltaïques organiques transparentes dans le visible. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. 2008.
9. S, Berson. Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques. Thèse de Doctorat. Université de Joseph Fourier Grenoble 1. 2011.
10. F, Richard. Conception, synthèse et caractérisation de copolymères à blocs «bâtonnet-pelote» en vue d'applications photovoltaïques: de la macromolécule au dispositif. Thèse de Doctorat. Université de Louis Pasteur Strasbourg. 2008.
11. G, Gomard. Cristaux photoniques pour le contrôle de l'absorption dans les cellules solaires photovoltaïques silicium ultramine. Thèse de Doctorat. Université de Lyon. 2012.
12. E, Ripaudm. Synthèse et Étude de Systèmes Conjugués pour le Photovoltaïque Organique. Thèse de Doctorat. Université d'Angers. 2010.
13. L, Dou et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. *Nature Photonics*. vol 6. 2012.

14. A, Benyoucef. Développement de surfaces à base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires. Thèse de Doctorat. Université d'Abou bekr belkaid de Tlemcen et Université de Belfort Montbeliard. 2008.
15. A, J, Heeger. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of modern physics*. Vol 73. 2001.
16. A, Mishra and P, Bäuerle. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem*. 2012.
17. H, Derbal. Cellules solaires photovoltaïques plastiques nanostructurées. Thèse de Doctorat. Université d'Angers. 2009.
18. A, Khelif. Expérience, potentiel et marche photovoltaïque algérien. New Energy Algeria NEAL.
19. J, J, Loferski. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *J. Appl. Phys.* Vol 27. 777-784. 1956.
20. J, M, Marshall. D, D, Malinowska. Photovoltaic and photoactive materials - Properties, technology and applications. *NATO Science Serie*. Vol. 80. 2002.
21. A, Ricaud. Photopiles solaires. Presses polytechniques et universitaires Romandes: Lausanne, 1997.
22. L, Protin and S, Astier. Convertisseurs photovoltaïques. *Techniques de l'ingénieur*. D3360. 1-19. 1996.
23. A, Moliton. In Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants. *Springer*. Ed. Paris. p 281. 2003.
24. C, W, Tang. S, A, Van Slyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* Vol 51. 913-915. 1987.
25. J, H, Burroughes. D, D, C, Bradley. A, R, Brown. R, N, Marks. K, Mackay. R, H, Friend. P, L, Burns and A, B, Holmes. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, *Nature (London)*. Vol 347. 539-541. 1990.
26. R, H, Friend. R, W, Gymer. A, B, Holmes. J, H, Burroughes. R, N, Marks. C, Taliani. D, D, C, Bradley. D, A, Dos Santos. J, L, Brédas. M, Lögdlund and W, R, Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature (London)*. Vol 397. 121-128. 1999.
27. H, Koezuka. A, Tsumura. T, Ando. Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synth. Met.* Vol 18. 699-704. 1987.
28. A, Tsumura. H, Koezuka. T, Ando. Polythiophene field-effect transistor: Its

- characteristics and operation mechanism. *Synth. Met.* Vol 25. 11-23. 1988.
29. G, Horowitz. D, Fichou. A, Yassar. F, Garnier. Molecular order in organic-based field-effect transistors. *Synth. Met.* Vol 81. 1996.
 30. Y, Y, Lin. D, J, Gundlach. S, F, Nelson. T, N, Jackson. Stacked Pentacene Layer Organic Thin Film Transistors with Improved Characteristics. *IEEE Electron Device Lett.* Vol 18. 606-608. 1997.
 31. Z, Bao. Y, Feng. A, Dodabalapur. V, R, Raju. J, Lovinger. High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques. *Chem. Mater.* Vol 9. 1299-1301. 1997.
 32. H, Shirakawa. E,J, Louis. A, G, MacDiamid. C,K, Chiang and A,J, Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymer: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578-580, 1977.
 33. P, L, Boudreault. Synthèse et caractérisation de nouveaux semi-conducteurs organiques à base de carbazole et d'indolo[3,2-A] carbazole. Thèse de Doctorat. Université de Laval. 2010.
 34. H, Bejbouji. Optimisation des matériaux d'électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques. Thèse de Doctorat. Université Hassan Premier. 2009.
 35. L, Biniek. Polymères semiconducteurs à faible largeur de la bande interdite: de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. 2010.
 36. V, Coropeeanu. J, Cornil. A, Demetrio. D, S, Filho. O, Yoann. R, Silbey.J,L, Brédas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* 926-952. 2007.
 37. J, Zaumseil and H, Sirringhaus. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* Vol 107. 1296-1323. 2007.
 38. E, Collini and G,D, Scholes. Coherent Intrachain Energy Migration in a Conjugated Polymer at Room Temperature. *Science.* Vol 323. 369. 2009.
 39. S, Günes. H, Neugebauer. N,S, Sariciftci ; Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* Vol 107. 1324–1338. 2007.
 40. H, Borchert. Elementary processes and limiting factors in hybrid polymer/nanoparticle solar cells. *Energy Environ. Sci.* Vol 3. 1682–1694. 2010.
 41. T, Ameri. G, Dennler. C, Lungenschmied. C, J, Brabec. Organic tandem solar cells: A review. *Energy Environ. Sci.* Vol 2. 347–363. 2009.

