



HAL
open science

REALISATION ET CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES PLASTIQUES

Salima Alem-Boudjemline

► **To cite this version:**

Salima Alem-Boudjemline. REALISATION ET CARACTERISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES PLASTIQUES. Matière Condensée [cond-mat]. Université d'Angers, 2004. Français. NNT: . tel-00011294

HAL Id: tel-00011294

<https://theses.hal.science/tel-00011294>

Submitted on 4 Jan 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

RÉALISATION ET CARACTÉRISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES PLASTIQUES

Thèse de Doctorat
Spécialité : Physique

École Doctorale d'Angers

Présentée et soutenue publiquement
le 30 novembre 2004 à Angers

par **Salima ALEM-BOUDJEMLINE**

Devant le jury ci-dessous :

Président M. André MOLITON, *Professeur, Université de Limoges*
Rapporteurs M. Thien-Phap NGUYEN, *Professeur, Université de Nantes*
M. André MOLITON, *Professeur, Université de Limoges*
Examineurs Mme. Muriel FIRON, *Ingénieur de recherche, CEA-Saclay*
Mme. Sylvie DABOS-SEIGNON, *Chargée de recherche CNRS, Université d'Angers*
M. Jean-Michel NUNZI, *Professeur, Université d'Angers*

Directeur de thèse : **M. Jean-Michel NUNZI**

Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques, ERT 15
Laboratoire POMA, UMR-CNRS 6136
Université d'Angers, bâtiment Db
2, boulevard Lavoisier, 49045 Angers

*A l'amour de ma vie : mon mari Khalil,
A mes parents et à toute ma famille.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'ERT qui est à cheval entre deux laboratoires : les laboratoires POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications) et CIMMA (Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers). Je remercie Monsieur André Monteil, directeur du laboratoire POMA, Monsieur Alain Gorgues et Monsieur Patrick Batail, ancien et nouveau directeur du laboratoire CIMMA pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Je remercie M. Jean-Michel Nunzi d'avoir dirigé ma thèse. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'autonomie qu'il m'a laissée et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

M. André Moliton et M. Thien-Phap Nguyen ont accepté de se charger du travail de rapporteurs et je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse. J'exprime toute ma gratitude à Mme Muriel Firon et Mme Sylvie Dabos-Seignon qui ont bien voulu faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Michel Cariou, Pietrick Hudhomme, Lara Perrin, Jack Cousseau, Stéphanie Chopin, Thien-Phap Nguyen et H.H. Höerhold de m'avoir fourni les matériaux pour mener à terme mon travail.

Je remercie Rémi De Bettignies de m'avoir guidée pour mes premiers pas dans la réalisation des cellules solaires organiques, Yucel Sahin et David Troadec qui ont contribué à la caractérisation de quelques cellules.

Tous mes remerciements à : Aleksandra, David, Unni, Sophie, Sylvie, Frédérique, Gabriela, Adrien, Ali, Adil, Mohamed, Nossair pour leur soutien et leur gentillesse.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire POMA, ainsi que celles du laboratoire CIMMA qui m'ont accueillie.

Table des matières

Introduction	21
1 Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques	25
1.1 Motivations	25
1.1.1 Contexte énergétique mondial	25
1.1.2 Avantages du photovoltaïque	26
1.2 Historique	27
1.3 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques	28
1.4 Caractéristiques des cellules photovoltaïques	29
1.4.1 Rayonnement solaire	29
1.4.2 Absorption	31
1.4.3 Caractéristique courant-tension	32
1.4.4 Circuit électrique équivalent	34
1.5 Structures des cellules photovoltaïques organiques	35
1.5.1 Structure monocouche	35
1.5.2 Structure bicouche	36
1.5.3 Structure réseau interpénétré	37
1.5.4 Structure laminée	38
1.6 État de l’art	38

TABLE DES MATIÈRES

1.6.1	Cellules PV à base de petites molécules : Phtalocyanine	38
1.6.2	Cellules PV à base de polymères	43
1.6.3	Conclusion	49
2	Cellules PV organiques en réseau interpénétré	51
2.1	Polymères conjugués	52
2.1.1	Photoexcitation dans les polymères	53
2.1.2	Conduction et mécanismes de transport dans les polymères conjugués	54
2.1.3	Charge d'espace	56
2.2	Composite polymère conjugué-fullerène	58
2.3	Interface électrode-semiconducteur	61
2.3.1	Contact ohmique	61
2.3.2	Contact rectifiant	62
2.4	Paramètres influençant les performances des cellules	65
2.4.1	Absorption	65
2.4.2	Transport	67
2.4.3	Diffusion excitonique	69
2.5	Recombinaison et pièges	70
2.5.1	Piégeage	70
2.5.2	Photoluminescence	71
2.6	Conclusion	71
3	Moyens de réalisation et de caractérisation des cellules PV	73
3.1	Réalisation des cellules photovoltaïques	73
3.1.1	Structure des cellules et étapes de réalisation	74
3.1.2	Caractéristiques et préparation du substrat	74
3.1.3	Dépôt de la couche organique à la tournette	77

3.1.4	Dépôt de la cathode par évaporation sous vide	79
3.2	Moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques	81
3.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	81
3.2.2	Spectroscopie de fluorescence	81
3.2.3	Profilométrie	82
3.2.4	Microscopie à force atomique	82
3.2.5	Caractéristiques courant-tension I-V	84
3.2.6	Spectroscopie de photocourant	84
4	Optimisation d'une cellule PV en polymère	89
4.1	Propriétés optique et énergétique du film MEH-PPV	89
4.2	Cellule photovoltaïque ITO/MEH-PPV/Al	95
4.3	Cellule photovoltaïque ITO/PCBM/Al	98
4.4	Cellule photovoltaïque ITO/MEH-PPV :PCBM/Al	101
4.4.1	Interfaces	101
4.4.2	Proportions	105
4.4.3	Solvants	108
4.4.4	Différents ITO	110
4.5	Conclusion	116
5	Nouveaux matériaux et structures	119
5.1	Evaluation de nouveaux dérivés de PPV	119
5.2	Evaluation de nouveaux dérivés de fullerène	124
5.2.1	Dérivés avec une forte affinité électronique	124
5.2.2	Nouvelle synthèse de PCBM	130
5.3	Stabilité d'une structure inversée en MEH-PPV : PCBM	134
5.4	Conclusion	138

TABLE DES MATIÈRES

Conclusion	141
Bibliographie	145

Table des figures

1.1	Représentation du spectre solaire AM 1,5. Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée.	30
1.2	Description du nombre de masse d'air AM.	31
1.3	Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement.	33
1.4	Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.	34
1.5	Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).	36
1.6	Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite). . . .	37
1.7	Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.	37
1.8	Structure laminée.	38
1.9	Structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.	39
1.10	Structure moléculaire de quelques matériaux organiques de type n utilisés dans les cellules bicouches.	41
1.11	Molécules utilisées dans les structures multicouches réalisées par Gebeyehu et al.	42
1.12	Structures chimiques de PPV, polythiophène (PT) et polyfluorène (PF). . .	43

1.13 Structures chimiques des matériaux utilisés dans les cellules PV à base de PPV.	45
1.14 Structures chimiques des matériaux utilisés dans les cellules PV à base de PT.	46
1.15 Structures chimiques de LBPF3.	48
2.1 Double liaison C-C formée par une liaison s et une liaison p (recouvrement des orbitales $2pz$).	52
2.2 Diagramme énergétique d'un semi-conducteur organique avec un polaron positif (à gauche) ou un polaron négatif (à droite).	54
2.3 Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés. 1 : saut au plus proche voisin. 2 : saut à distance.	55
2.4 Transport intramoléculaire (flèche grise) et intermoléculaire (flèche noire).	55
2.5 Courbe de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(V)$ en cas de pièges peu profonds et profonds et sans pièges.	58
2.6 Schématisation du fonctionnement des systèmes composites polymère conjugué fullerène.	59
2.7 Schéma (à gauche) et diagramme d'énergie (à droite) illustrant le transfert d'électron photo-induit entre le polymère π -conjugué et le fullerène. [Hee02]	60
2.8 Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type p . (a) avant contact. (b) après contact.	62
2.9 Schéma énergétique d'un contact rectifiant entre un métal et un semi-conducteur de type p . (a) avant contact. (b) après contact.	63
2.10 Diagramme énergétique de la structure hétérojonction en volume MDMO-PPV :C ₆₀ sous les conditions de bandes plates (à gauche) et de court-circuit (à droite).	63

3.1	Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré. . .	74
3.2	Étapes de réalisation des cellules photovoltaïques à base d'un réseau interpénétré : (1) gravure et nettoyage de l'ITO. (2) dépôt de la couche organique. (3) dépôt de la cathode.	74
3.3	Spectres de transmission des différents types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules.	75
3.4	Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante.	78
3.5	Paramètres de dépôt à la tournette de la couche organique.	78
3.6	Masque pour le dépôt de la cathode.	79
3.7	Schéma du bâti d'évaporation sous vide.	80
3.8	Schéma de principe de la microscopie AFM (source : Molecular Imaging). .	83
3.9	Spectre de la lampe HMI comparé au spectre solaire.	85
3.10	Schéma du montage expérimental pour les mesures des spectres d'action et de photocourant des cellules photovoltaïques.	85
3.11	Vue d'ensemble de la boîte à gants.	87
4.1	Structure chimique des molécules MEH-PPV et PCBM.	90
4.2	Densité optique à 490 nm en fonction des différentes épaisseurs de films de MEH-PPV.	91
4.3	Densité optique en fonction de l'énergie des photons incidents sur un film de 77,5 nm de MEH-PPV.	93
4.4	Voltampérogramme cyclique du MEH-PPV (zone d'oxydation).	94
4.5	Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule ITO/MEH-PPV/Al.	95

TABLE DES FIGURES

4.6	Caractéristique I-V dans l’obscurité et sous illumination côté ITO de la diode Schottky ITO/MEH-PPV/Al.	96
4.7	Tracé logarithmique de la caractéristique I-V de la structure ITO/MEH-PPV/Al dans le noir.	97
4.8	Diagramme des niveaux d’énergie de la cellule ITO/PCBM/Al.	99
4.9	Caractéristique I-V dans l’obscurité et sous illumination côté ITO de la diode Schottky ITO/PCBM/Al.	99
4.10	Tracé logarithmique de la caractéristique I-V de la structure ITO/PCBM/Al dans le noir.	100
4.11	Diagramme des niveaux d’énergie de la cellule ITO/MEH-PPV :PCBM/Al.	101
4.12	Comparaison des caractéristiques I-V de la structure à base du réseau interpénétré MEH-PPV :PCBM avec et sans les couches interfaciales.	102
4.13	Structure chimique du PEDOT-PSS.	102
4.14	Images MEB réalisées sur une surface de LiF déposé sur un film de MEH-PPV :PCBM (à droite) et recouverte partiellement par l’aluminium (à gauche).	104
4.15	Les spectres d’action des différentes structures (axe gauche) et densité optique (axe droit) du composite MEH-PPV :PCBM déposé sur une lame de verre.	105
4.16	Spectres d’absorption du MEH-PPV et des composites MEH-PPV :PCBM avec différentes proportions en masse.	106
4.17	Spectres de photoluminescence du MEH-PPV et du composite MEH-PPV :PCBM avec différentes proportions en masse.	106
4.18	Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al sous un éclairement 100 mW/cm^2 , avec différentes proportions donneur :accepteur.	107

4.19 Spectres d'action de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différentes proportions donneur :accepteur.	108
4.20 Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al. La couche active est déposée à partir de solutions préparées dans différents solvants.	109
4.21 Spectres d'action de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al. La couche active est déposée à partir de différents solvants.	110
4.22 Images AFM de la surface des films MEH-PPV :PCBM utilisant l'orthodichlorobenzène (a) et le toluène (b). R est la rugosité du film.	111
4.23 Images AFM des surfaces d'ITO avec différentes valeurs de résistance surfacique : (a) $50 \Omega/\square$, (b) $10 \Omega/\square$, (c) $1 \Omega/\square$	111
4.24 Variation des résistances série et shunt de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec la résistance surfacique du film d'ITO.	112
4.25 Caractéristiques I-V des cellules ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différents ITO sous un éclairement de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$	113
4.26 Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al optimisée sous différents éclairements.	114
4.27 Spectre d'action de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al optimisée (carré) et spectre d'absorption du film MEH-PPV :PCBM (cercle).	115
4.28 Image de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al obtenue par microscopie électronique à transmission	116
5.1 Structure chimique de MEHS-PPV (à gauche) et de DMO-DOO-PPV (à droite).	120
5.2 Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/ MEHS-PPV :PCBM /LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairement de type AM 1,5.	121

TABLE DES FIGURES

5.3	Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/ DMO-DOO-PPV :PCBM /LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairnement de type AM 1,5.	121
5.4	Spectres d'action des cellules à base de MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM.	122
5.5	Spectres d'absorption des films de MEHS-PPV :PCBM et de DMO-DOO-PPV :PCBM déposés sur une plaque de verre.	123
5.6	Images AFM des films composites DMO-DOO-PPV :PCBM (a), MEHS-PPV :PCBM (b) et MEH-PPV :PCBM (c). Dimension : 2,5 μm x 2,5 μm	124
5.7	Structure chimique de 1,4-C ₆₀ (CH ₂ CO ₂ Me) ₂ (à gauche) et de 1,4-C ₆₀ (CH ₂ CO ₂ Et) ₂ (à droite).	125
5.8	Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :C ₆₀ -R-Me/LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairnement de type AM 1,5.	126
5.9	Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :C ₆₀ -R-Et/LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairnement de type AM 1,5.	126
5.10	Voltampérogrammes cycliques de C ₆₀ , PCBM, C ₆₀ -R-Et et C ₆₀ -R-Me.	128
5.11	Spectres d'action et d'absorption de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :C ₆₀ -R-Me/LiF/Al.	129
5.12	Spectres d'action et d'absorption de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :C ₆₀ -R-Et/LiF/Al.	129
5.13	Structure chimique de PC ₇₀ BM.	130
5.14	Spectres d'absorption des films de composites MEH-PPV :PC ₆₀ BM, MEH-PPV :PC ₇₀ BM et MEH-PPV :PC ₆₀₋₇₀ BM.	131
5.15	Caractéristiques I-V sous un éclairnement de 100 mW/cm ² des structures ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF avec le PCBM synthétisé à partir d'un C ₆₀ pur, d'un C ₇₀ pur et de l'extrait de suie purifiée.	132

5.16 Spectres d'action de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec le PCBM synthétisé à partir d'un C ₆₀ pur, d'un C ₇₀ pur et d'un mélange des deux.	133
5.17 Structures chimiques de perylène diimide, CuPc et de BCP.	135
5.18 Diagramme énergétique de la structure : ITO/perylène diimide(ou BCP)/MEH-PPV :PCBM/CuPc/Au.	136
5.19 Evolution de la caractéristique I-V de la structure ITO/perylène diimide/MEH-PPV :PCBM/CuPc/Au sous un éclairnement de 74,5 mW/m ² pendant 11 jours.	137
5.20 Evolution de la caractéristique I-V de la structure ITO/BCP/ MEH-PPV :PCBM /CuPc/Au sous un éclairnement de 74,5 mW/m ² pendant 5 jours.	138

Liste des tableaux

3.1	Caractéristiques des trois types d'ITO : Solems, Merck et Thin Film Device (TFD).	75
4.1	Epaisseur du film polymère en fonction de la vitesse de rotation.	92
4.2	Epaisseur du film polymère en fonction de la concentration de la solution. Les films ont été déposés avec une vitesse de rotation de 2000 tours/min.	92
4.3	Paramètres photovoltaïques de la cellule ITO/MEH-PPV/Al sous un éclairage de 100 mW/cm ²	97
4.4	Paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V présentées sur la figure 4.8 et valeurs maximales d'IPCE.	103
4.5	Paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différentes proportions donneur :accepteur.	108
4.6	Paramètres photovoltaïques de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM /LiF/Al en fonction des différents solvants utilisés pour le dépôt de la couche active.	109
4.7	Paramètres photovoltaïques de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM /LiF/Al optimisée.	114

LISTE DES TABLEAUX

5.1	Paramètres des solutions composites MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM.	120
5.2	Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM. R est le taux de rectification dans le noir. . .	122
5.3	Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEH-PPV et différents accepteurs.	127
5.4	Valeurs du premier potentiel de réduction de C ₆₀ , PCBM, C ₆₀ -R-Et et C ₆₀ -R-Me.	128
5.5	Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEH-PPV : PCBM.	132

Introduction

Mon mémoire s'inscrit dans un programme de recherche sur le développement durable.

Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. Il est estimé que les réserves mondiales en pétrole et gaz seront épuisées vers 2030 si la consommation n'est pas profondément modifiée, et au mieux vers 2100 si des efforts sont réalisés sur la production et la consommation.

Le photovoltaïque constitue une solution bien adaptée pour le secteur du résidentiel tertiaire qui présente un peu plus de 40 % de la consommation énergétique mondiale. En effet, les systèmes photovoltaïques constituent un moyen intéressant de réduire les coûts de distribution de l'électricité dans certaines régions, notamment dans les sites isolés. Ils présentent aussi de nombreux avantages tels que la possibilité d'ajuster leur taille afin de les adapter à de nombreuses applications et la facilité de leur exploitation.

Cependant, la technologie actuelle mise en œuvre et les matériaux utilisés (silicium) limitent la commercialisation de ces dispositifs en raison de leur coût élevé. L'utilisation des matériaux organiques apparaît comme une alternative au silicium pour produire des cellules solaires à moindre coût. En effet, ces matériaux dont font partie les polymères présentent de nombreux avantages : faible coût de fabrication, grande diversité, facilité de mise en œuvre, technologies de basse température et dispositifs souples. Néanmoins, il reste deux points importants à améliorer dans les cellules organiques : le rendement de conversion et la stabilité.

Depuis quelques années, une forte activité de recherche est concentrée sur le développement des cellules solaires à base de matériaux organiques. Notamment, à Angers, une Equipe de Recherche Technologique “Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques” a été fondée en Septembre 2000, par l’association des compétences des chimistes du laboratoire IMMO (Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques, récemment renommé CIMMA) et des compétences des physiciens du laboratoire POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications).