42. C, Zheng. J,F, Pan. R,F, Chen. Y, Wang. W, Huang. Theoretical investigation of substitution and end-group effects on poly(p-phenylene vinylene)s. *Science China*. juin 2013.
43. S, K, Myung. Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance. Thèse de Doctorat. Université de Michigan. 2009.
44. K, Feron. X, Zhou. W, J, Belcher. P,C, Dastoor. Exciton transport in organic semiconductors: Förster resonance energy transfer compared with a simple random walk. *J. Appl. Phys.* Vol 111. 2012.
45. N, S, Sariciftci. L, Smilowitz. A,J, Heeger, F. Wudl, Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. *Synth. Met.* Vol 59. 333. 1993.
46. A, B, Gregg and M,C, Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *J. Appl. Phys.* Vol. 93, No. 6. 2003.
47. B, A, Gregg. The Photoconversion Mechanism of Excitonic Solar Cells. *MRS bulletin*. Vol 30. 2005.
48. L, A, Kosyachenko. Solar Cells - New Aspects and Solutions. édition In Tech. novembre.
49. C, Im. E, V, Emelianova. H, Bäessler. H, Spreitzer. and H, Becker. Intrinsic and extrinsic charge carrier photogeneration in phenyl-substituted polyphenylenevinylene-trinitrofluorenone blend systems. *The J. Chem. Phys.* Vol 117. 2961. 2002.
50. C, L, Braun. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production. *J. Chem. Phys.* Vol 80, 4157–4161. 1984.
51. C, C, CHU. Hydrogen-bonded supramolecular materials for organic photovoltaic applications. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1. 2009.
52. J, M, Halls. K, Friend. S, C, Moratti. A, B, Holmes. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* Vol 68. 22. 3120-3122. 1996.
53. C, L, Ulrich et al. Efficient and long-term stable organic vacuum deposited tandem solar cells, *Proceedings of SPIE- The International Society for optical Engineering*, 77220G. 2010.
54. T, P, Lodge. Block copolymers: Past successes and future challenges. *Macromol, Chem, Phys.* Vol 204. 265-273. 2003.
55. Z, Tuzar. P, Kratochvil. Micelles of Block and Graft Copolymers in Solution. *Surface and Colloid Science*. Vol 15. New York: Plenum Press. Vol 1. 1993.

56. G, Riess. Ph, Dumas. G, Hurtrez. Block Copolymers Micelles and Assemblies. MML series 5. London. Citus Book. 69. 2002.
57. G. Riess. Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* Vol 28. 1107-1170. 2003.
58. J, A, Gratt. R, E, Cohen. The role of ordered block copolymer morphology in the performance of organic/inorganic photovoltaic devices. *J, Appl, Polym, Sci.* Vol 91. 3362-3368. 2004.
59. M, Szwarc. *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes.* Wiley Interscience. New York. 1968.
60. K, Matyjaszewski. Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications. *Marcel Dekker.* New York. 1996.
61. H, L, Hsieh. R, P, Quirk. Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications. *Marcel Dekker.* New York. 1996.
62. G, Laruelle. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour (France). 2007.
63. I, W, Hamley. The Physics of Block Copolymers. *Oxford University Press.* Oxford. 1998.
64. C, Allen. D, Maysinger. A, Eisenberg. Nano-engineering block copolymer aggregates for drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* Vol 16. N 3. 1999.
65. S, E, Burke. H, Shen. A, Eisenberg. *Macromol. Symp.* Vol 175. 273. 2001.
66. A, F, Thünemann. M, Müller. H, Dautzenberg. J,F, Joanny. H, Löwen. Polyelectrolyte Complexes. *Adv, Polym. Sci.* Vol 166. 113-171. 2004.
67. N, Hadjichristidis. H, Iatrou. Y, Tselikas. V, Efstradiadis. Miktoarm star polymers. *Chimika Chronika.* Vol 24. 189. 1996.
68. N, Hadjichristidis. Y, Tselikas. H, Iatrou. V, Efstratiadis. A, Avgeropoulos. Model nonlinear block copolymers: synthesis, characterization, morphology. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* A33. 1447. 1996.
69. D, J, Meier. Theory of block copolymers. I. Domain formation in A-B block copolymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* Vol 26. 81-98. 1969.
70. D, Leary. M, Williams. *J. Polym. Sci. B.* Vol 8, 335. 1970.
71. D, Leary. M, Williams. Statistical thermodynamics of ABA block copolymers. *J. Polym. Sci. B.* Vol 11. 345-358. 1973.