Le travail présenté dans ce manuscrit est plus particulièrement axé sur l’étude des cellules photovoltaïques organiques en configuration réseau interpénétré, où le matériau composite formé par deux matériaux, l’un donneur et l’autre accepteur d’électrons, est confiné entre deux électrodes. Cette structure présente le grand avantage d’accroître l’interface entre le donneur et l’accepteur.

Dans le premier chapitre, nous analysons, tout d’abord, la situation actuelle sur le plan énergétique afin de justifier l’importance de l’énergie photovoltaïque et nous abordons brièvement l’historique du photovoltaïque organique. Ensuite, nous présentons le principe de fonctionnement des cellules solaires plastiques et nous définissons les paramètres photovoltaïques à partir desquels nous évaluons les performances de nos cellules. Nous terminons ce chapitre par la présentation des différentes structures développées pour l’élaboration des cellules organiques et l’état de l’art de ces cellules à base de petites molécules (phtalocyanine) et à base de polymères.

Dans le deuxième chapitre, nous nous concentrons particulièrement sur les cellules organiques en réseau interpénétré (polymère conjugué et fullerène). Nous présentons les processus physiques mis en jeu dans les polymères conjugués et à l’interface polymère/fullerène, ainsi que les mécanismes qui se produisent à l’interface composite/électrodes. Nous terminons par la description des principaux paramètres qui influent sur les performances de ces cellules et nous évoquons les pertes dues aux recombinaisons et aux pièges.

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de réalisation et les moyens de caractérisation des cellules organiques.

Le quatrième chapitre présente les propriétés optique et énergétique d'un matériau photogénérateur (MEH-PPV) et l'étude des cellules de type Schottky avec ce matériau et le dérivé de fullerène (PCBM). Ensuite, nous présentons l'ensemble des étapes d'optimisation de la cellule photovoltaïque à base du composite MEH-PPV :PCBM. Nous nous intéressons à l'influence des interfaces matériau/électrodes, de la proportion du donneur d'électrons à l'accepteur d'électrons et des solvants.

La première partie du dernier chapitre est consacrée à la caractérisation des cellules photovoltaïques en configuration réseau interpénétré avec de nouveaux matériaux : dérivés de PPV (MEHS-PPV, DMO-DOO-PPV) associés au PCBM et dérivés de fullerène (1,4-C₆₀(CH₂CO₂Me)₂, 1,4-C₆₀(CH₂CO₂Et)₂, PC₇₀BM, PC₆₀₋₇₀BM) associés indépendamment les uns des autres au MEH-PPV. La deuxième partie du chapitre est consacrée au développement d'une nouvelle structure des cellules photovoltaïques stable à l'air.

En conclusion, nous citerons quelques critères s'inscrivant dans la perspective d'une meilleure efficacité des cellules photovoltaïques plastiques.

Chapitre 1

Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

1.1 Motivations

1.1.1 Contexte énergétique mondial

Actuellement, 85 % des besoins énergétiques sont couverts par les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz), 8 % à partir des énergies renouvelables et 6 % sont d'origine nucléaire. Dans la deuxième moitié du XXI siècle, l'approvisionnement mondial deviendra critique, en particulier en ce qui concerne le pétrole et le gaz.

D'autre part, les ressources fossiles sont principalement responsables de la production de CO₂ relargué dans l'atmosphère, et du changement induit sur le climat. Il en résulte les premières mesures de limitation des émissions qui ont été prises dans le cadre du Protocole de Kyoto, et qui visent l'objectif moyen d'une réduction de 5 % entre 2008 et 2012 par rapport aux émissions de 1990. Ces limites seront difficiles à atteindre du fait de l'accroissement de la demande énergétique, notamment des pays en émergence comme la Chine, l'Inde ou le Brésil, dont les principales réserves sont constituées de charbon. En

effet, la consommation moyenne actuelle d'un chinois ou d'un indien est de l'ordre de 1 MWh par an, alors que celles d'un américain et d'un européen sont de 14 MWh et 6 MWh par an respectivement.

Le problème des modes de production d'énergie et leur répartition équitable est donc crucial pour l'humanité. Dans ce cadre, le développement durable implique une approche qui doit viser, en même temps, à :

- réduire la consommation énergétique ;
- développer les énergies non émettrices de CO₂ (énergies renouvelables ou nucléaires) ;
- capturer et stocker le CO₂ lors de l'utilisation des énergies fossiles ;
- accroître l'efficacité énergétique (pour la France, les pertes énergétiques représentaient environ 38 % de l'énergie primaire en 2002).

Dans chacun de ces domaines, la recherche a un rôle clé à jouer afin de proposer de nouvelles solutions et d'identifier les ruptures scientifiques et les verrous technologiques.

Par conséquent, il est nécessaire de procéder avec une approche globale fondée sur un "mix" énergétique afin d'établir de nouvelles technologies qui répondent aux critères d'efficacité économique, d'acceptabilité sociale et de protection de l'environnement.

1.1.2 Avantages du photovoltaïque

Compte tenu des ordres de grandeur, le remplacement des combustibles fossiles par des énergies renouvelables peut être significatif, mais ne peut être que partiel, pour des raisons variées : intermittence, coût...

L'analyse de l'évolution de la consommation finale d'énergie par secteur, montre qu'en Europe, le résidentiel tertiaire en représente environ 40 %, le transport environ 32 % et l'industrie 28 %.

Le photovoltaïque est une bonne alternative dans le premier secteur. Il constitue une réponse bien adaptée pour la production d'électricité décentralisée et, combiné au solaire

thermique, pour l'autonomie énergétique du résidentiel tertiaire.

En effet, l'énergie solaire est une ressource relativement bien répartie géographiquement. La puissance moyenne reçue annuellement à la surface du globe varie entre 85 et 290 watts par mètre carré avec des écarts de 1 à 3 selon les régions. De plus, on peut ajuster la taille des systèmes photovoltaïques et les adapter ainsi à de nombreuses applications.

1.2 Historique

En 1839, Antoine Becquerel a découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photocourant délivré par des électrodes en platine (couvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminées dans un soluté.

Dès les années 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tels que le sélénium. En travaillant sur ce même matériau, Smith et Adams ont rédigé respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en 1873 et 1876. L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée, par Pochettino en 1906 et par Volmer en 1913.

Vers la fin des années 50, l'utilisation potentielle des matériaux organiques comme photorécepteurs dans des systèmes d'imagerie a été reconnue.

L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. Plus tard, ces colorants étaient parmi les premiers matériaux organiques révélant un caractère photovoltaïque.

En outre, l'effet photovoltaïque a été observé dans plusieurs molécules biologiques importantes telles que les carotènes, les chlorophylles, aussi bien que dans les phtalocyanines.

En 1954, les équipes de Bell Laboratories ont fabriqué la première cellule au silicium

crystallin avec un rendement de 4 % [Cha54]. Au cours des années, ce rendement a atteint 24 % dans les laboratoires [Gre03]. Aujourd'hui, les piles solaires au silicium représentent 99 % du photovoltaïque [Goe03].

Avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production, le marché photovoltaïque s'est considérablement développé. Durant ces vingt dernières années, il a progressé de 20 % à 25 % par an atteignant 427 MW en 2002. Néanmoins, le photovoltaïque représente moins de 0,1 % de toute la production énergétique mondiale.

La substitution du silicium par les matériaux organiques est considérée comme une alternative prometteuse pour diverses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en forme œuvre, technologies de basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

En dépit des progrès rapides, le photovoltaïque organique est encore au stade de recherche en laboratoire. Son avenir industriel n'est pas encore bien établi, mais il pourrait ouvrir la voie à des modules photovoltaïques de très faible coût.

1.3 Effet photovoltaïque dans les cellules organiques

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion lumineuse en énergie électrique. Cette conversion implique un ensemble de processus physiques :

Absorption des photons incidents et génération d'excitons : l'absorption des photons par le matériau organique, contrairement à l'inorganique, engendre des excitons fortement liés [Gho78, Yam87].

Un exciton est formé d'une paire électron-trou liée par attraction électrostatique. On peut distinguer deux types d'excitons : exciton petit et fortement lié (approximation de

Frenkel) et exciton faiblement lié avec une distance électron-trou importante (approximation de Mott et Wannier).

Diffusion et dissociation des excitons : le mouvement de l'exciton dans le matériau s'effectue par saut d'une molécule à une autre (transferts de Dexter ou Förster), jusqu'à ce qu'il atteigne un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges. Cette séparation peut être obtenue suivant divers processus : une excitation thermique, présence d'impuretés, champ électrique généré, et selon les structures, par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (hétérojonction), ou par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky)...

Transport et collection de charges : le transport de charges vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Celle-ci est affectée par la recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges du milieu. La différence entre les travaux de sortie des électrodes est à l'origine du champ électrique permettant la collection des porteurs de charges sur leurs électrodes respectives (électrons sur la cathode et les trous sur l'anode).

1.4 Caractéristiques des cellules photovoltaïques

1.4.1 Rayonnement solaire

Pour étudier les cellules photovoltaïques, il est nécessaire de connaître le spectre du rayonnement solaire reçu au sol (figure 1.1). Ce spectre est modifié par l'atmosphère à travers trois mécanismes principaux :

- l'absorption par les différents gaz de l'atmosphère, chacun ayant des raies caractéristiques ;

- la diffusion moléculaire de Rayleigh ;
- la diffusion par les aérosols, les poussières et les nuages.

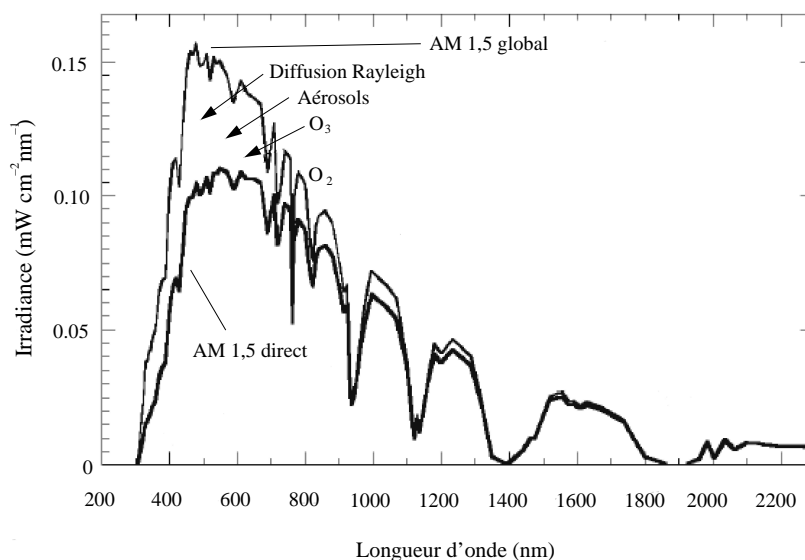


FIG. 1.1 – Représentation du spectre solaire AM 1,5. Le spectre AM 1,5 global inclut le spectre direct et la lumière diffusée.

On appelle “masse d’air” AM, la perte de l’énergie solaire par l’absorption atmosphérique. Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l’atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire.

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

θ représente l’angle entre la position du soleil et l’horizon (figure 1.2).

Le spectre solaire AM 0 correspond à une masse d’air nulle pour un rayonnement arrivant au dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM 1 pour un soleil à l’aplomb et AM 1,5 pour un rayonnement solaire arrivant à 48° sur la surface de la terre. AM 1,5 est la masse d’air standard utilisée pour tester les cellules solaires. Elle correspond à un éclairement de 100 mW/cm^2 .

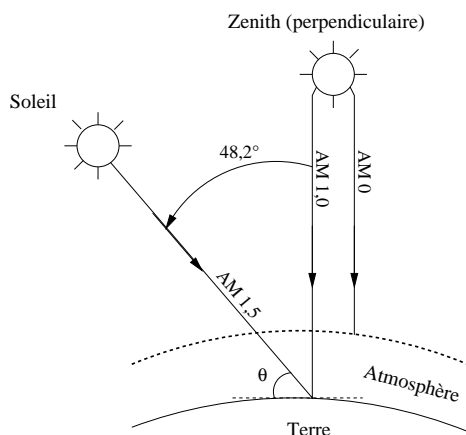


FIG. 1.2 – Description du nombre de masse d’air AM.

1.4.2 Absorption

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le matériau doit absorber le maximum de lumière sur une épaisseur assez faible.

Considérons un matériau organique d’une épaisseur e , traversé par un flux énergétique monochromatique ϕ_0 . Le flux énergétique traversant une épaisseur x du film organique est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\phi(x) = \phi_0 \cdot \exp(-\alpha x) \quad (1.2)$$

α est le coefficient d’absorption du matériau, exprimé généralement en cm^{-1} . On désigne la densité optique DO par la valeur $\log(\phi_0/\phi)$.

Pour un matériau organique solide, elle est donnée donc par la relation :

$$DO = 0,43 \cdot \alpha \cdot e \quad (1.3)$$

Pour un matériau organique en solution, par la relation :

$$DO = c \cdot \epsilon \cdot l \quad (1.4)$$

ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, l est l'épaisseur de la cuve contenant la solution exprimée en cm, et c est la concentration du matériau dissout exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La transmission T exprimée en général en pourcentage, est définie par la relation :

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \exp(-DO) \quad (1.5)$$

1.4.3 Caractéristique courant-tension

Les performances d'une cellule photovoltaïque sont caractérisées par un certain nombre de paramètres, extraits de la caractéristique courant-tension (figure 1.3) :

- la tension de circuit ouvert (V_{oc}) exprimée en Volts, est la tension mesurée lorsque aucun courant ne circule dans la cellule. Elle dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes [Yu95b, Liu01] et aussi de la différence entre le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du donneur et le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de l'accepteur [Bra01a, Bra02a, Pra04]. Elle varie peu avec l'éclairement ;

- le courant de court-circuit (I_{sc}) exprimé en mA, est le courant qui circule dans la cellule sous éclairement sans application de tension. Il est proportionnel à l'éclairement et dépend principalement de la mobilité des porteurs de charges ;

- les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal (figure 1.3). Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque ;

- le facteur de forme (FF) est le rapport de la surface du rectangle P_{max} au produit de la tension en circuit ouvert et du courant court-circuit :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = V_{max} \cdot \frac{I_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1.6)$$

- le taux de redressement dans le noir (R) est le rapport des photocourants aux tensions $+V_0$ et $-V_0$;

- la résistance série (R_s) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point $(V > V_{oc}, 0)$;

- la résistance Shunt (R_{sh}) est l'inverse de la pente de la courbe courant-tension au point $(0, I_{sc})$;

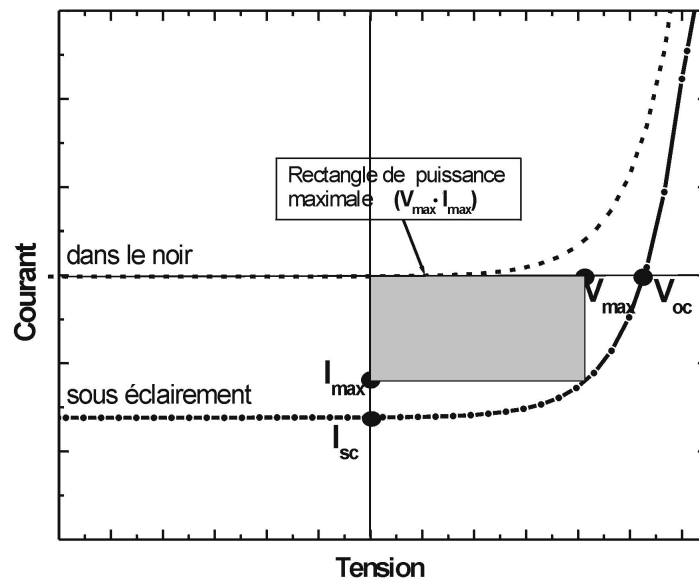


FIG. 1.3 – Caractéristique courant tension (I-V) d'une cellule photovoltaïque dans le noir et sous éclairement.

- le rendement de conversion (η) exprimé en pourcentage, est défini comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule photovoltaïque et la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = FF \cdot V_{oc} \cdot \frac{I_{sc}}{P_{inc}} \quad (1.7)$$

- le rendement quantique externe, noté EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency), est le rendement d'électrons générés par photon incident. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il est donné par la relation suivante :

$$IPCE = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} = 1,24 \cdot \frac{J_{sc}}{G \cdot \lambda} \quad (1.8)$$

J_{sc} est la densité de courant de court-circuit ($A \cdot cm^{-2}$), G est l'éclairement reçu par l'échantillon ($W \cdot cm^{-2}$), λ est la longueur d'onde monochromatique (nm), h est la constante de Planck (J·s), c est la vitesse de la lumière ($\mu m \cdot s^{-1}$) et e est la charge électronique (C).

1.4.4 Circuit électrique équivalent

Sous éclairage, la cellule photovoltaïque peut être représentée par un circuit électrique équivalent schématisé par la figure 1.4.

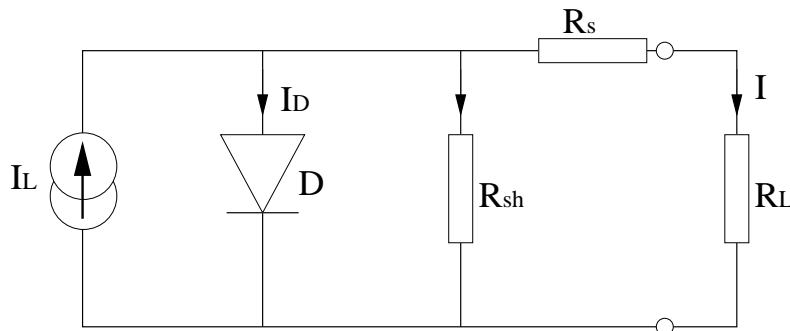


FIG. 1.4 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque.