72. W, Krigbaum. S, Yazgan. W, Tolbert. Some comments on domain structures in block copolymer. *J. Polym. Sci. B*. Vol 11. 551. 1973.
73. E, Helfand. Z, R, Wasserman. Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation. *Macromolecules*. Vol 9. 879. 1976.
74. L, Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*. Vol 13. 1602. 1980.
75. M, Benmouna. H, Benoit. M, Duval. A, Z, Akcasu. Theory of dynamic scattering from ternary mixtures of two homopolymers and a solvent. *Macromolecules*. Vol 20. 1107. 1987.
76. P, G, de Gennes. Scaling concepts in polymer physics. *Cornell University Press, Ithaca*. New York. 1979.
77. K, O, Rasmussen. G, Kalosakas. Improved numerical algorithm for exploring block copolymer mesophases. *J. Polym. Sci. B*. Vol 40. 1777. 2002.
78. M, W, Matsen. F, S, Bates. Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. *Macromolecules*. Vol 29. 7641. 1996.
79. M, W, Matsen. The standard Gaussian model for block copolymer melts. *J. Phys.: Condens. Matter*. Vol 14. R21. 2002.
80. J, H, Rosedale. F, S, Bates. K, Almdal. K, Mortensen. G,D, Wignall. Order and disorder in symmetric diblock copolymer melts. *Macromolecules*. Vol 28. 1429. 1995.
81. K, Binder. M, Müller. Monte Carlo simulation of block copolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Vol 5. 315-323. 2000.
82. K, Binder. Introduction: General aspects of computer simulation techniques and their applications in polymer physics” in Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science (K. Binder, ed.) *Oxford University Press*. New York. 3-46. 1995.
83. M, W, Matsen. F,S, Bates. Conformationally asymmetric block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys*. Vol 35. 945. 1997.
84. S, Forster. T, Plantenberg. From Self-Organizing Polymers to Nanohybrid and Biomaterials. *Angew. Chem. Int*. Vol 41. 688, 2002.
85. F, S, Bates. G, H, Fredrickson. Block Copolymers - Designer Soft Materials. *Physics Today*. Vol 52. 32. 1999.
86. F, S, Bates. M, F, Schulz. A, K, Khandpur. S, Förster. J, H, Rosedale. K, Almdal. K, Mortensen. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour. *Faraday Discuss. Chem. Soc*. Vol 98. 7. 1994.

87. J, Zhao. B, Majumdar. M, F, Schulz. F, S, Bates. K, Almdal. K, Mortensen. D, A, Hajduk. S, M, Gruner. Phase behavior of pure diblocks and binary diblock blends of poly (ethylene)-poly (ethylethylene). *Macromolecules*. Vol 29. 1204. 1996.
88. M, F, Schulz. A, K, Khandpur. F, S, Bates. K, Almdal. K, Mortensen. D, A, Hajduc. S, M, Gruner. Phase Behavior of Polystyrene–Poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers. *Macromolecules*. Vol 29. 2857. 1996.
89. A, K, Khandpur. S, Forster. F, S, Bates. I, W, Hamley. A, J, Ryan. W, Bras. K, Almdal. K, Mortensen. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules*. Vol 28. 8796 - 8806. 1995.
90. D, Bendejacq. V, Ponsinet. M, Joanicot. Y,-L, Loo. R, A, Register. Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly(styrene)–Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers from Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules*. 35. 6645-6649. 2002.
91. A, de Cuendias. Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué: synthèse et auto-assemblage en solution. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux-1, (France). 2007.
92. A, N, Semenov. S, V, Vasilenko. Theory of the nematic-smectic-A transition in a melt of macromolecules consisting of a rigid and a flexible block. *Sov. Phys. JETP A. V*. Vol 63. 70. 1986.
93. A, N, Semenov. Smectic Ordering in Block-Copolymer Melts. *Cryst. Liq. Cryst.* Vol 209. 191-199. 1991.
94. A, N, Semenov. A, V, Subbotin. Aggregation effects in solutions of model oligopeptides and other amphiphilic polymers. *Sov. Phys. JETP A*. Vol 74. 690.1992.
95. D, R, M, Williams. G, H, Fredrickson. Cylindrical micelles in rigid-flexible diblock copolymers. *Macromolecules*. Vol 25. 3561. 1992.
96. Z, Turaz. P, Kratochvil. *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol 6. 201. 1976.
97. G, Riess. G, Hurtrez. P, Bahadur. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2^{ème} Edition. *Wiley: New York*. Vol 2. 324. 1985.
98. Z, Turaz. P, Kratochvil. Editeur: E, Matijevic. Surface and Colloid Science. vol. 15. *New York Plenum Press*. p 1, Chapitre 1, 1993.
99. W, Agut. Conception de nano-objets adaptatifs à base de polypeptides. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux 1. 2008.
100. L, Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*. Vol 13. 1602-1617. 1980.

101. F, S, Bates. G, Fredrickson. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Ann. Rev. Chem.* Vol 41, 525-557. 1990.
102. H, Fried. K, Binder. The microphase separation transition in symmetric diblock copolymer melts: A Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.* Vol 94. 8349. 1991.
- 103.(a) A. N. Semenov. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Sov. Phys. JETP.* Vol 61. 733. 1985.
- 104.(a) T. Hashimoto, in *Current Topics in Polymer Science*, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue, Eds., Hanser: Munich, Vol.II, p199, **1987**. (b) R. A. Brown, A. J. Masters, C. Price, X. F. Yuan, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, J. C. Berington, Eds., Pergamon Press: U. K. Oxford, Vol II, **1989**.
105. H, Benoit. M, Benmouna. W, Wu. Static scattering from multicomponent polymer and copolymer systems. *Macromolecules.* Vol 23. 1511-1517. 1990.
106. M, Duval. C, Picot. M, Benmouna. H, Benoit. Interpretation of small angle neutron scattering by copolymer solutions as a function of concentration. *J.Phys.* Vol 49. 1963-1968. 1988.
107. M, L, Ionescu. C, Picot. M, Duval. R, Duplessix. C, Picot. J, P, Cotton. Small-angle neutron scattering by two-component particles: Application to block copolymers. *J. Polym. Sci., Polym .Phys. Ed. 19.* 1019-1031. 1981.
108. B, Minchau. B, Düweg. K, Binder. Microphase separation transition in block copolymers: A test of Leibler's theory by Monte Carlo simulation. *Polymer.Commun.* Vol 31. 348. 1990.
109. L, M, Wheeler. T, P, Lodge. Tracer diffusion of linear polystyrenes in dilute, semidilute, and concentrated poly(vinyl methyl ether) solutions. *Macromolecules.* Vol 22. 3399. 1989.
110. A, Johner. J, F, Joanny. Block copolymer adsorption in a selective solvent: a kinetic study. *Macromolecule.* Vol 23. 5299. 1990.
111. I, Rabin. J, F, Marko. Microphase separation in charged diblock copolymers: the weak segregation limit. *Macromolecules.* Vol 24. 2134. 1991.
112. J, F, Marko. I, Rabin. Microphase separation of charged diblock copolymers: melts and solutions. *Macromolecules.* Vol 25. 1503. 1992.
113. P, Flory. *Introduction to Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY. 1956.

114. A, R, Khokhlov. I, A, Nyrkova. Compatibility enhancement and microdomain structuring in weakly charged polyelectrolyte mixtures. *Macromolecules*. 25. 1493. 1992.
115. I, A, Nyrkova. A, R, Khokhlov. Ye Yu Kramarenko. *Polym. Sci. USSR*. Vol 32. 852, 1990.
116. V, Borue. I, Erukhimovich. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes: fluctuations, equation of state and microphase separation. *Macromolecules*. Vol 21. 3240. 1988.
117. M, Benmouna. T, A, Vilgis. J, François. *Die Makromol Chem., Theor. Simulat*. Vol 1. 3. 1991.
118. M, Benmouna. Y, Bouayed. Microphase separation transition of weakly charged copolymers in solution. *Macromolecules*. Vol 25. 5318. 1992.
119. J, K, Lee. W,L.,Ma. C, J, Brabec. J, Yuen. J,S, Moon. J,Y, Kim. K, Lee. G, C, Bazan. and A,J, Heeger. Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells . *CHEM. SOC*. 130. 3619-3623. 2008.
120. H, Zhou . Y, Zhang . J, Seifiter. S, D, Collins . C,Luo. G, C, Bazan. T,Q, Nguyen . A, J, Heeger. High Efficiency Polymer Solar Cells Enhanced by Solvent Treatment. *Adv, Mater*. 2013.
121. M,T, Rispens. A, Meetsma. R, Rittberger. C, J, Brabec. N, S, Sariciftci. J, C, Hummelen. Influence of the solvent on the crystal structure of PCBM and the efficiency of MDMO-PPV:PCBM ‘plastic’ solar cells. *CHEM, COMMUN*. 2116–2118. 2003.
122. S,E, Shaheen. C, J, Brabec. N, S, Sariciftci. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett*. Vol 78. No 6. 841-843. 2001.
123. J, M, Verilhac. G, LeBlevenec. D, Djurado . F, Rieutord . M, Chouiki. J,P, Travers. A, Pron. Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals* 156. 815–823. 2006.
124. Y, Kim. S, A, Choulis. J, Nelson. D, C, Bradley. S, Cook. J, R, Durrant. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Appl. Phys. Lett*, 86. 063502. 2005.