- la source de courant I_L produit un courant résultant de la dissociation des excitons. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons des charges ;

- la résistance Shunt R_{sh} est associée à la recombinaison des charges (électrons et trous) près des sites de dissociation des excitons ;

- la résistance série R_s tient compte de la mobilité des porteurs de charges dans le matériau, qui est régie par les impuretés et les barrières telles que la charge d'espace (voir paragraphe 2.1.3). Elle dépend donc de l'épaisseur du matériau, le risque de ralentissement des porteurs de charge augmentant avec le parcours vers les électrodes ;

Dans le cas idéal, R_s est égale à zéro et R_{sh} tend vers l'infini ;

- la diode D représente la conductivité asymétrique dans la cellule solaire. Elle est due au contact bloquant à l'interface semi-conducteur/électrode ou au champ induit à l'interface donneur-accepteur ;

- la résistance R_L représente la résistance de charge quand la cellule est connectée à un circuit externe.

1.5 Structures des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

1.5.1 Structure monocouche

Appelée généralement structure Schottky, elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (figure 1.5). L'oxyde d'indium et d'étain (noté ITO pour Indium Tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté du matériau organique et rectifiant de l'autre côté. En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme

une barrière de potentiel. Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons.

Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre le site de dissociation. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 30 nm.

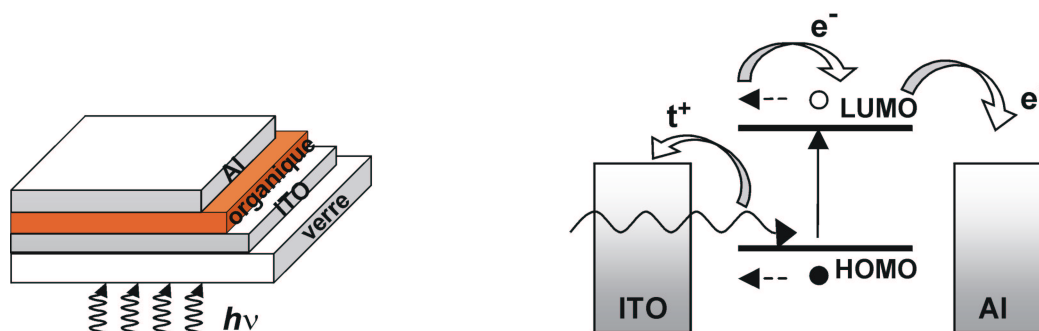


FIG. 1.5 – Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).

1.5.2 Structure bicouche

Appelée aussi structure hétérojonction ou PN ; elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (figure 1.6). Les interfaces donneur/anode (ITO) et accepteur/cathode (Al) sont ohmiques. Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur. Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure 1.6).

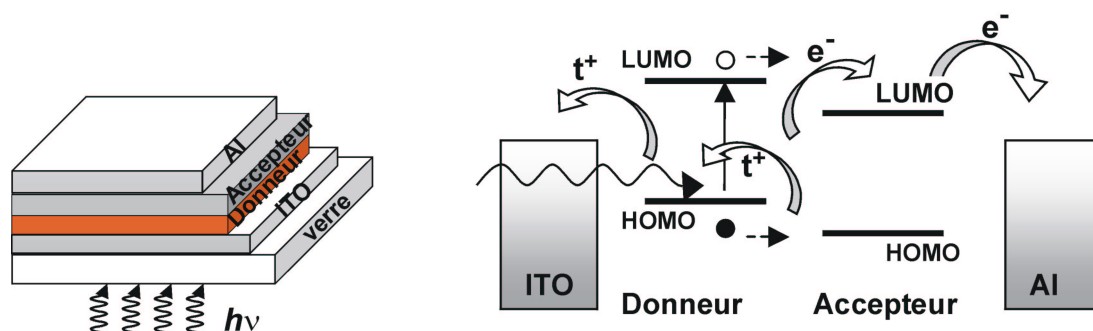


FIG. 1.6 – Structure d’une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d’énergie d’un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).

1.5.3 Structure réseau interpénétré

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur (D) et d’accepteur (A) déposée entre deux électrodes (figure 1.7). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones interfaciales entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l’interface (recombinaison bimoléculaire). Pour la réalisation de nos travaux, c’est à cette structure que nous nous sommes particulièrement intéressés. Le chapitre suivant est consacré à l’étude détaillée des cellules à base de réseau interpénétré.

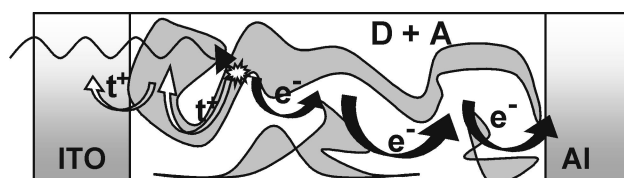


FIG. 1.7 – Structure d’une cellule à hétérojonction en volume.

1.5.4 Structure laminée

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont déposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement. Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression et en chauffant l'une d'elle (figure 1.8). Ainsi, les molécules peuvent diffuser d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, où les excitons peuvent se dissocier. La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques.

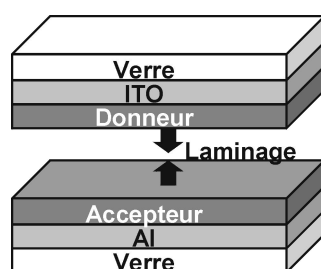


FIG. 1.8 – Structure laminée.

1.6 État de l'art

Deux groupes de composants coexistent sous la dénomination des cellules solaires organiques : ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères. Dans cette partie, nous nous limitons à quelques familles de molécules que l'on retrouve régulièrement dans la composition des cellules photovoltaïques organiques et nous nous intéressons aux performances obtenues avec ces matériaux.

1.6.1 Cellules PV à base de petites molécules : Phtalocyanine

Les cellules photovoltaïques (PV) élaborées à partir de petites molécules, sont principalement réalisées par évaporation sous vide. Cette technique présente l'avantage de

former des films minces relativement ordonnés, ce qui facilite les transferts de charges intermoléculaires et conduit à une bonne mobilité des charges.

Les phtalocyanines ont été largement utilisées dans la réalisation des cellules PV de différentes structures : monocouche, bicouche, multicouche ou encore réseau interpénétré par co-évaporation. A l'état oxydé, elles sont des transporteurs de trous indépendamment de la nature de l'ion métallique inséré ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Cl}$). Les phtalocyanines (Pc) ont un fort coefficient d'absorption (10^5 cm^{-1}) dans une large région du domaine visible. Des films de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur absorbent 50 à 70 % de la lumière incidente. La figure 1.9 présente la structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.

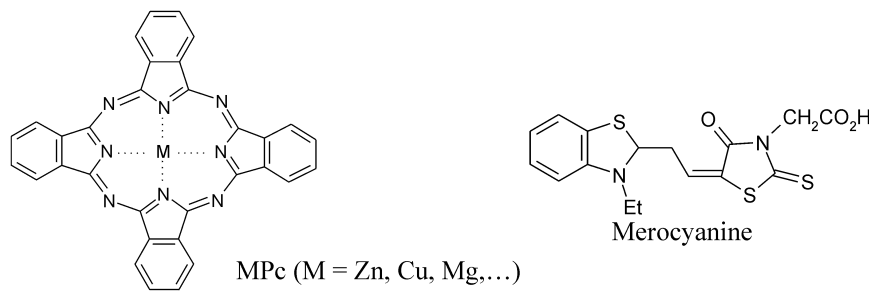


FIG. 1.9 – Structure chimique des phtalocyanines et de mérocyanine.

Les premiers résultats obtenus avec la famille des Pc sont peu significatifs : A. K. Ghosh et al. ont réalisé une cellule Schottky Al/Mg Pc/Ag [Gho74]. La longueur de diffusion électronique a été estimée à 1,5 nm. Le rendement de conversion obtenu sous incidence monochromatique (690 nm) est de l'ordre de 10^{-2} %. La phtalocyanine de magnésium a ensuite été remplacée par la mérocyanine [Gho78]. Un rendement significatif de l'ordre de 1 % a été obtenu. Des travaux similaires ont été menés sur des phtalocyanines de zinc [Fan78] et de chloro-aluminium [Sha95]. Les rendements de conversion sont compris entre 10^{-2} % et 10^{-3} %.

Une autre cellule photovoltaïque a été réalisée à partir d'une dispersion de phtalocya-

nine non métallisée dans une matrice d'acétate de polyvinyle (PVA) entre une électrode d'aluminium et une électrode de SnO₂/Sb [Lou79]. Le rendement est égal à 0,07 % sous 8 mW/cm². Il a été amélioré à 1 % sous 80 mW/cm² en remplaçant la matrice PVA par le polyvinylcarbazole (PVK) et les électrodes par l'oxyde d'étain et l'indium [Lou81].

D'autre part, M. Westphalen et al. ont étudié l'influence de "clusters" d'argent, insérés dans la zone de déplétion d'un contact Schottky formé à l'interface entre l'ITO et ZnPc, sur les propriétés optiques et photovoltaïques de la structure ITO/ZnPc/Ag [Wes00]. Cette insertion a permis d'accroître le courant de court-circuit dans la région spectrale où les molécules de ZnPc n'absorbent pas.

Parallèlement, les défauts électriquement actifs dans les phtalocyanines de zinc et de cuivre ont été caractérisés par la spectroscopie d'admittance [Rei03]. Pour cela, des dispositifs ITO/ZnPc/Al et ITO/CuPc/Al ont été réalisés. La densité d'états au pic de la distribution des défauts a été estimée à $8,2 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ et $1,5 \cdot 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ pour les structures à base de ZnPc et CuPc respectivement.

Dans la configuration monocouche, les rendements de conversion publiés sont généralement inférieurs à 0,1 %. Cela est principalement attribué à l'insuffisance de la hauteur de la barrière d'énergie pour dissocier efficacement les excitons.

Afin d'améliorer les performances des cellules PV organiques, des structures bicouches ont été développées au début des années 80. La molécule souvent utilisée pour réaliser la couche de type *n* appartient à la famille des pérylènes (PTCBI, MPP...), fullerènes (C₆₀...) ou porphyrines (TPyP...). Les structures chimiques de ces molécules sont schématisées sur la figure 1.10.

Y. Harima et al. ont étudié une cellule PV bicouche en utilisant ZnPc comme donneur et des dérivés de porphyrine (TPyP) comme accepteur [Har84]. Cette cellule (Au/ZnPc/TPyP/Al) a présenté un rendement de 2 % sous illumination monochromatique (430 nm) à 10 μW/cm². Par la suite, C.W. Tang et al. ont caractérisé une cellule PV à base de

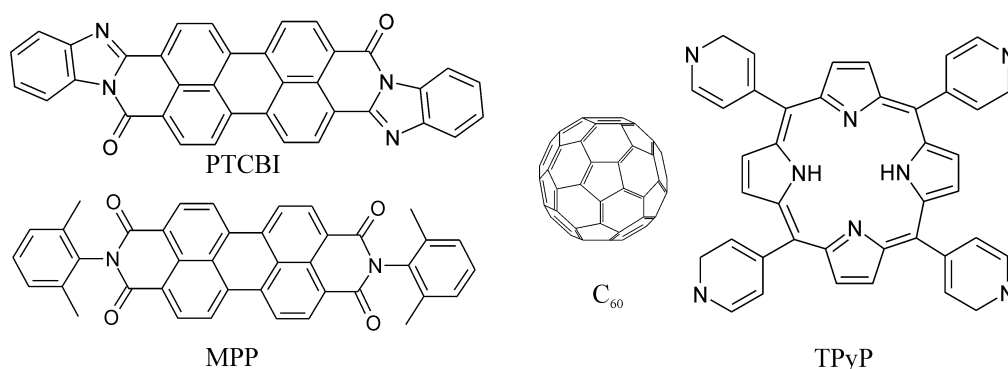


FIG. 1.10 – Structure moléculaire de quelques matériaux organiques de type n utilisés dans les cellules bicouches.

CuPc et de dérivé de pérylène avec la structure suivante ITO/CuPc(30 nm)/PTCBI(50 nm)/Ag [Tan86]. Cette cellule a atteint un rendement de conversion de 0,95 % sous 75 mW/cm² avec un courant de court circuit de 2,3 mA/cm², une tension en circuit ouvert de 0,45 V et un facteur de forme de 0,65.

Quelques années plus tard, des travaux similaires ont été menés sur la structure ITO/MPP(20 nm)/ZnPc(220 nm)/Au [Ros00a]. Un rendement de conversion de 0,5 % sous 82 mW/cm² a été mesuré. Un film composite de ZnPc :C₆₀ avec une proportion 1 :1 en masse a été ensuite inséré entre le donneur (ZnPc) et l'accepteur (MPP) afin d'accroître l'efficacité de la zone active pour la dissociation des excitons [Ros00b, Mei01]. Un rendement de 1,05 % sous 86 mW/cm² et un IPCE de 40 % à 600 nm ont été obtenus.

Peumans et Forrest ont obtenu un rendement de 2,4 % à partir de la structure ITO/PEDOT/CuPc /PTCBI/BcP/Al [Peu00]. Ce rendement a été significativement amélioré à 3,6 %, en substituant le PTCBI par le C₆₀ [Peu01], en raison de la longueur de diffusion excitonique du C₆₀ supérieure à celle de PTCBI [Pet99]. Il s'agit de l'un des meilleurs rendements obtenus pour une cellule PV organique.

Afin de réduire le taux de recombinaison de charges, séparées dans la couche active, durant leur parcours vers les électrodes, Gebeyehu and al. ont élaboré une cellule photo-

voltaïque multicouche ITO/PEDOT/MTDATA/ZnPc :C₆₀ (1 :1)/MPP/LiF/Al [Geb03]. Le MTDATA et le MPP ont été dopés respectivement par co-évaporation avec 2 % de F₄-TCNQ et de la rhodamine B dont les structures chimiques sont présentées sur la figure 1.11. Ceci a permis d'accroître la conductivité des électrons dans la couche dopée *p* (MTDATA) à 5.10⁻⁷ S/cm et celle des trous dans la couche dopée *n* (MPP) à 10⁻⁴ S/cm. En effet, la conductivité des électrons et des trous dans ces couches avant le dopage était inférieure à 10⁻⁹ S/cm.

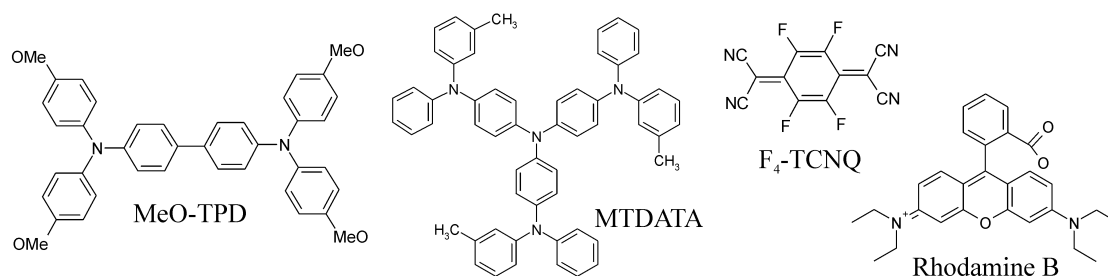


FIG. 1.11 – Molécules utilisées dans les structures multicouches réalisées par Gebeyehu et al.

Le rendement de conversion obtenu avec cette structure (1,04 % sous 100 mW/cm²) est monté à 1,9 % ; en substituant la couche dopée MTDATA par une autre couche MeO-TPD (dopée *p* avec 2 % de F₄-TCNQ) [Geb04], où la conductivité des électrons est 10 fois supérieure et en augmentant aussi la proportion de C₆₀ :ZnPc à 2 :1 en masse. Les paramètres photovoltaïques V_{oc} , J_{sc} et FF sont respectivement 0,5 V, 8,3 mA/cm² et 0,45.

Un rendement de 0,35 % a été obtenu par B. Brousse et al. avec le même réseau interpénétré (ZnPc :C₆₀) entre la cathode (Al) et l'anode (ITO) mais sans les couches interfaciales [Bro04].

1.6.2 Cellules PV à base de polymères

Les polymères sont des macromolécules qui résultent de la répétition régulière d'unités élémentaires (monomères) pour former de longues chaînes de plusieurs milliers de monomères. Ils sont élaborés par des techniques supposées peu coûteuses par exemple de type voie humide : tournette, sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenus soit faiblement organisée, ce qui affecte la mobilité des charges, les composants polymères connaissent un fort engouement en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées.

Dans ce paragraphe, nous nous limitons aux composants photovoltaïques réalisés à partir de trois familles de polymères : le poly(p-phénylène vinylène) (noté PPV), le polythiophène (PT) et le polyfluorène (PF). Les structures chimiques de ces polymères sont présentées sur la figure 1.12.

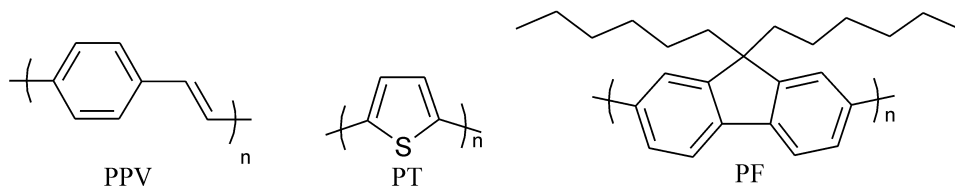


FIG. 1.12 – Structures chimiques de PPV, polythiophène (PT) et polyfluorène (PF).

Le PPV : en raison de ses propriétés de fluorescence, le PPV a été d'abord utilisé dans les diodes organiques électroluminescentes [Bur90, Kar93]. Par la suite, des études de cellules photovoltaïques de structure ITO/PPV/Al ont montré des propriétés photovoltaïques sous illumination avec une tension de circuit ouvert de 1 V, un courant de court-circuit de l'ordre de 1 mA/cm² et un rendement de conversion de 0,1 % [Kar93, Rie94].

Dans cette structure, la zone de déplétion est formée à l'interface Al/PPV. Cette cellule a été aussi caractérisée pour de faibles intensités lumineuses [Ant94]. Sous un éclaircissement

de $0,23 \text{ mW/cm}^2$, en tenant compte de la réflexion, un rendement de conversion de $0,07 \%$ a été obtenu.

Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont principalement dues à la faible mobilité des trous dans le PPV, semi-conducteur de type p , dont la conduction est assurée uniquement par cette espèce. La découverte du transfert de charges entre le polymère conjugué et le C_{60} [Sar92] a permis d'élaborer et d'étudier des cellules photovoltaïques basées sur ces deux matériaux suivant différentes configurations. Certains des polymères et des molécules utilisés dans ces cellules sont représentés figure 1.13.

Une cellule bicouche avec la structure suivante ITO/MEH-PPV/ C_{60} /Au a été réalisée et caractérisée par N. S. Sariciftci et al. [Sar93]. Les contacts avec les électrodes sont de type bloquant. Le taux de rectification de cette structure dans le noir est de l'ordre de 10^4 . Un rendement de conversion de $0,04 \%$ sous illumination monochromatique à 514 nm avec une intensité de 1 mW/cm^2 a été obtenu.

Un résultat comparable a été obtenu quelques années plus tard avec la même configuration, en remplaçant l'électrode d'or par une électrode d'aluminium [Hal96]. Dans ce cas, la longueur de la diffusion excitonique a été estimée à 7 nm .

La configuration hétérojonction en volume, appelée aussi réseau interpénétré, a été introduite par G. Yu et al. en 1995 [Yu95a]. Ils ont réalisé une cellule photovoltaïque à partir d'un mélange de MEH-PPV et de C_{60} . Cette cellule a fourni un rendement de conversion très significatif de $2,9 \%$ sous un éclairage monochromatique d'intensité 20 mW/cm^2 .

H. Kim et al. ont repris une étude similaire en substituant le C_{60} par son dérivé PCBM (figure 1.13), dont la solubilité est meilleure [Kim01]. Cependant, le rendement de conversion obtenu est médiocre, seulement de l'ordre de $10^{-3} \%$. Récemment, Zhang et al. [Zha03] ont obtenu un meilleur rendement de conversion de $1,3 \%$ sous un éclairage de 78 mW/cm^2 . Nos travaux d'optimisation des performances de cette cellule que nous

présenterons dans le quatrième chapitre nous a permis de doubler la valeur du rendement obtenu par F. L. Zhang et al. [Ale04].

Depuis quelques années, les cellules à base du réseau interpénétré MDMO-PPV :PCBM ont fait l'objet de nombreux travaux [Aer02, Bra99, Van02, Dya01]. La stabilité de cette cellule ainsi que l'influence de la température sur les paramètres photovoltaïques, sous les conditions de fonctionnement, ont été étudiées [Neu00, Kat01]. Le rendement de conversion maximal obtenu avec cette structure est de l'ordre de 2,5 % sous illumination AM 1,5 [Sha01].

D'autres accepteurs ont été testés avec le MEH-PPV dans la configuration hétérojonction en volume, tels que CN-PPV [Yu95b] et PPEI [Dit99]. Les performances obtenues sont peu significatives, le rendement étant inférieur à 10^{-3} %.

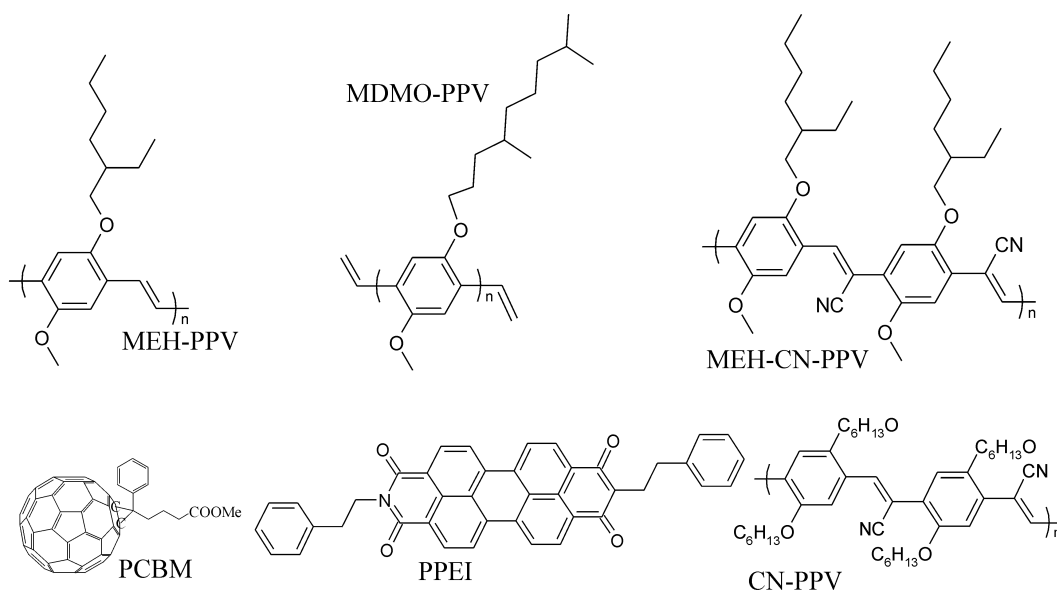


FIG. 1.13 – Structures chimiques des matériaux utilisés dans les cellules PV à base de PPV.

Afin d'assurer un bon contact du donneur et de l'accepteur avec leur électrodes respectives, une cellule photovoltaïque en structure laminée a été élaborée par Granström et al. [Gra98]. Cette structure a été réalisée en déposant d'une part le donneur qui est

constitué d'un mélange d'un dérivé de polythiophène (POPT) et de 5 % en masse de MEH-CN-PPV sur un substrat de verre recouvert d'ITO et de PEDOT :PSS ; et d'autre part l'accepteur composé d'un mélange de MEH-CN-PPV et de 5 % en masse de POPT sur un substrat de verre recouvert d'une couche d'aluminium. La mise en contact de ces deux substrats s'effectue par application de légères pressions en chauffant l'un d'eux à 200 °C pour favoriser l'interpénétration. Un rendement de 1,9 % a été atteint sous un éclairage AM 1,5.

Le polythiophène : les dérivés du polythiophène ont été aussi largement utilisés dans les dispositifs photovoltaïques avec différentes configurations. La figure 1.14 donne la structure de certains matériaux à base de PT utilisés dans les cellules PV.

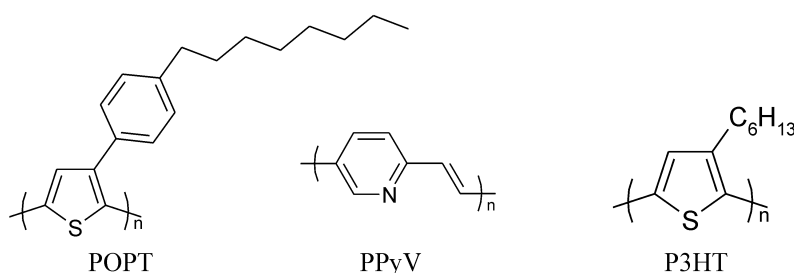


FIG. 1.14 – Structures chimiques des matériaux utilisés dans les cellules PV à base de PT.

La cellule de type Schottky à base de poly(3-méthylthiophène) ou P3MT a été très largement étudiée par Glenis et al. [Gle84a, Gle84b, Gle86]. Le dépôt de la couche active est réalisé par voie électrochimique sur une électrode d'or. Le photocourant délivré par cette cellule (Al/P3MT/Au) dépend principalement de la structure et de la régiorégularité du polymère. Sous une incidence monochromatique (470 nm) à 0,8 mW/cm², un rendement de conversion de 4 % a été obtenu en tenant compte de l'absorption de l'aluminium. Cette valeur est réduite à 0,01 % sous un éclairage polychromatique à 1 mW/cm².

Un autre dérivé du PT (poly(3-hexylthiophène)) noté P3HT (figure 1.14) a été uti-

lisé pour la réalisation et la caractérisation des cellules PV en structures monocouche et bicouche par Onoda et al. [Ono03]. Les performances obtenues avec la structure en bicouche (Al/PPyV/P3HT/Au) sont notoirement améliorées par rapport à celles obtenues avec la configuration monocouche (Al/P3HT/Au). En effet, le photocourant mesuré a été multiplié par un facteur de 100. Cette amélioration est principalement due au transfert de charges photoinduites à l'interface PPyV/P3HT.

Tout comme le PPV, afin d'accroître le taux de séparation des charges, le P3HT a été associé au fullerène pour former un réseau interpénétré avec la structure ITO/P3HT:C₆₀/Al [Rom97]. Le rendement quantique externe obtenu à 500 nm a atteint 15 % mais le rendement de conversion reste très faible : il est égal à 0,005 % sous un éclairement de 100 mW/cm². Cette étude a été reprise quelques années plus tard par Chirvase et al. [Chi03a], en substituant le C₆₀ par un dérivé plus soluble. La structure réalisée était la suivante : ITO/PEDOT:PSS/P3HT-2,5diyl:PCBM/Al. Les paramètres photovoltaïques V_{oc} , J_{sc} et FF extraits des caractéristiques I-V de cette cellule sont respectivement 1,3 mA/cm², 0,48 V et 0,31 sous un éclairement de type AM 1,5. Le rendement de conversion calculé à partir de ces paramètres est de l'ordre de 0,2 %.

L'analyse des caractéristiques I-V de cette cellule en fonction de la température et de l'intensité lumineuse a été effectuée [Chi03b]. Il apparaît que le rendement est maximal vers 3 mW/cm² en faisant varier la température de l'air ambiant. Cette limite a été attribuée à la mobilité réduite des charges dans le composite, alors que le photocourant augmente avec l'éclairement.

Un traitement thermique de cette même structure, réalisé par Padinger et al. [Pad03], a permis d'augmenter le rendement à 3,5 % sous une incidence polychromatique à 80 mW/cm².

Le polyfluorène : le polyfluorène (PF) et ses dérivés peuvent être des matériaux potentiels pour les cellules PV en réseau interpénétré en raison de la mobilité des trous relativement élevée dans ces matériaux. Par exemple, la mobilité des trous dans le poly(9,9-dioctylfluorene) est estimée à 10^{-4} cm²/V·s [Red98]. Des cellules photovoltaïques à base d'un dérivé de PF dopé avec un colorant (la proportion en masse est 4 :1) ont été réalisées [Cab03a]. Le rendement quantique externe à 390 nm de cette cellule a été multiplié par 5 en effectuant un traitement thermique.

Afin d'étendre la réponse spectrale de la cellule, une faible proportion d'un dérivé de PPV a été rajoutée au composite (dérivé de PT + colorant) [Cab03b]. Cela a permis, avec un traitement thermique de la cellule, d'accroître le rendement quantique externe d'un facteur de 3 dans la région d'absorption du dérivé de PT et du colorant mais pas significativement dans la région d'absorption du dérivé de PPV. Cette différence a été attribuée à la réorganisation morphologique (due au recuit) qui est moins favorable pour le dérivé de PPV, ce qui réduit donc la contribution de ce matériau dans la photogénération des charges.

Récemment, une cellule avec la structure ITO/PEDOT :PSS/LBPF3 :PCBM/Al a été étudiée [Yoa04]. Le LBPF3 est un copolymère formé par des dérivés de polyfluorène et de polythiophène dont la structure chimique est représentée sur la figure 1.15. Le rendement de conversion obtenu, sous un éclairage de type AM 1,5, avec cette cellule est assez remarquable puisqu'il est de l'ordre de 1,7 % pour une proportion en masse de 1 :4 entre le donneur et l'accepteur.

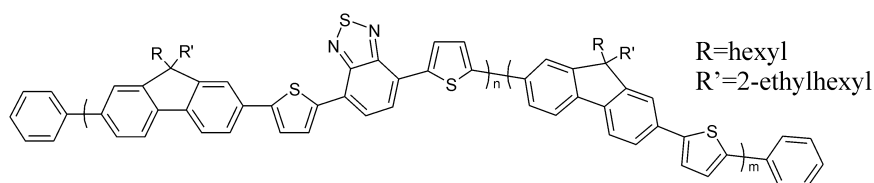


FIG. 1.15 – Structures chimiques de LBPF3.

1.6.3 Conclusion

L'énergie d'origine photovoltaïque est considérée comme stratégique dans une perspective de développement durable.

Jusqu'à maintenant, les systèmes commercialisés sont essentiellement basés sur la technologie du silicium, et si en vingt ans, le prix des modules photovoltaïques a été divisé par 3, leur coût reste relativement élevé en raison de la technologie Si qui est délicate pour les grandes surfaces. En effet, un toit photovoltaïque au Si peut être rentabilisé au bout de 7 ans.

Depuis quelques années, les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques sont développées dans le but de remplacer les cellules à base de silicium et de réduire le coût des technologies utilisées (la participation du silicium constitue 80 % du coût total du module PV).

Cependant, les cellules PV à base de matériaux organiques nécessitent des investigations supplémentaires afin d'améliorer le rendement de conversion et la stabilité de la cellule. Le meilleur rendement obtenu avec ces cellules est inférieur à 4 % et un rendement minimal de 10 % est vraisemblablement requis pour un développement industriel.

Dans le but d'améliorer les performances des cellules organiques, de nombreux matériaux et différentes architectures ont été développés.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la configuration de réseau interpénétré pour laquelle les techniques de réalisation utilisées sont simples, comparées à celles des structures laminée ou co-évaporée ; par ailleurs, l'efficacité de séparation de charges est souvent meilleure dans ces structures en réseau interpénétré que dans les structures monocouche et bicouche.

Dans le chapitre suivant, nous développerons le processus PV dans le réseau interpénétré "polymère conjugué-fullerène".

Chapitre 2

Cellules PV organiques en réseau interpénétré

Dans ce chapitre, nous présentons les différents processus physiques induisant et inhibant l'effet PV dans les cellules photovoltaïques à base du réseau interpénétré (RI) de polymère conjugué-fullerène.

Dans la première partie, nous nous intéressons à la photoexcitation et aux mécanismes de transport dans le matériau photogénérateur (le polymère conjugué -PC-).

Ensuite, nous aborderons le phénomène physique mis en jeu résultant de l'association d'un fullerène et d'un polymère conjugué. Le processus produit à l'interface de ces deux entités permet ainsi la séparation de charges.

Les charges séparées sont transportées puis collectées aux électrodes. Nous présentons, par conséquent, les types de contact qui peuvent exister entre un semi-conducteur de type p ou n et les électrodes.

Enfin nous présenterons les principaux paramètres influençant les performances des cellules PV organiques en RI et quelques stratégies employées afin de les améliorer ainsi que les problèmes liés aux pertes.

2.1 Polymères conjugués

Les atomes de carbone constituent l'essentiel du squelette des polymères. Dans leur liaison, seuls les électrons de l'unique orbitale s et des trois orbitales p ($2px$, $2py$, $2pz$) interviennent.

Quand on associe deux atomes de carbone, leurs orbitales atomiques se recouvrent et forment des orbitales moléculaires. Ce phénomène s'appelle l'hybridation des orbitales moléculaires, c'est-à-dire, le regroupement en des niveaux énergétiques identiques de l'orbitale s et de une, deux ou trois des orbitales p , pour former des liaisons triples, doubles ou simples (figure 2.1).

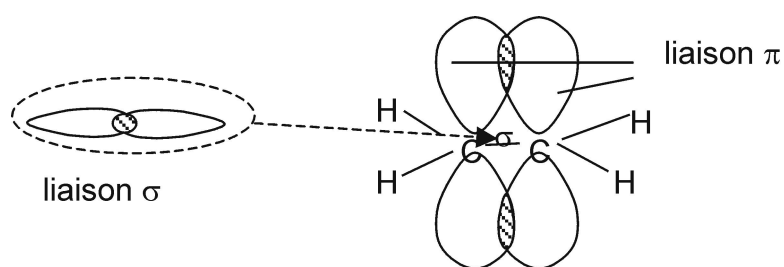


FIG. 2.1 – Double liaison C-C formée par une liaison s et une liaison p (recouvrement des orbitales $2pz$).

Les polymères conjugués sont formés d'une chaîne principale comportant une alternance de simples (généralement σ) et doubles liaisons (σ et π). Les électrons de la liaison π sont beaucoup moins localisés que les électrons liés à la liaison σ . La molécule ainsi constituée possède donc un nuage d'électrons délocalisés et répartis le long de sa chaîne carbonée.

Par conséquent, les polymères organiques conjugués présentent un caractère semi-conducteur, associé à cette délocalisation électronique de leur système conjugué le long de la chaîne polymérique.

D'un point de vue énergétique l'assemblage d'atomes, pour former une chaîne de po-

lymère, se traduit par la formation de bandes d'énergie correspondant à des orbitales moléculaires liantes (σ et π) et antiliantes (σ^* et π^*). L'interaction entre les électrons et le réseau génère une distorsion du réseau qui ouvre un gap entre la bande de valence correspondant à une orbitale moléculaire liante π et la bande de conduction correspondant à une orbitale antiliante π^* .

La bande de valence correspond à la plus haute bande d'énergie occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital), tandis que la bande de conduction constitue la plus basse vacante (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

L'écart énergétique entre ces deux orbitales est typiquement de 2-3 eV pour les polymères conjugués : de l'ordre de 2,7 eV, par exemple, pour le PPV (poly-phénylène vinylène). Les niveaux HOMO et LUMO peuvent être mesurés par voltampérométrie cyclique.

2.1.1 Photoexcitation dans les polymères

L'excitation du polymère conjugué résultant de l'absorption d'un photon incident conduit à la création d'un exciton. Les niveaux d'énergie de cet exciton sont à l'intérieur du gap du polymère. Les excitons peuvent migrer dans le film sur des sites énergétiques plus faibles [Lis00]. Ce processus est connu sous le nom de migration de l'énergie excitonique.

La durée de vie des excitons est inférieure à des centaines de picosecondes [Yu95b, Hum95], après quoi, ils peuvent se recombiner radiativement ou non-radiativement. La longueur de diffusion typique est de l'ordre de 10 nm [Tsu00, Sch00].