125. 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, Func,Mat.* Volume 15. Issue 10.1617–1622. 2005.
126. 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 Lett.* Vol 5. No 4. 579-583. 2005
127. Y, Vaynzof. D, Kabra. L, Zhao. L, L, Chua. U, Steiner. R, H, Friend. Surface-Directed Spinodal Decomposition in Poly[3-hexylthiophene] and C61- Butyric Acid Methyl Ester Blends. *Acs Nano.* Vol 5. No 1. 329–336. 2011.
128. V, Gernigon. Utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires organiques : morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque. Thèse de Doctorat. Université de Strasbourg. 2012.
129. D, P, Topham. A, J, Parnell. R,C, Hiorns. Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology. *Polymer Science part B: Polymer Physics.* 49. 1131–1156. 2011.
130. F,S, Bates. G,H, Fredrickson. Block copolymers, Designer soft materails. *Physics Today.* 52. 32-38. 1999.
131. A, Halperin. Smectic A-Smectic C Transition in Lamellae Formed by Rod-Coil Copolymers. *Europhys. Lett.* Vol 10 (6). 549–553. 1989.
132. C, C, Ho. Y, H, Lee. C, A, Dai. R, A, Segalman. W,F, Su. Synthesis and Self-Assembly of Poly- (diethylhexyloxy-p-phenylenevinylene)-b-poly(methyl methacrylate) Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules.* 2009.
133. B, D, Olsen. M, Shah. V, Ganesan. R, A, Segalman. Universalization of the Phase Diagram for a Model Rod–Coil Diblock Copolymer. *Macromolecules.* Vol 41. 6809-6817. 2008.
134. V, Pryamitsyn. V, Ganesan. Self-assembly of rod–coil block copolymers.*J. Chem. Phys.* Vol 120. 12. 5824–5838. 2004.
135. R, Holyst. M, Schick. Correlations in a rigid–flexible diblock copolymer system. *J. Chem. Phys.* Vol 96. 730–740. 1992.
136. B, D, Olsen. M, Shah. V, Ganesan. R, A, Segalman. Universalization of the Phase Diagram for a Model Rod–Coil Diblock Copolymer. *Macromolecules.* Vol 41. 18. 6809–6817. 2008.
137. B, D, Olsen. S, Y, Jang. J, M, Luning. R, A, Segalman. *Macromolecules.* Vol 39. 13. 4469–4479. 2006.

138. N, Sary. L, Rubatat. C, Brochon. G, Hadziioannou. J, Ruokolainen. R, Mezzenga. Self-assembly of poly(diethylhexyloxy-p-phenylenevinylene)-b poly(4-vinylpyridine) rod-coil block copolymer systems. *Macromolecules*. Vol 40. 6990-6997. 2007.
139. C, A, Dai. W, C, Yen. Y, H, Lee. C, C, Ho. W, F, Su. Facile Synthesis of Well-Defined Block Copolymers Containing Regioregular Poly(3-hexyl thiophene) via Anionic Macroinitiation Method and Their Self-Assembly Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* Vol 129. 36. 11036–11038. 2007.
140. B, D, Olsen. X, Li. J, Wang. R, A, Segalman. Thin Film Structure of Symmetric Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules*. Vol 40. 9. 3287-3295. 2007.
141. B, D, Olsen. M,F, Toney. R,A, Segalman. Square Grains in Asymmetric Rod-Coil Block Copolymers. *Langmuir*. 24. 5. 1604-1607. 2008.
142. J, L, Bredas. J, Cornil. A Heeger. The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers. *J. Adv. Mater.* Vol 8. 5. 447–452. 1996.
143. H, Hoppe. N, S, Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem.* Vol 16. 1. 45–61. 2006.
144. P, Peumans. A, Yakimov. S, R, Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.* Vol 93. 7. 3693–3723. 2003.
145. G, Yu. A, Heeger. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.* Vol 78. 7. 4510-4515. 1995.
146. G, Yu. J, Gao. J, C, Hummelen. F, Wudl. A, J, Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *J. Science*. Vol 270. 5243. 1789–1791. 1995.
147. D, Veldman, C, Stefan . J, Meskers. A, René. J, Jansse. The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Adv, Funct, Mater.* Vol 19. 12. 1939-1948. 2009.
148. F, S, Bates. G, H, Fredrickson. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41. 525–557. 1990.
149. R., H, Bube. Photovoltaic Materials. *Imperial College Press*. London, UK, 1998.
150. S, S, Sun and N, S, Sariciftci. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices. *CRC Press*. Boca Raton, Fla. USA. 2005.
151. B, C, Thompson and J, M, Frechet. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*. vol 47. 1. 58–77. 2008.

152. J, M, Nunzi. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*. vol 3. 4. 523–342. 2008.
153. T, S, Huang. C, Y, Huang. Y, K, Su et al. High-efficiency polymer photovoltaic devices with glycerol-modified buffer layer. *IEEE Photonics Technology Letters*. vol 20. 23. 1935–1937. 2008.
154. W, Wang. H, Wu. C, Yang et al. High-efficiency polymer photovoltaic devices from regioregular-poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester processed with oleic acid surfactant. *Applied Physics Letters*. vol 90. 18. 2007.
155. M, R, 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) C61 blends. *Applied Physics Letters*. vol 87. 8. 3 pages. 2005.
156. W, L, Ma. C, Y, Yang. X, Gong. K, Lee. A, J, Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*. vol 15. 10. 1617–1622. 2005.
157. R, A, Segalman. C, Brochon. G, Hadziioannou. Solar Cells Based on Diblock Copolymers: a PPV donor block and a fullerene derivatized acceptor block. in *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, S, S, Sun and N, S, Sariciftci. Eds. *CRC Press*, Boca Raton, Fla, USA, 2005.
158. J, L, Bredas and R, Silbey. Excitons surf along conjugated polymer chains, *Science*. vol 323. 348–349. 2009.
159. R, A, Segalman. B, McCulloch. S, Kirmayer. J, J, Urban. Block copolymers for organic optoelectronics. *Macromolecules*. vol 42. 23. 9205–9216. 2009.
160. J, A, Malen. P, Doak. K, Baheti. T, D, Tilley. R, A, Segalman. A, Majumdar. The nature of transport variations in molecular heterojunction electronics. *Nano Letters*, vol 9. 10. 3406–3412. 2009.
161. L, J, Lindgren. F, Zhang. M, Andersson et al. Synthesis, characterization, and devices of a series of alternating copolymers for solar cell. *Chemistry of Materials*. Vol 21. 15. 3491–3502. 2009.
162. M, Sommer. S, M, Lindner. M, Thelakkat. Microphase-separated donor-acceptor diblock copolymers: influence of HOMO energy levels and morphology on polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*. vol 17. 9. 1493–1500. 2007.
163. S, G, Cloutier. Hybrid polyfluorene-based optoelectronic devices, in *Advanced Photonic Sciences*. M, Fadhali. Ed., In Tech, 2012.

164. M, T, Dang. L, Hirsch. G, Want. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*. vol 23. 31. 3597–3602. 2011.
165. D, Chen. A, Nakahara. D, Wei. D, Nordlund. T, P, Russell. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology. *Nano Letter*. Vol 11. 2. 561–567. 2011.
166. J, Szmytkowski. Modeling the electrical characteristics of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells: implementing the interface recombination. *Semiconductor Science and Technology*. vol 25. 1. 2010.
167. M, R, Bockstaller. R, A, Mickiewicz. E, L, Thomas. Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials. *Advanced Materials*. vol 17. 11. 1331–1349. 2005.
168. L, Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*. vol 13. 6. 1602–1617. 1980.
169. F, S, Bates and G, H, Fredrickson. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*. vol 41. 1. 525–557. 1990.
170. F, Holger. Block copolymer phases of diblock, triblock and miktoarm star copolymers. can be found under, http://lmom.epfl.ch/courses/class_supramolecular_24.pdf.
171. I, W, Hamley. Introduction to Block Copolymers. John Wiley & Sons. 2004.
172. V, Gernigon. P, Lévêque. C, Brochon et al. Fullerene-grafted block copolymers used as compatibilizer in P3HT/PCBM bulk heterojunctions: morphology and photovoltaic performances. *The European Physical Journal*. vol 56. 3. 34107–34112. 2011.
173. F, Brochard. J, Jouffroy. P, Levinson. Phase diagrams of mesomorphic mixtures. *Journal de Physique Paris*. vol 45. 7. 1125–1136. 1984.
174. R, Bechara. N, Leclerc. P, Lévêque. F, Richard. T, Heiser. G, Hadziioannou. Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thieno-thiophene based copolymers as nucleating agents for polythiophene crystallization. *Applied Physics Letters*. vol 93. 1, Article ID013306. 2008.
175. S, M, Lindner and M, Thelakkat. Nanostructures of n-type organic semiconductor in a p-type matrix via self-assembly of block copolymers. *Macromolecules*. Vol 37. 24. 8832– 8835. 2004.
176. S, M, Lindner. S, Hüttner. A, Chiche. M, Thelakkat. G, Krausch. Charge separation at self-assembled nanostructured bulk interface in block copolymers. *Angewandte Chemie*. vol 45. 20. 3364–3368. 2006.