Une autre quasiparticule peut être créée lors d'une photoexcitation dans un polymère conjugué si, dans la femtoseconde qui suit l'absorption du photon, l'électron (ou le trou) de l'exciton est piégé par un défaut ou une impureté. L'association de cette charge et de la déformation locale qui lui est associée est appelée un polaron. Il peut être positif ou négatif selon le signe de la charge introduite dans la chaîne polymérique.

Pour le diagramme énergétique, la formation d'un polaron est équivalente à la création de niveaux d'énergie localisés à l'intérieur de la bande interdite, comme illustré sur la figure 2.2.

Le caractère aléatoire de la déformation de la molécule joint à l'agitation thermique conduit à une certaine dispersion des niveaux polaroniques.

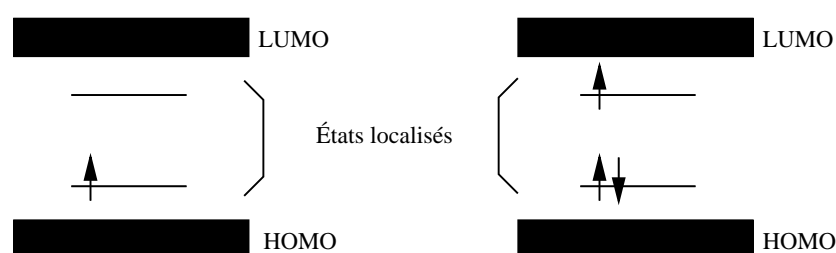


FIG. 2.2 – Diagramme énergétique d'un semi-conducteur organique avec un polaron positif (à gauche) ou un polaron négatif (à droite).

2.1.2 Conduction et mécanismes de transport dans les polymères conjugués

Les polymères conjugués diffèrent des matériaux classiques par la nature des porteurs de charge, qui ne sont pas des électrons ou des trous délocalisés dans les bandes de semi-conducteur mais des défauts chargés auto-localisés (polarons et bipolarons dans les polymères constitués de cycles benzéniques ou solitons dans le polyacétylène). Ces états localisés ont une densité importante et apportent donc leur contribution à la conduction. Cette particularité a une conséquence directe sur les mécanismes de transport, puisque la conduction va procéder par sauts (“hopping”) des porteurs de charges d'un état localisé à un autre [Hor98] plutôt que par propagation cohérente des électrons et des trous dans le réseau cristallin.

Le terme “hopping” désigne en fait le franchissement des barrières de potentiel par effet tunnel, assisté par des phonons. Ce processus peut être limité par deux facteurs : la distance séparant les deux sites et l'écart énergétique entre les deux sites (figure 2.3).

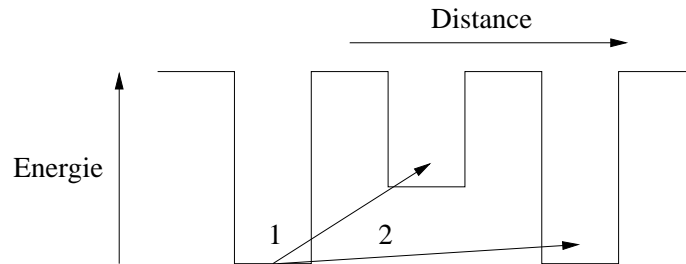


FIG. 2.3 – Représentation schématique du mécanisme de conduction par états localisés. 1 : saut au plus proche voisin. 2 : saut à distance.

Dans les polymères conjugués, on rencontre principalement deux types de transport (figure 2.4) :

- le transport intramoléculaire (ou intrachaîne) c'est-à-dire le long d'une même chaîne polymère ;

- le transport intermoléculaire (ou interchaîne) : la proximité des chaînes de polymère peut également entraîner le chevauchement d'orbitales $2p_z$ (l'orbitale $2p_z$ est perpendiculaire au plan moléculaire) appartenant à deux chaînes polymères différentes, ce qui permet à l'électron de changer de chaîne.

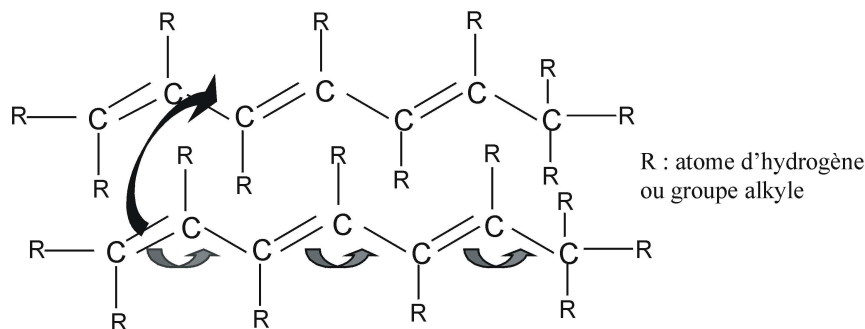


FIG. 2.4 – Transport intramoléculaire (flèche grise) et intermoléculaire (flèche noire).

2.1.3 Charge d'espace

Pour les matériaux avec une très faible concentration de porteurs libres de faibles mobilités, deux concepts relatifs au transport dans les isolants peuvent être appliqués ; l'un est appelé SCLC (Space Charge Limited Current) et l'autre TCLC (Trap Charge Limited Current).

Une charge d'espace correspond à une accumulation de charges, créée lorsque les charges, injectées lors de la mise en contact avec le métal ou générées par l'absorption des photons, ne s'évacuent pas rapidement sous l'effet de champ interne en raison de leur mobilité réduite dans le matériau. Un champ est induit par cette charge d'espace ainsi créée et augmente le temps de transit des charges entre les électrodes du composant. Ce processus est connu sous le nom de " Courant limité par la charge d'espace" (SCLC).

La loi SCLC est valable dans le cas d'un milieu exempt de piège ou comportant des niveaux pièges peu profonds, situés au-dessus du niveau de Fermi du semi-conducteur.

La densité de courant limitée par la charge d'espace sans pièges est donnée par l'équation de Child [Mol03] :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \cdot \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot V^2 \quad (2.1)$$

V est la tension appliquée à la structure, μ est la mobilité des porteurs, L et ϵ sont, respectivement, l'épaisseur et la constante diélectrique relative de la couche du matériau, et ϵ_0 est la permittivité du vide.

En présence de niveaux pièges discrets profonds, la densité de courant varie selon une loi SCLC avec pièges de la forme :

$$J_{SCLC(P)} = \frac{9}{8} \cdot \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot \theta \cdot V^2 \quad (2.2)$$

$$\theta = \frac{n}{n + n_t} \quad (2.3)$$

n est la densité de porteurs libres générés dans le volume de l'échantillon. n_t est la densité de charges piégées.

Lorsque la concentration des porteurs générés thermiquement est très supérieure à la concentration des porteurs injectés et pièges dans l'échantillon, la conduction ohmique est alors prépondérante. La conduction suit une loi en V qui s'exprime par la relation :

$$J_\Omega = e \cdot n \cdot \mu \cdot \frac{V}{L} \quad (2.4)$$

La tension de transition V_0 (figure 2.5) entre l'évolution de la densité de courant en V (ohmique) et en V^2 (SCLC) est donnée par :

$$J_{SCLC(P)} = J_\Omega \Leftrightarrow \frac{9}{8} \cdot \frac{\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{L^3} \cdot \theta \cdot V_0^2 = e \cdot n \cdot \mu \cdot \frac{V_0}{L} \quad (2.5)$$

soit :

$$V_0 = \frac{e \cdot n \cdot L^2}{\theta \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \quad (2.6)$$

La loi du courant limité par les pièges (TCLC) qui dépend de la densité des pièges et de leur distribution à l'intérieur du gap est établie pour une distribution gamma ou exponentielle de pièges. Elle est de la forme :

$$J_{TCLC} \propto \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}} \quad (2.7)$$

m étant la caractéristique de la profondeur moyenne E_t des niveaux pièges ($E_t = kmT$ où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue).

Quand tous les pièges sont remplis, le courant suit la loi SCL sans pièges.

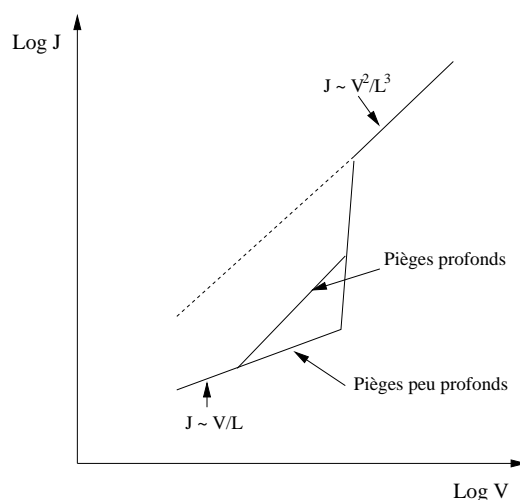


FIG. 2.5 – Courbe de $\text{Log}(J)$ en fonction de $\text{Log}(V)$ en cas de pièges peu profonds et profonds et sans pièges.

2.2 Composite polymère conjugué-fullerène

Contrairement à la structure bicouche où la zone d'interaction entre le donneur et l'accepteur se réduit à une seule interface plane, la structure composite multiplie les interfaces entre le donneur et l'accepteur et permet ainsi une dissociation des excitons dans l'ensemble du volume de la couche.

Depuis quelques années, un nouveau concept fondé sur l'utilisation d'un film mince composé d'un mélange de polymère conjugué (donneur) et de fullerène (accepteur), appelé réseau interpénétré, a été développé et a permis d'optimiser significativement les performances des cellules photovoltaïques [Gao97].

Le mécanisme de génération du photocourant dans les cellules photovoltaïques à base de réseau interpénétré de polymère et fullerène peut être décrit en plusieurs étapes (figure 2.6).

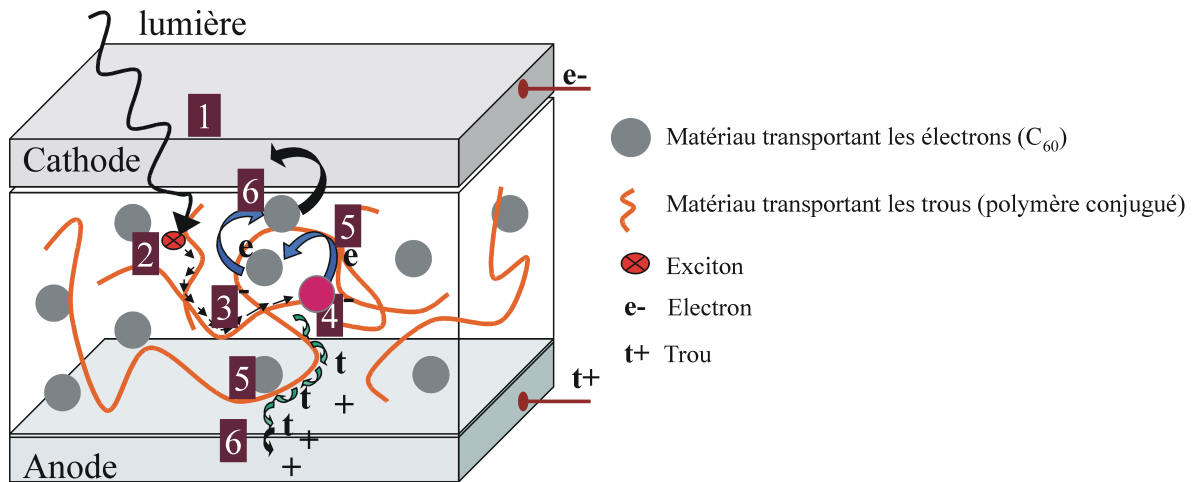


FIG. 2.6 – Schématisation du fonctionnement des systèmes composites polymère conjugué fullerène.

- 1** Absorption de photons le donneur (D) et l'accepteur (A)
- 2** Création d'exciton (transition d'électrons entre les bandes π et π^*)
- 3** Déplacement de l'exciton le long de la chaîne polymérique
- 4** Dissociation de l'exciton à l'interface Donneur-Accepteur
- 5** Transport de charges libres (électron par A et polaron positif par D)
- 6** Collection des charges (électron sur la cathode et trou sur l'anode)

La dissociation des excitons à l'interface entre le polymère et fullerène résulte d'un transfert de charges entre ces deux espèces (figure 2.7).

Des temps de transfert de charges (dissociation de l'exciton) inférieurs à 300 fs ont été mesurés par Smilowitz et al. [Smi93]. Récemment, une constante de temps de 45 fs a été mesurée [Bra01b]. Le transfert est donc près de 1000 fois plus rapide que tout autre phénomène concurrent comme la recombinaison, qu'elle soit radiative ou non. Par conséquent, l'efficacité de photo-génération des charges dans un système composite π -polymère et fullerène est voisine de 100 %.

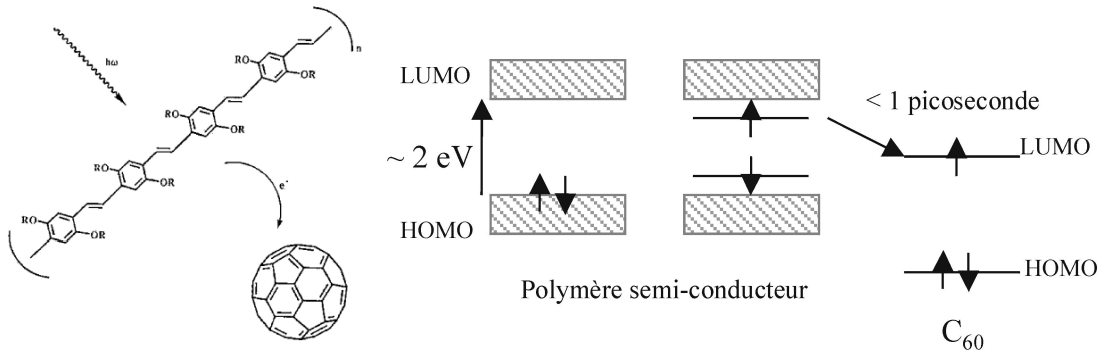


FIG. 2.7 – Schéma (à gauche) et diagramme d'énergie (à droite) illustrant le transfert d'électron photo-induit entre le polymère π -conjugué et le fullerène. [Hee02]

Le transfert d'électron s'effectue selon la chaîne de réactions suivantes [Sar92] :

- 1- $D + A + h\nu \rightarrow {}^{1,3}D^* + A$ excitation du donneur $\pi - \pi^*$.
- 2- ${}^{1,3}D^* + A \rightarrow {}^{1,3}(D - A)^*$ excitation délocalisée sur le couple $D - A$.
- 3- ${}^{1,3}(D - A)^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{\delta+} + A^{\delta-})^*$ initialisation du transfert de charges.
- 4- ${}^{1,3}(D^{\delta+} + A^{\delta-})^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{+\bullet} + A^{-\bullet})^*$ formation d'une paire de radicaux.
- 5- ${}^{1,3}(D^{+\bullet} + A^{-\bullet})^* \rightarrow D^{+\bullet} + A^{-\bullet}$ séparation de charges.

D et A sont respectivement le donneur et l'accepteur, les indices 1 et 3 indiquent les états excités singulet ou triplet, et δ est le taux de transfert.

Le transfert d'électron peut s'effectuer seulement si :

$$I_D^* - A_A - U_C \leq 0 \quad (2.8)$$

I_D^* est le potentiel d'ionisation de l'état excité du donneur, A_A est l'affinité électronique de l'accepteur, et U_C est l'énergie coulombienne des radicaux séparés.

Le processus inverse du transfert est lent. Les charges sont donc métastables et ont une durée de vie inférieure à la gamme des millisecondes à 77 K [Lan97]. Le transfert de trous du fullerène photoexcité au polymère suit les mêmes étapes.

2.3 Interface électrode-semiconducteur

Les structures de bande de l'électrode et du film organique sont représentées sur les figures 2.8.a et 2.9.a avant la mise en contact, pour laquelle on n'observe pas de courbure de bande, et sur les figures 2.8.b et 2.9.b après la mise en contact de l'électrode et de la couche organique. On constate alors que la mise en contact entraîne l'alignement des niveaux de Fermi et la courbure des bandes HOMO et LUMO du matériau organique.

Le sens des courbures des bandes et la nature du contact est fonction de la position relative des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur, autrement dit des valeurs de ψ_m et ψ_{sc} définis comme suit :

- ψ_m , appelé travail de sortie du métal ; elle représente l'énergie à fournir pour arracher un électron au métal sous vide et correspond à la différence d'énergie entre celle de la position du niveau de Fermi et celle du niveau du vide.

- ψ_{sc} est l'énergie nécessaire pour arracher un électron du semi-conducteur.

On distingue 2 types de contacts : contact ohmique, et contact rectifiant ; ils sont fonction d'une part du type du semi-conducteur (n ou p) et des énergies ψ_m et ψ_{sc} .

2.3.1 Contact ohmique

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p , il apparaît un contact ohmique lorsque le travail de sortie du semi-conducteur ψ_{sc} est inférieur au travail de sortie du métal ψ_m .

Après contact, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur diffusent dans le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il se forme alors une zone enrichie (zone d'accumulation) en porteurs majoritaires (trous) dans le semi-conducteur proche de l'interface. Le métal se charge négativement et le semi-conducteur positivement. Aucune barrière de potentiel ne se forme à l'interface métal/semi-conducteur et le courant peut passer dans un sens comme dans l'autre, le contact est dit ohmique (figure 2.8.b).

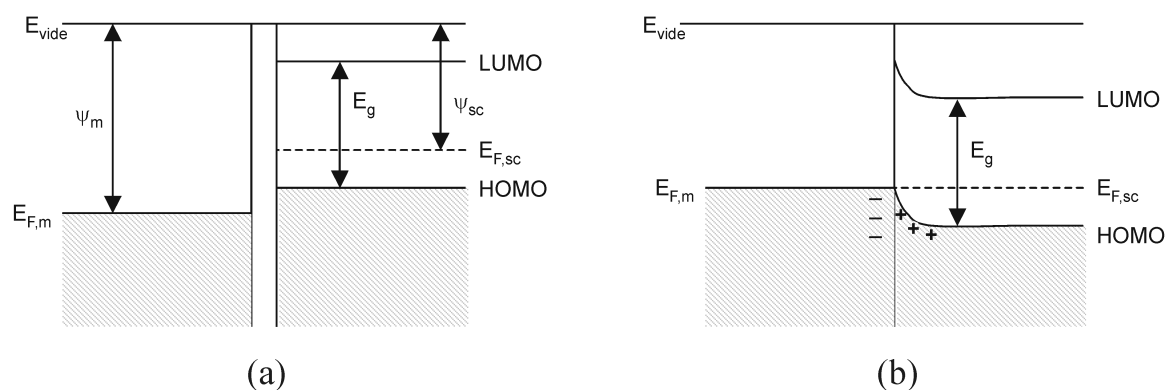


FIG. 2.8 – Schéma énergétique d'un contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur de type p . (a) avant contact. (b) après contact.

Inversement, dans le cas d'un semi-conducteur de type n , il apparaît un contact ohmique lorsque le travail de sortie du semi-conducteur ψ_{sc} est supérieur au travail de sortie du métal ψ_m .

2.3.2 Contact rectifiant

Pour un semi-conducteur de type p , le contact est rectifiant si le travail de sortie du semi-conducteur ψ_{sc} est supérieur au travail de sortie du métal ψ_m .

Lorsque les deux matériaux se trouvent en contact, les électrons du métal diffusent dans la bande de valence du semi-conducteur. La migration des porteurs à travers l'interface se fait jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi.

Il y a alors création d'une zone de charge d'espace due à ce transfert de charges. Ceci est décrit par une courbure des bandes HOMO et LUMO à partir de l'interface, l'énergie du gap étant conservée.

Le mouvement de charges s'interrompt lorsque le champ électrique créé par la couche de charge d'espace est suffisant pour compenser le courant de diffusion. On est en présence d'un contact rectifiant ou contact Schottky (figure 2.9.b).

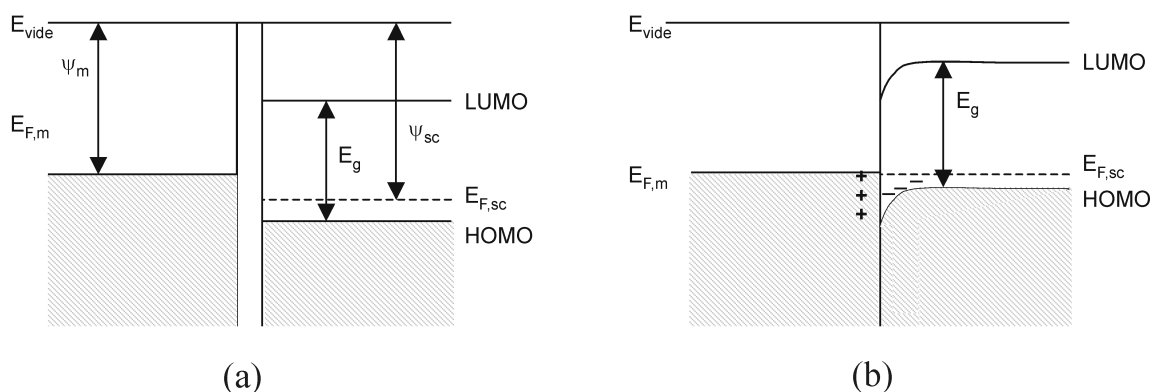


FIG. 2.9 – Schéma énergétique d'un contact rectifiant entre un métal et un semi-conducteur de type p . (a) avant contact. (b) après contact.

Pour un semi-conducteur de type n , le contact est rectifiant lorsque le travail de sortie du semi-conducteur est inférieur au travail de sortie du métal.

Ce contact peut être non rectifiant dans le cas où l'électrode est soumise à une polarisation.

La figure 2.10 présente le diagramme énergétique de la structure ITO/MDMO-PPV :C₆₀/Al dans les régimes de bandes plates pour un courant nul ($V = V_{oc}$) et de court-circuit pour une tension appliquée nulle.

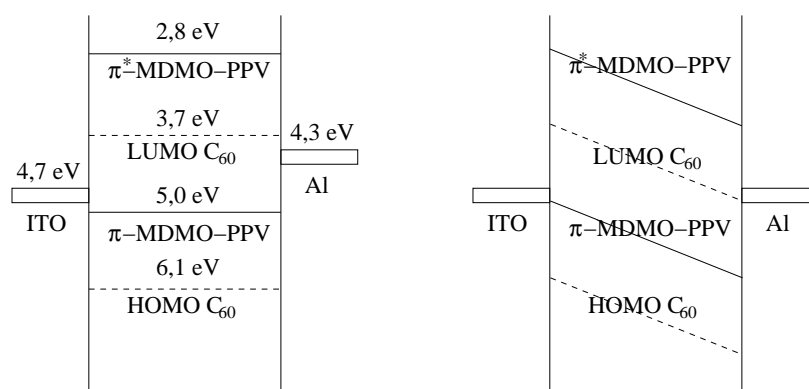


FIG. 2.10 – Diagramme énergétique de la structure hétérojonction en volume MDMO-PPV :C₆₀ sous les conditions de bandes plates (à gauche) et de court-circuit (à droite).

Il est souhaitable, dans le cas des cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés ainsi que pour les bicouches et les multicouches, d'avoir des contacts ohmiques aux interfaces avec les électrodes suivant les porteurs de charges majoritaires.

A titre d'exemple, dans le cas du système ITO/MDMO-PPV :C₆₀/Al, on recherche du côté de l'interface avec l'anode ITO/MDMO-PPV un contact ohmique selon les trous et du côté de la cathode C₆₀/Al suivant les électrons.

Dans le cas contraire, lorsqu'il n'y pas de contact ohmique, il existe principalement deux mécanismes qui permettent aux porteurs de charges de surmonter les barrières d'interface [Mol03] : l'effet thermoélectrique et l'effet de champ.

Effet thermoélectronique : avec cet effet, le franchissement de la barrière est dû à l'agitation thermique. La densité de courant est donnée par la loi de Dushman-Richardson :

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot e^{-\psi/kT} \quad (2.9)$$

A^* représente la constante Richardson effective, T est la température absolue, k est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹), et ψ représente la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semi-conducteur.

Effet de champ : il correspond à l'augmentation de l'émission thermoélectronique par abaissement de la barrière à l'aide de l'effet d'un champ électrique E appliqué à l'interface de l'électrode. La loi précédente devient :

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot e^{-(\psi-\Delta W)/kT} \quad (2.10)$$

avec :

$$\Delta W = \frac{q^3 E}{4\pi\epsilon} \quad (2.11)$$

Pour un champ très intense, la barrière vue par les porteurs devient très étroite. Elle peut alors être franchie par effet tunnel. La densité du courant d'émission est donnée par l'équation de Fowler-Nordheim :

$$J = \frac{q^3 E^3}{8\pi h \psi} \cdot e^{-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{1/2} \cdot \frac{\psi^{3/2}}{qE}} \quad (2.12)$$

2.4 Paramètres influençant les performances des cellules

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux principaux paramètres influençant les performances des cellules photovoltaïques organiques en général et de celles à base de réseau interpénétré en particulier, nous présentons en parallèle quelques stratégies qui ont été employées pour les améliorer.

2.4.1 Absorption

Bien que le coefficient d'absorption des matériaux organiques soit élevé, il n'y a qu'une petite partie de la lumière incidente qui contribue à la génération du photocourant pour principalement deux raisons :

- le spectre d'absorption du matériau donneur ne couvre pas entièrement le spectre solaire : en effet, l'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30 %.

En effet, un gap de 1,1 eV est nécessaire pour absorber 77 % du rayonnement solaire [Pet00]. Les polymères offrent l'avantage de pouvoir contrôler leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de la structure. En effet, en augmentant la longueur de la chaîne

conjuguée, on peut réduire la bande interdite. Cependant, l'énergie excédentaire en contribuant à la thermalisation des matériaux peut conduire à leur vieillissement.

Le problème qui se pose dans les cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés est que la réduction du gap conduit aussi à la réduction de la tension de circuit ouvert V_{oc} , puisque :

$$V_{oc} < E_{red}(Accepteur) - E_{ox}(Donneur) \quad (2.13)$$

E_{red} correspond au potentiel de réduction de l'accepteur (affinité électronique) et E_{ox} au potentiel d'oxydation (potentiel d'ionisation).

Par conséquent, il faut trouver une autre alternative pour augmenter l'absorption sans réduire le gap ;

- les pertes dues à la transmission et à la diffusion : l'anode la plus utilisée est un alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Cet alliage possède une transmittance élevée entre 70 % et 90 % sur toute la gamme du visible (380-780 nm), ce qui permet à la lumière de traverser l'anode et d'être absorbée par la couche active sans trop de pertes.

Afin d'éviter les pertes dues à la diffusion dans le matériau absorbant, une couche diélectrique, avec un indice de réfraction élevé, peut être insérée entre la couche active et la cathode. Elle permet ainsi de piéger la lumière diffusée. Le problème qui se pose dans cette option est de trouver le matériau idéal constituant cette couche diélectrique : ce doit être un matériau qui ne doit pas absorber et qui doit être un bon conducteur pour permettre une bonne collection d'électrons sur la cathode.

Enfin la possibilité d'orienter les molécules lors du dépôt par la technique de frottement par exemple permet un meilleur couplage des molécules absorbantes avec le rayonnement incident, ce qui permet d'améliorer de façon conséquente le rendement de l'absorption optique [Vid99, Vid00].

2.4.2 Transport

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité μ définie par le rapport entre la vitesse moyenne des charges et le champ électrique appliqué.

Dans les réseaux interpénétrés, la mobilité des porteurs de charges est affectée par la densité de pièges ou de défauts dans les matériaux et par la taille des domaines formés par le donneur et l'accepteur. Par exemple, un défaut sur une chaîne polymère interrompt le transport intramoléculaire en faveur du transport intermoléculaire (interchaîne). Par conséquent, les porteurs de charges sont ralentis et leur mobilité est réduite.

De plus, l'organisation naturelle des chaînes de polymères est un enchevêtrement conduisant à un certain désordre où les deux processus de transport (intra et interchaîne) seront très limités.

En conséquence, la mobilité des trous dans les polymères conjugués (de type p) est généralement plus faible que celle des électrons dans les fullerènes. A titre d'exemple, les mobilités des trous dans MDMO-PPV et des électrons dans PCBM sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

Afin d'augmenter la mobilité des charges dans les polymères conjugués une technique a été proposée par L. Sicot et al. [Sic00]. Elle est basée sur l'orientation des polymères par application d'un champ électrique externe. Cette technique a permis d'accroître significativement l'efficacité d'un composant photovoltaïque monocouche à base de polythiophène.

Une autre possibilité consiste en l'élaboration de molécules avec une bonne mobilité de charges :

La mobilité des trous (électrons) est proportionnelle à la largeur de bande de valence (conduction), laquelle est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement des orbitales moléculaires. On en déduit que l'augmentation de la mobilité nécessite une grande concentration d'orbitales π (par opposition aux orbitales σ).

Par conséquent, la HOMO d'une molécule possédant des groupes périphériques de

type donneurs d'électrons sera étendue et pourra déborder sur les orbitales voisines, ce qui permet d'avoir un transporteur de trous à l'état condensé.

Un raisonnement similaire nous permet d'obtenir un matériau transporteur d'électrons à l'état condensé avec des groupes périphériques accepteurs d'électrons accrochés à la molécule.

Afin d'estimer la valeur minimale de la mobilité requise pour une cellule mince de 100 nm d'épaisseur, nous considérons la densité de courant délivrée par la cellule :

$$J = \frac{Q}{S \cdot t} = \frac{C \cdot V}{S \cdot t} \quad (2.14)$$

Q est la charge totale (C), S est la surface de la cellule (cm²), t est le temps que mettent les charges pour traverser une épaisseur L (s), C est la capacité de la cellule (F), et V est la tension fournie par la cellule (V).

Le temps de transit des charges est donné par la relation de Langevin :

$$t = \frac{L^2}{2D} \quad (2.15)$$

L est l'épaisseur de la couche active (cm), D est le coefficient de diffusion (cm²·s⁻¹) donné par la loi d'Einstein :

$$D = \frac{kT \cdot \mu}{e} \quad (2.16)$$

k est la constante de Boltzmann (1,38·10⁻²³ J·K⁻¹), T est la température (K), e est la charge électronique (1,6·10⁻¹⁹ C), et μ est la mobilité des charges (cm²·V⁻¹·s⁻¹).

En reportant les équations 2.15 et 2.16 dans l'équation de la densité de courant, on obtient :

$$J = \frac{C \cdot V}{S} \cdot \frac{2kT}{L^2 \cdot e} \cdot \mu \quad (2.17)$$

C est donnée par la relation suivante : $C = \epsilon S/L$, où ϵ est la constante diélectrique du matériau.

La relation 2.17 devient alors :

$$J = \epsilon \cdot V \cdot \frac{2kT}{L^3 \cdot e} \cdot \mu \quad (2.18)$$

L'expression de la mobilité extraite de l'équation 2.18 est :

$$\mu = \frac{L^3 \cdot e}{2kT \cdot \epsilon} \cdot \frac{J}{V} \quad (2.19)$$

Ainsi, la mobilité minimale requise pour avoir une cellule délivrant une densité de courant de court-circuit de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une tension de circuit ouvert de 1 V , à température ambiante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.4.3 Diffusion excitonique

La longueur de la diffusion excitonique est estimée à 10 nm pour les polymères conjugués [Tsu00]. Le transfert de charges entre le donneur et l'accepteur doit être donc effectué sur une échelle inférieure à 10 nm . Ceci conduit à une taille des domaines inférieure à 10 nm .

La taille des domaines dépend essentiellement de la morphologie des systèmes réseaux interpénétrés. La démixion du donneur et de l'accepteur joue un rôle primordial dans la morphologie du composite.

La morphologie des systèmes interpénétrés dépend de plusieurs paramètres : choix du solvant, concentration et proportion relative du donneur et l'accepteur, traitement du

substrat, technique de dépôt...

2.5 Recombinaison et pièges

Plusieurs processus entrent en compétition avec la formation des porteurs de charges et contribuent ainsi à la diminution du photocourant. Certains processus peuvent se produire juste après la photoexcitation tels que la photoluminescence ou la recombinaison bimoléculaire (un électron d'un exciton se recombine avec un trou appartenant à un autre exciton...) alors que d'autres peuvent se produire pendant le transport de charges (pièges et SCLC).

2.5.1 Piégeage

L'origine des pièges dans les polymères peut être attribuée aux impuretés, aux défauts sur la chaîne polymère ou à la présence de l'oxygène. Dans le PPV, la réaction de l'oxygène avec le groupe vinylène conduit à la formation d'un groupe carbonyle. Ce groupe possède une affinité électronique élevée qui le rend favorable à accepter un électron d'un exciton et par conséquent entraîne une dissociation inefficace de l'exciton [Yan94, Rot96]. En effet, le trou est ainsi libre pour se déplacer le long du polymère pour être collecté par l'anode alors que l'électron est piégé par le groupe carbonyle.

L'oxydation permet donc d'augmenter le nombre de trous libres sur la chaîne polymérique, ce qui se traduit par un dopage de type p du polymère, augmentant ainsi la photoconductivité.

Afin de s'affranchir du problème d'oxydation, une encapsulation des dispositifs lors de la réalisation ou juste après s'avère indispensable.

2.5.2 Photoluminescence

L'extinction de la photoluminescence est associé à la dissociation de l'exciton. Par conséquent, l'intensité de la photoluminescence dans les cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés permet d'évaluer l'efficacité de la séparation de charges et la qualité de l'interface donneur-accepteur.

Dans les réseaux interpénétrés, une intensité de photoluminescence élevée correspond à une création d'excitons loin de l'interface donneur-accepteur. Pour le MEH-PPV, la durée de vie d'un exciton est de l'ordre de 550 ps [Sar92].

2.6 Conclusion

Dans le réseau interpénétré polymère conjugué-fullerène, la photogénération des charges est principalement assurée par le PC. La photoexcitation du polymère conduit à la création d'excitons qui migrent sur la chaîne polymère. La longueur de diffusion des excitons dans les polymères est estimée à 10 nm. C'est pour cette raison que le fullerène doit être à une distance inférieure à cette longueur excitonique afin d'éviter la recombinaison radiative ou non-radiative des excitons. L'interface donneur-accepteur permet la dissociation de l'exciton en des porteurs de charges libres qui migrent vers leurs électrodes respectives.

Les contacts entre les semi-conducteurs, de type p et n , avec les électrodes peuvent être de nature ohmique ou rectifiant. Pour avoir une bonne collection de charges, il est souhaitable d'avoir des contacts ohmiques.

Dans le cas d'un contact rectifiant, les barrières de potentiel peuvent être surmontées par certains mécanismes tels que l'effet thermoélectronique ou l'effet de champ.

Les performances des cellules PV organiques en réseau interpénétré dépendent de nombreux paramètres, tels que l'absorption, le transport, la longueur de la diffusion excitonique, les interfaces, la morphologie... etc.

Chapitre 3

Moyens de réalisation et de caractérisation des cellules PV

Ce chapitre est divisé en trois grandes parties. La première est consacrée à la présentation des matériaux utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques en réseau interpénétré, étudiées au cours de ce travail. La deuxième et la troisième partie présentent respectivement les étapes de réalisation et les moyens de caractérisation des cellules.

3.1 Réalisation des cellules photovoltaïques

La préparation des surfaces, l'environnement d'élaboration et les techniques de dépôt constituent des facteurs essentiels qui peuvent altérer les performances des cellules réalisées ainsi que leur reproductibilité. Les étapes de préparation des substrats ainsi que les techniques de dépôt seront présentées en détail dans les paragraphes suivants, ce qui permettra au lecteur d'avoir une base sur la fabrication des cellules en réseau interpénétré performantes.

3.1.1 Structure des cellules et étapes de réalisation

La structure fondamentale d'une cellule photovoltaïque à base de réseaux interpénétrés est présentée sur la figure 3.1. Elle est constituée d'une couche de composite, formée par un donneur et un accepteur, prise en sandwich entre l'anode (ITO) et la cathode (Al).