177. N, Sary. R, Mezzenga. C, Brochon. G, Hadziioannou. J, Ruokolainen. Weakly segregated smectic C lamellar clusters in blends of rods and rod-coil block copolymers. *Macromolecules*. vol 40. 9. 3277–3286. 2007.
178. M, C, Iovu. C, Rockford Craley. E, M, Jeffries et al. Conducting regioregular polythiophene block copolymer nanofibrils synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and Nitroxide Mediated Polymerization (NMP). *Macromolecules*. vol 40. 14. 4733–4735. 2007.
179. A, V, Ruzette. L, Leibler. Block copolymers in tomorrow's plastics..*Nat. Mater*. 4.1. 19-31. 2005.
180. Y, Bohbot-Raviv. Z, G, Wang. Discovering new ordered phases of block copolymers. *Phys. Rev. Lett*. Vol 85.16. 3428. 2000.
181. J, Melenkevitz. M, Muthukumar. Density functional theory of lamellar ordering in diblock copolymers. *Macromolecules*. Vol 24. 14. 4199-4205. 1991.
182. R, J, Spontak. J, C, Fung. M, B, Braunfeld. J, W, Sedat. D, A, Agard. L, Kane. S, D, Smith. M, M, Satkowski. A, Ashraf. D, A, Hajduk. S, M, Gruner. Phase Behavior of Ordered Diblock Copolymer Blends: Effect of Compositional Heterogeneity. *Macromolecules*. Vol 29.13. 4494-4507. 1996.
183. J, Listak. I, F, Hakem. H, J, Ryu. S, Rangou. N, Politakos. K, Misichronis. A, Avgeropoulos. M, R, Bockstaller. Effect of Chain Architecture on the Compatibility of Block Copolymer/Nanoparticle Blends. *Macromolecules*. 42. 15. 5766-5773. 2009.
184. M, R, Bockstaller. R, A, Mickiewicz. E, L, Thomas. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Adv. Mater*. Vol 17. 11. 1331-1349. 2005.
185. B, Hamdoun. D, Ausserré. V, Cabuil. S, Joly. Composites copolymères-nanoparticules : I. Période lamellaire dans le régime des "petites nanoparticules". *J. Phys. II France*. Vol 6. 503-510 .1996.
186. B, Hamdoun. D, Ausserré. S, Joly. Y, Gallot. V, Cabuil. C, Clinard. New Nanocomposite Materials. *J. Phys. II France* 6. 493-501. 1996.
187. J, Huh. V, V, Ginzburg. A, C, Balazs. Thermodynamic behavior of particle/diblock copolymer mixtures: Simulation and theory. *Macromolecules*. Vol 33. 21. 8085-8096. 2000.
188. R, J, Spontak. R, Shankar. M, K, Bowman. A, S, Krishnan. M, W, Hamersky. J, Samseth. M, R, Bockstaller. K, O, Rasmussen. Selectivity- And Size-Induced

- Segregation of Molecular And Nanoscale Species in Microphase-Ordered Triblock Copolymers. *Nano Lett.* Vol 6. 9. 2115-2120. 2006.
189. U, Akiva. S, Margel. New micrometer-sized monodispersed self-assembled amphiphilic polystyrene/poly(n-butyl methacrylate) composite particles of hemispherical morphology: synthesis and characterization. *Colloid Surface A.* Vol 253. (1-3). 9. 2005.
190. V, Lauter-Pasyuk. H, J, Lauter. D, Ausserre. Y, Gallot. V, Cabuil. B, Hamdoun. E,I, Kornilov. Neutron reflectivity studies of composite nanoparticle D copolymer thin films. *Physica B.* Vol 248. 243-245. 1998.
191. P, G, De Gennes. *Scaling concepts in Polymer Physics*, 1st edn. (Cornell University Press, 1979).
192. H, Benoit. M, Benmouna. T, A, Vilgis. L'approximation de la phase aléatoire : une démonstration simple = Random phase approximation: a simple demonstration. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Serie II.* Vol 313. 8. 869-872. 1991.
193. I, F, Hakem. J, Lal. M, R, Bockstaller. Binding of monovalent ions to PEO in solution: Relevant parameters and structural transitions. *Macromolecules.* Vol 37. 22. 8431-8440. 2004.
194. M, Benmouna. T, A, Vilgis. F, Hakem. A, Negadi. Static scattering from mixtures of weakly charged polymers. *Macromolecules.* Vol 24. 24. 6418-6425. 1991.
195. F, Hakem. A, Johner. T, A, Vilgis. Slow plasmon modes in polymeric salt solutions. *Europhys. Lett.* Vol 51. 6. 608-613. 2000.
196. F, Hakem. A, Johner. J, F, Joanny. Polymeric Salts: Static and Dynamic Debye-Hückel Theory. *Macromolecules.* Vol 31. 23. 8305-8311. 1998.
197. M, Benmouna. M, Duval. C, Strazielle. F, I, Hakem. E, W, Fischer. Static and dynamic light scattering from multicomponent polymer mixtures PS/PDMS/PMMA/toluene. *Macromol. Theor. Simul.* Vol 47. 1. 29-34. 1995.
198. P, Akcora. X, Zhang. B, Varughese. R, M, Briber. P, Kofinas. Structural and magnetic characterization of norbornene-deuterated norbornene dicarboxylic acid diblock copolymers doped with iron oxide Nanoparticles. *Polymer.* Vol 46. 5194-5201. 2005.
199. P, Akcora. R, M, Briber. P, Kofinas. Oxidation Effect on Templating of Metal Oxide Nanoparticles within Block Copolymers. *Polymer.* Vol 50. 1223-1227. 2009.
200. L, Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules.* Vol 13. 1602. 1980.