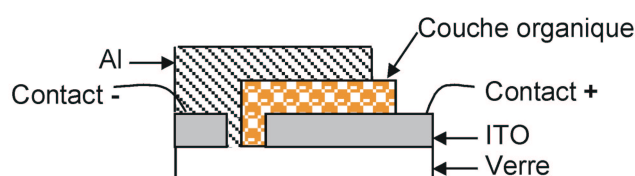


FIG. 3.1 – Structure d'une cellule photovoltaïque à base d'un réseau interpénétré.

Les différentes étapes de réalisation des cellules photovoltaïques étudiées sont présentées sur la figure 3.2. Elles serviront de trame pour les paragraphes suivants.

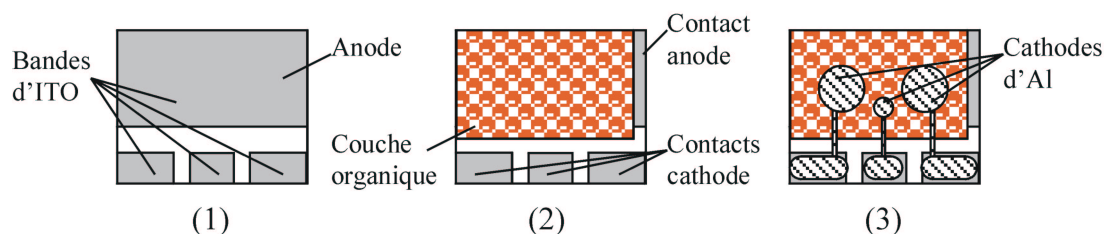


FIG. 3.2 – Étapes de réalisation des cellules photovoltaïques à base d'un réseau interpénétré : (1) gravure et nettoyage de l'ITO. (2) dépôt de la couche organique. (3) dépôt de la cathode.

3.1.2 Caractéristiques et préparation du substrat

La préparation des substrats est une étape très importante pour la reproductibilité des résultats. Elle est systématiquement appliquée à tous les échantillons.

Caractéristiques de l'ITO : nous avons utilisé trois types d'ITO commercialisés par Solems, Merck et Thin Film Device (TFD). Ils se présentent sous la forme d'un film sur un substrat de verre de 1 mm d'épaisseur. Les caractéristiques des différents ITO sont présentées dans le tableau 3.1. Les valeurs des résistances sont données par le fournisseur.

	Solems	Merck	TFD
Épaisseur de la couche d'ITO	100 nm	200 nm	850 nm
Rugosité	1,7 nm	6 nm	10 nm
Résistance	$< 50 \Omega/\square$	$< 10 \Omega/\square$	$< 1 \Omega/\square$
Transmittance (350 nm - 800 nm)	80 % - 86 %	70 % - 90 %	30 % - 84 %

TAB. 3.1 – Caractéristiques des trois types d'ITO : Solems, Merck et Thin Film Device (TFD).

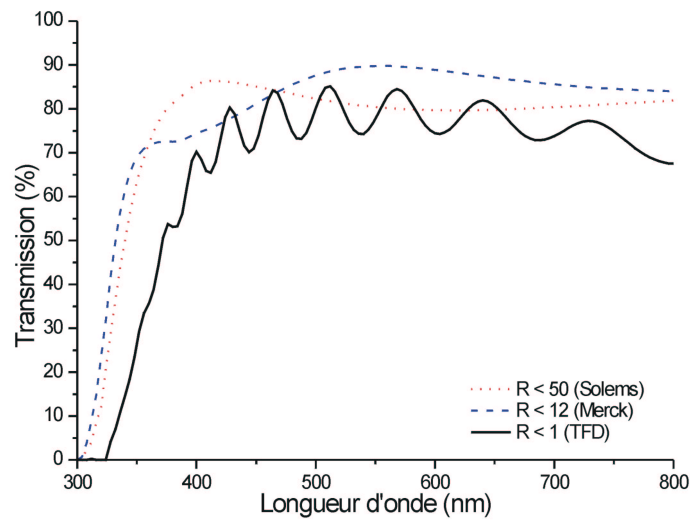


FIG. 3.3 – Spectres de transmission des différents types d'ITO utilisés pour la réalisation des cellules.

Gravure de l'ITO : les plaques d'ITO sont découpées avec une grande précision en plaquettes de 25 mm × 20 mm à un dixième de millimètre près par les établissements

CHEVALLIER.

Les plaquettes d'ITO sont ensuite gravées selon les étapes suivantes :

- protection de la surface, qui ne doit pas être gravée, par un ruban adhésif commercialisé par Impega ;
- trempage des échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl), diluée à 37 %, à la température de 70 °C pendant trois minutes. Des tests préalables ont été effectués sur la résistance du ruban adhésif à l'acide ;
- vérification avec un ohmmètre de l'isolation des bandes d'ITO ;
- rinçage des échantillons à l'eau ;
- retrait du ruban adhésif et suppression des traces de colle avec un papier absorbant trempé dans de l'acétone en frottant délicatement la surface de l'ITO.

Le schéma de gravure d'une plaque d'ITO est présenté sur la figure 3.2.1. La gravure des plaques d'ITO permet d'isoler des bandes afin d'augmenter le nombre de cellules sur le même substrat et de prendre le contact sur la cathode. En effet, le film d'aluminium n'est pas très rigide. Il est sensible à la moindre rayure. C'est la raison pour laquelle le contact de l'aluminium est pris par l'intermédiaire de l'ITO (figure 3.2.2).

Nettoyage du substrat : l'état de la surface de l'ITO dépend fortement du milieu ambiant et des procédures de nettoyage. Une fois gravés, les substrats d'ITO sont nettoyés selon les étapes suivantes :

- dégraissage sous ultrasons pendant 10 minutes dans un détergent (DECONEX) dilué à 3 % ;
- rinçage à l'eau déionisée sous ultrasons pendant 10 minutes (3 fois) ;
- trempage dans l'acétone sous ultrasons pendant 5 minutes ;
- étuvage à 100 °C pendant 5 minutes ;
- traitement par UV-Ozone, pour éliminer de la surface des substrats toute trace de

matière organique, en utilisant un UVO-cleaner (modèle 42-220 commercialisé par Jelight Compagny, Inc.).

3.1.3 Dépôt de la couche organique à la tournette

Le polymère et les dérivés de fullerène se présentent sous forme de poudres solubles dans certains solvants organiques. Une balance de précision (PRECISA 290SCS) permet de peser séparément ces poudres. Les solvants utilisés sont l'ortho-dichlorobenzène, le chlorobenzène ou le chloroforme. Le dépôt des solutions est réalisé à la tournette (spin-coating).

Cette méthode de dépôt, par centrifugation, peut être décomposée en trois grandes phases (figure 3.4) :

- la première phase consiste à déposer le matériau organique en solution sur un substrat bien nettoyé à l'aide d'une pipette. Le substrat est fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. Il est nécessaire de vérifier avant le dépôt la dissolution totale du matériau. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un filtre est recommandée. Pendant cette étape, la solution doit couvrir presque entièrement la surface pour ne pas avoir une surface partiellement couverte. Il faut aussi éviter les bulles d'air et déposer rapidement les solutions réalisées avec des solvants très volatils pour éviter d'avoir des auréoles sur les films ;

- la deuxième phase consiste en la mise en rotation et l'accélération du substrat, couvert de solution, jusqu'à la vitesse de rotation désirée. Cette étape permet à la solution de se répartir "uniformément" sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. Cette phase déterminera l'épaisseur du film ;

- la troisième phase s'effectue à vitesse constante. Elle permet l'évaporation du solvant.

Les traces de solvant résiduel sont éliminées en mettant l'échantillon dans une étuve à 150 °C pendant quelques minutes.

L'épaisseur de la couche déposée à la tournette dépend principalement de l'accélération

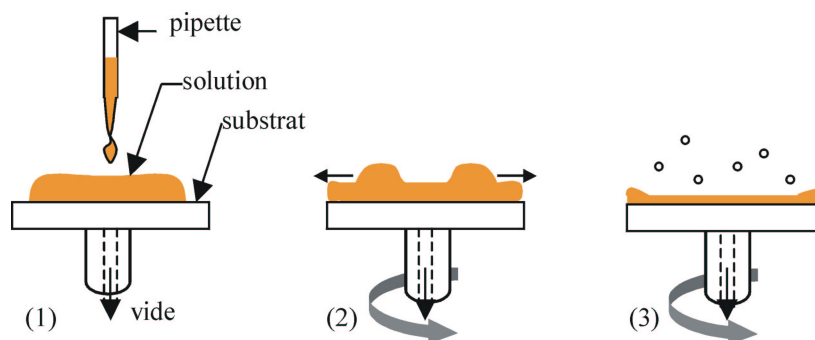


FIG. 3.4 – Les différentes phases de dépôt à la tournette : (1) dépôt de la solution sur le substrat. (2) accélération du substrat et expulsion du fluide. (3) évaporation du solvant à vitesse constante.

et la vitesse de rotation Ω et la concentration de la solution c . Elle est donnée par la loi suivante [Mey78].

$$L \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}} \quad (3.1)$$

D'autres paramètres peuvent influencer l'épaisseur et l'uniformité de la couche déposée tels que le type de solvant utilisé, le volume de la solution versée sur le substrat, la mouillabilité de la surface et la température...

La vitesse de rotation, en fonction du temps, utilisée pour le dépôt des couches organiques est présentée sur la figure 3.5.

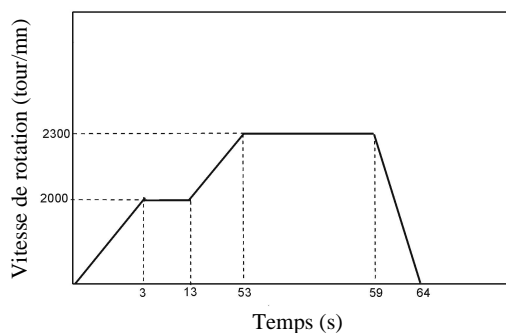


FIG. 3.5 – Paramètres de dépôt à la tournette de la couche organique.

3.1.4 Dépôt de la cathode par évaporation sous vide

Pour compléter la structure, nous avons utilisé une électrode d'aluminium comme cathode car son travail de sortie est inférieur à celui de l'ITO. Le travail de sortie de l'aluminium est 4,8 eV.

Ce métal est déposé sur le film organique par évaporation sous un vide de 10^{-7} mbar à travers un masque présenté sur la figure 3.6, qui permet d'obtenir une cellule photovoltaïque de 6 mm² et deux cellules de 31 mm² de surface. La vitesse moyenne de dépôt est 0.4 nm/s. L'épaisseur de la cathode est comprise entre 70 nm et 100 nm.

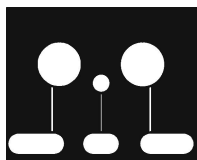


FIG. 3.6 – Masque pour le dépôt de la cathode.

Le schéma de principe d'un bâti d'évaporation est donné sur la figure 3.7. L'aluminium, ou le matériau à déposer, est placé dans un creuset en tungstène et chauffé par effet Joule. Après évaporation, il va se condenser sur toutes les surfaces du bâti et en particulier sur le substrat et sur une balance de quartz. Cette balance permet, après étalonnage, de contrôler l'épaisseur de la couche à déposer et la vitesse de dépôt.

La mesure de l'épaisseur est basée sur la modification de la fréquence du cristal piézo-électrique, constituant le quartz, par une surcharge en masse, correspondant à la masse du produit évaporé sur la surface du quartz. Pour cela, il est nécessaire de connaître la densité du matériau et la distance entre le creuset et le quartz, associée au facteur géométrique t_g .

L'étalonnage du quartz doit être effectué pour chaque matériau :

- si la densité du matériau est connue, on déposera une couche avec une épaisseur L_q

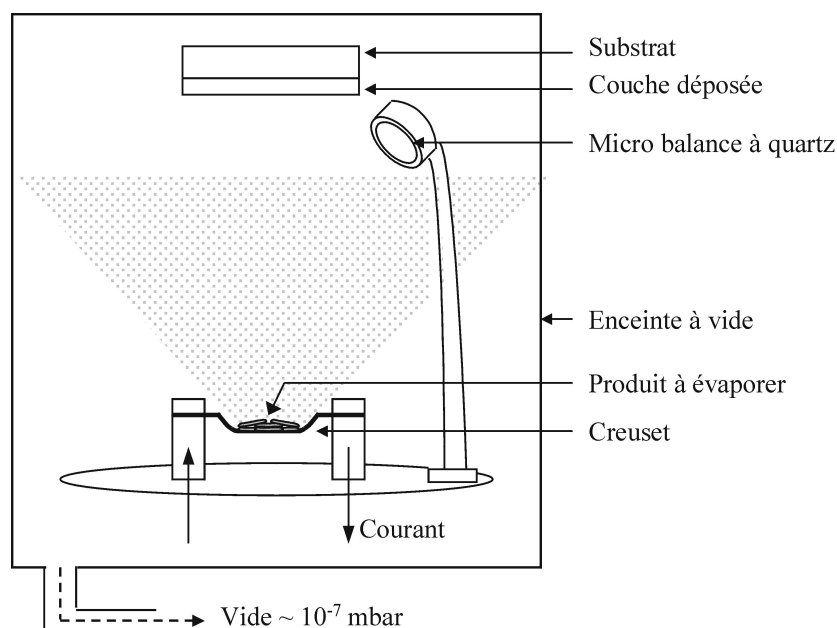


FIG. 3.7 – Schéma du bâti d'évaporation sous vide.

(mesurée par le quartz), en fixant la valeur de t_g à 1. Ensuite, on remesurera l'épaisseur L de cette couche déposée avec un profilomètre. Ainsi, on peut obtenir la valeur du facteur géométrique t_g par la relation suivante :

$$t_g = \frac{L}{L_q} \quad (3.2)$$

- si la densité du matériau est inconnue, on déposera le matériau à partir d'un creuset, dont le facteur géométrique est connu. La densité du matériau est obtenue ensuite par la relation suivante :

$$d = \frac{d_0 \cdot L}{L_q} \quad (3.3)$$

d_0 est la densité approximative fixée lors du dépôt. En général, elle varie entre 1,1 et 1,7 pour les matériaux organiques.

3.2 Moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques ont été caractérisées par différentes méthodes :

- spectroscopiques (absorption, fluorescence...);
- structurales (mesure d'épaisseur, analyse de surface par microscopie à force atomique);
- électrique (caractéristique courant-tension) et photoélectrique (spectre de photocourant).

3.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption et de transmission sont obtenus au moyen d'un spectromètre UV-Visible-Infrarouge (Perkin Elmer Lambda 19).

Le spectre d'absorption est réalisé sur une couche organique déposée sur une lame de verre, laquelle est prise comme référence. Il nous permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par l'échantillon et le gap optique d'une molécule. Le spectre de transmission nous permet, entre autres, de mesurer la transmittance des couches d'ITO.

3.2.2 Spectroscopie de fluorescence

Le spectre de fluorescence est mesuré au moyen d'un spectrofluorimètre (Photon Technology International). Il est obtenu en mesurant la quantité de la lumière émise après absorption d'une excitation monochromatique (longueur d'onde d'absorption du matériau). Ce spectre permet d'observer l'extinction de la fluorescence du polymère conjugué par les molécules acceptrices.

3.2.3 Profilométrie

Les épaisseurs des couches sont mesurées à l'aide d'un profilomètre (Dektak 6M commercialisé par VEECO). Le Dektak comporte un stylet sur lequel est exercée une pression. L'échantillon est placé sur un plateau lui permettant de se déplacer avec une vitesse et sur une distance choisies. On obtient ainsi le profil de la surface balayée.

Les épaisseurs des couches organiques et des électrodes ont été mesurées en positionnant le stylet près des bords des couches et en mesurant la hauteur de la marche constituée par le dépôt ; ou bien près d'une rayure effectuée à l'aide d'un scalpel, dans le cas où la marche formée par le dépôt n'est pas nette.

3.2.4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique, notée AFM pour Atomic Force Microscopy, est une technique de microscopie à sonde locale (champ proche) de haute résolution qui permet, entre autres, d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un matériau à l'échelle atomique.

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection de faibles forces inter-atomiques (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui s'exercent entre les atomes d'une pointe fine (sonde) associée à un levier (cantilever) de constante de raideur fixée et la surface d'un échantillon, situé à une distance de quelques nanomètres.

L'interaction pointe-sonde avec l'échantillon est mesurée suivant la déflexion du levier qui supporte la pointe. L'acquisition de la mesure consiste à balayer la surface de l'échantillon avec la pointe dans le plan X-Y et d'évaluer la déflexion du levier (déplacement en Z). Les déplacements dans le plan de l'échantillon (X-Y) et perpendiculairement à l'échantillon (Z) sont assurés par l'intermédiaire d'un tube piézoélectrique. La déflexion

du levier est repérée à l'aide d'un faisceau laser qui est envoyé sur le dos du cantilever et réfléchi sur une photodiode à quadrants (figure 3.8). C'est la position de la réflexion sur la photodiode qui est enregistrée et qui traduit ainsi l'interaction pointe-échantillon. Ces données permettent ensuite de dresser la carte "topographique" de l'échantillon.

Deux modes opératoires sont possibles pour contrôler la position verticale de la sonde : le mode force constante et le mode hauteur constante. Le premier mode permet d'acquérir des images du relief de la surface en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. A l'inverse, le second mode permet de mesurer l'intensité des forces à une hauteur donnée et de ce fait d'obtenir des courbes forces en fonction de la distance (pointe-échantillon).

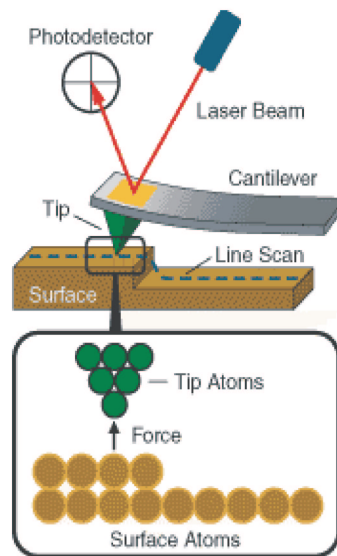


FIG. 3.8 – Schéma de principe de la microscopie AFM (source : Molecular Imaging).