201.P, Akcora. X, Zhang. B, Varughese. R, M, Briber. P, Kofinas. Polymer Vol 46, 5194. 2005.

202.I, F, Hakem. A, Benmouna. R, Benmouna. R, Ferebee. M. Benmouna and M.R. Bockstaller. *Eur. Phys. J. E.* Vol 27. 54. J. E. 2014.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés morphologiques, structurales et thermophysiques de composites polymères / nanoparticules : Application aux cellules solaires photovoltaïques. L'utilisation des polymères conducteurs à la place du Silicium a des avantages dans de nombreux domaines clés comme la disponibilité, la diversité, le coût, la facilité d'élaboration et la flexibilité. Il reste pratiquement un seul problème à surmonter, c'est celui de l'amélioration du rendement. Cette thèse est une contribution dans cette direction. Elle met en évidence l'importance du choix du matériau composite (copolymère dibloc et nanoparticules) et l'importance de la morphologie, des propriétés structurales et thermophysiques sur le rendement des cellules photovoltaïques solaires. L'accent est mis sur un choix approprié du polymère tant dans la nature des monomères qui les constituent que dans son architecture dont le recours aux copolymères diblocs. La deuxième partie de ce travail est une présentation d'un modèle théorique basée sur l'approximation dite RPA pour Random Phase Approximation ou Approximation de la phase aléatoire. Ce modèle permet d'avoir accès aux propriétés structurales et thermophysiques et leur analyse quantitative à travers le calcul des facteurs de structure dans différentes conditions compatibles avec les conditions expérimentales.

Mot clés : cellule photovoltaïque organique, copolymère dibloc, flexible-rigide, auto-assemblage, morphologie, composites polymères/nanoparticules.

Abstract :

This thesis focuses on the study of the morphological, structural and thermophysical properties of polymeric composites/nanoparticles: Application to the photovoltaic solar cells. The use of conducting polymers instead of Silicon has advantages in many key fields such as the availability, diversity, the cost, the facility of development and flexibility. There remains practically only one problem to overcome, is that of an improved performance. This thesis is a contribution in this direction. It highlights the importance of choosing the composite material (diblock copolymer and nanoparticles) and the importance of morphology, structural and thermophysical properties on the performance of solar photovoltaic cells. The emphasis is placed on a suitable choice of polymer, the nature of monomers, its architecture. The second part of this work is a presentation of a theoretical model based on the approximation known as RPA for Random Phase Approximation. This model allows access to structural and thermophysical properties and their quantitative analysis through the calculation of structure under factors in different experimental conditions compatibles with the experimental requirements.

Keyword : organic photovoltaic cell, bloc copolymer, rod-coil, self-assembly, morphology, composites polymer/nanoparticle.

ملخص

تركز هذه الأطروحة على دراسة الخصائص المورفولوجية والهيكلية و الحرارية الفيزيائية للمركب البوليمر / نانو جزيئات : تطبيق في الخلايا الشمسية الضوئية . استخدام البوليمرات الناقلة بدلا من السيليكون لديها مزايا في العديد من المجالات الرئيسية مثل توفير ، والتنوع ، والتكلفة ، وسهولة التطوير و المرونة. فمن الناحية العملية مشكلة واحدة للتغلب على ذلك هو تحسين الأداء. هذه الأطروحة هي مساهمة في هذا الاتجاه . وهو يسلط الضوء على أهمية اختيار المواد المركبة (copolymère) دي كتلتين و نانو جزيئات (وأهمية التشكل ، والخصائص الهيكلية و الحرارية الفعلية على أداء الخلايا الشمسية. ويتم التركيز على اختيار المناسب من البوليمر كما في طبيعة مونومرات التي هي في هندسته المعمارية بما في ذلك استخدام البوليمرات . الجزء الثاني من هذا العمل عرضا لنموذج نظري يعتمد على تقريب تسمى عشوائية المرحلة تقريب RPA او المرحلة التقريب عشوائي. هذا النموذج يسمح بالوصول إلى الخصائص الهيكلية و الحرارية الفيزيائية و التحليل الكمي من خلال حساب العوامل هيكل في مختلف ظروف التي توافق مع الظروف تجريبية.

الكلمات مفتاح الخلية الضوئية العضوية، كتلة من البوليمرات ، مرنة الصلدة، التجميع الذاتي، مورفولوجيا، مركب البوليمر / نانو جزيئات.