Dans notre configuration du microscope, nous travaillons en mode force constante ce qui permet de donner une image topographique tridimensionnelle de l'échantillon. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface, dans le but de maintenir constante la consigne au cours du balayage. Cette

consigne suivant le mode d'imagerie est liée soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation de ce même levier (mode non contact, contact intermittent ou oscillant).

L'AFM utilisé pour nos mesures est le Pico SPM de Molecular Imaging représenté en France par la société Scientec. Nous utilisons le mode contact et la taille maximale des balayages est de 6500 nm sur 6500 nm en X-Y et de 2000 nm en Z.

3.2.5 Caractéristiques courant-tension I-V

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley 236. Ce multimètre est piloté par un ordinateur sous un programme LabView, nous permettant de choisir les valeurs maximale et minimale de la tension appliquée, le nombre de points d'acquisition pour chaque tension, le pas d'incrément. Ce programme nous donne aussi accès aux paramètres photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF , h , R_s et R_{sh}) par un ajustement polynomial des points de mesure (I,V).

Les caractéristiques I-V sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage polychromatique. Pour les mesures sous éclairage, nous disposons d'un simulateur solaire (Solar Constant 575 PV) équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques. Le spectre de la lampe comparé au spectre solaire est présenté sur la figure 3.9. La puissance lumineuse fournie par la lampe est mesurée au moyen d'un puissance-mètre Melles Griot 13PEM001.

3.2.6 Spectroscopie de photocourant

Les spectres d'action et de photocourant donnent la réponse de la cellule photovoltaïque à une excitation lumineuse monochromatique.

Le schéma de l'expérience est présenté sur la figure 3.10. Il comporte une source lumi-

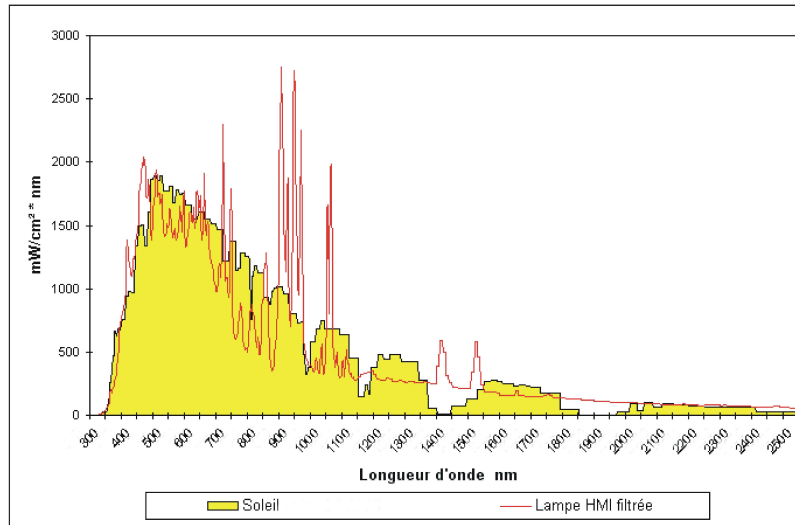


FIG. 3.9 – Spectre de la lampe HMI comparé au spectre solaire.

neuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W) et un monochromateur (Acton SpectraPro 150) piloté par un ordinateur. Une lame permet de séparer le faisceau issu du monochromateur en deux parties. Une partie est utilisée pour illuminer une photodiode de référence et l'autre partie est modulée à 100 Hz pour éclairer un échantillon du côté de l'électrode d'ITO. Une lentille est utilisée pour focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon. La photodiode permet de mesurer l'énergie lumineuse reçue par l'échantillon. Les mesures de photocourant sont effectuées par un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir du bruit dû à la lumière parasite.

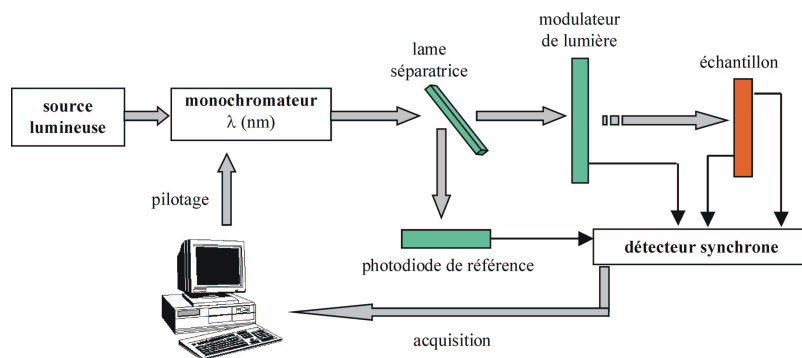


FIG. 3.10 – Schéma du montage expérimental pour les mesures des spectres d'action et de photocourant des cellules photovoltaïques.

En cours de thèse, les expériences de caractérisation I-V et de spectroscopie de photocourant ont été installées à l'intérieur d'une boîte à gants (figure 3.11). Ce qui permet d'effectuer les mesures sous atmosphère contrôlée en H_2O et O_2 ($< 0,1$ ppm). Le simulateur solaire a été fixé en dessous pour éclairer les échantillons à travers une fenêtre en quartz.

3.2. MOYENS DE CARACTÉRISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

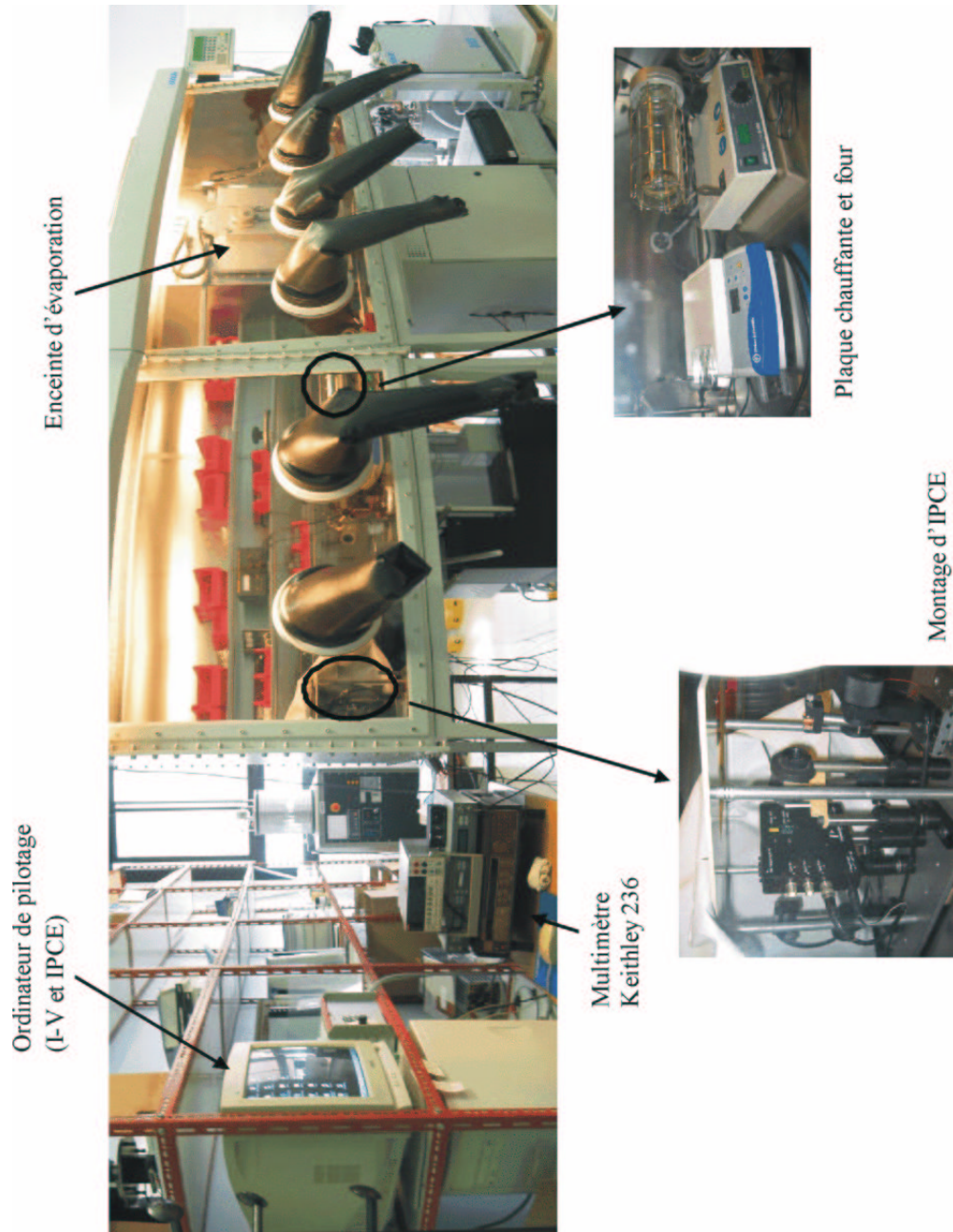


FIG. 3.11 – Vue d'ensemble de la boîte à gants.

Chapitre 4

Optimisation d'une cellule PV en polymère

La première partie de ce chapitre présente la caractérisation optique et énergétique du matériau donneur utilisé MEH-PPV et le résultat obtenu avec ce matériau en configuration monocouche.

La deuxième partie démontre que le mélange de MEH-PPV avec un dérivé de fullerène en réseau interpénétré améliore significativement la séparation de charges. Les performances de la cellule à base de MEH-PPV :PCBM dépendent de plusieurs paramètres tels que le choix du solvant, la proportion du matériau donneur par rapport à l'accepteur, la concentration des matériaux et les interfaces mises en jeu.

4.1 Propriétés optique et énergétique du film MEH-PPV

Dans la première phase de l'élaboration des cellules photovoltaïques en réseau interpénétré, il est essentiel de trouver la concentration appropriée du composite pour obtenir

une absorption et une épaisseur optimales de la couche active.

L'épaisseur de la couche active dépend, comme nous l'avons précisé dans le chapitre précédent, de la concentration de la solution et de la vitesse de rotation pendant le dépôt de cette solution. Elle est limitée par les courts-circuits et la faible absorption pour les faibles valeurs d'épaisseur et par les pertes par recombinaison de charges pour les grandes épaisseurs.

Dans le cas de la structure photovoltaïque en MEH-PPV :PCBM, l'épaisseur de la couche du composite est principalement fixée par le matériau donneur, lorsque la proportion en masse donneur :accepteur est égale à 1 :1, en raison de sa viscosité élevée. Les structures chimiques de MEH-PPV et PCBM sont présentées sur la figure 4.1.



FIG. 4.1 – Structure chimique des molécules MEH-PPV et PCBM.

Le MEH-PPV utilisé pour notre étude est commercialisé par American Dye Source. Ses principales caractéristiques sont :

- une masse moléculaire (M_w) de 320000 ;
- une polydispersité (PD) de l'ordre de 3,2 ;
- une température de transition vitreuse (T_g) de 65 °C.

En premier lieu, nous avons préparé des solutions avec des concentrations de MEH-PPV comprises entre 2,4 mg/ml et 10,2 mg/ml dans le chlorobenzène. Des films de différentes épaisseurs ont été obtenus à partir des dépôts à la tournette.

La figure 4.2 présente la densité optique à 490 nm (pic d'absorption) de ces films en fonction de leurs épaisseurs.

Les points expérimentaux, présentant une régression linéaire, sont ajustés par une droite dont le coefficient directeur est égal à $(6,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

Le coefficient d'absorption (α) à 490 nm peut être déterminé en utilisant l'équation 1.3 et la valeur du coefficient directeur de la droite :

$$\alpha(\lambda) \cdot 0,43 = (6,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1} \Rightarrow \alpha(\lambda) = (0,0143 \pm 0,0003) \text{ nm}^{-1}$$

Cette valeur est en accord avec celle publiée dans la littérature qui est estimée à $0,0013 \text{ nm}^{-1}$ [Pet00].

Le coefficient d'absorption ainsi déterminé, nous permettra par la suite de déterminer les épaisseurs (particulièrement les faibles épaisseurs) des films de MEH-PPV à partir de la valeur de la densité optique en utilisant l'équation 1.3.

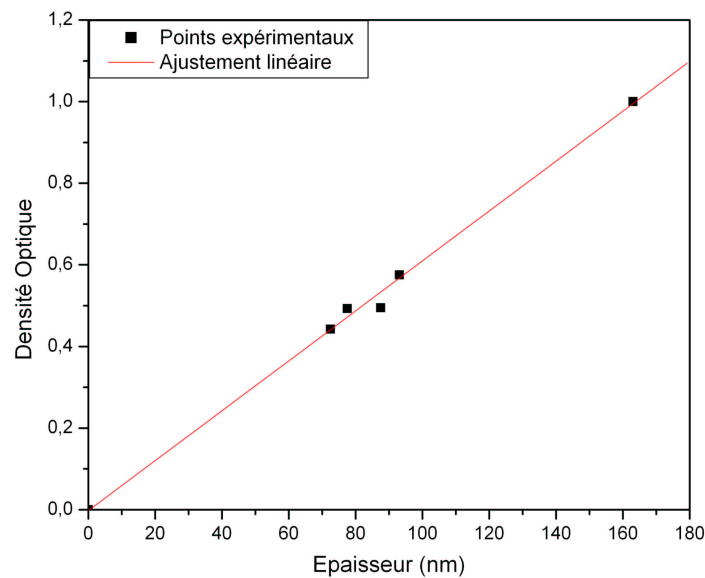


FIG. 4.2 – Densité optique à 490 nm en fonction des différentes épaisseurs de films de MEH-PPV.

En faisant varier la vitesse de rotation lors du dépôt d'une solution MEH-PPV de concentration de 8,5 mg/ml, nous avons obtenu différentes épaisseurs de films. En réalité, le temps pour atteindre les vitesses indiquées sur le tableau 4.1 est constant. Par conséquent, c'est l'accélération qui varie ; mais par abus de langage, on parle de vitesse de rotation.

Epaisseur e (nm)	Vitesse de rotation (tours/min)
88	800
81	1000
60	2000

TAB. 4.1 – Epaisseur du film polymère en fonction de la vitesse de rotation.

La relation entre l'épaisseur et la vitesse de rotation est en accord avec la relation de proportionnalité indiquée dans le chapitre précédent, c'est-à-dire : $e \propto \Omega^{-1/2}$.

Pour la suite, nous avons opté pour une vitesse de dépôt de 2000 tours /minute car les films obtenus avec cette vitesse semblent plus homogènes à l'échelle macroscopique. En effet, pour les vitesses de rotation de 800 tours/minute et 1000 tours/minute, nous avons remarqué la formation d'un cercle au centre du film. Ce cercle correspond à la différence d'épaisseur au centre et sur les bords du film.

Le tableau 4.2 regroupe les mesures d'épaisseurs de films de MEH-PPV obtenus à partir de différentes concentrations de solutions dans le chlorobenzène.

Concentration de MEH-PPV dans le chlorobenzène (mg/ml)	Epaisseur (nm)
2,4	10,0
4,6	32,7
8,5	60,0
10,2	81,3

TAB. 4.2 – Epaisseur du film polymère en fonction de la concentration de la solution. Les films ont été déposés avec une vitesse de rotation de 2000 tours/min.

Pour l'étude des cellules en réseau interpénétré en MEH-PPV :PCBM, nous avons fixé une densité optique minimale du donneur, au pic d'absorption, à environ 0,3. Cette valeur correspond à une absorption minimale de 50 % du rayonnement incident.

Pour une densité optique de 0,3, l'épaisseur du film de MEH-PPV est de l'ordre de 50 nm. Cela correspond à une solution de concentration de 7 mg/ml dans le chlorobenzène.

La figure 4.3 représente la densité optique d'un film de MEH-PPV en fonction de l'énergie des photons incidents. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe donne une valeur de 2,08 eV. Cette valeur correspond au gap optique du matériau.

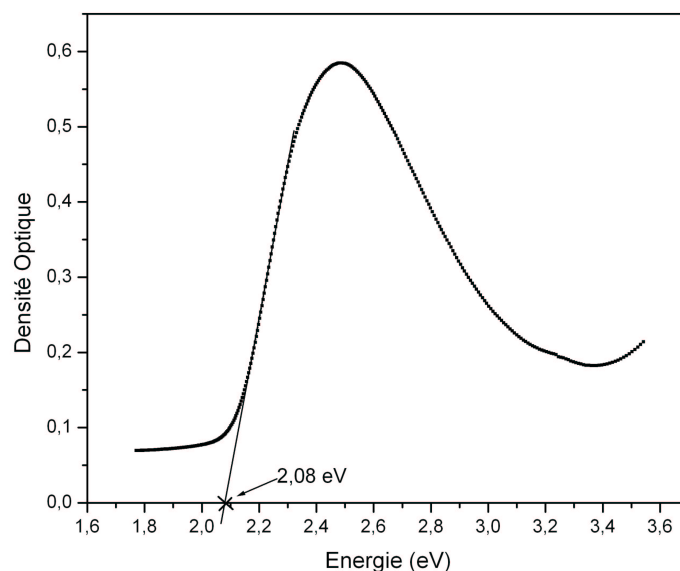


FIG. 4.3 – Densité optique en fonction de l'énergie des photons incidents sur un film de 77,5 nm de MEH-PPV.

La technique de voltampérométrie cyclique a été utilisée pour déterminer le niveau HOMO du MEH-PPV. Le niveau LUMO est déduit à partir de la différence des énergies de l'orbitale HOMO et de la bande interdite.

La figure 4.4 représente une partie de la courbe obtenue par la voltampérométrie

cyclique. Elle correspond à la zone d'oxydation du polymère. Les pics d'oxydation du MEH-PPV et de réduction du MEH-PPV oxydé sont situés respectivement à 0,543 et 0,532 V. L'intersection entre la droite joignant ces deux pics et l'axe des potentiels donne un potentiel d'oxydation à 0,541 V. Le processus d'oxydation, qui correspond à l'extraction d'une charge de l'orbitale moléculaire HOMO, nous permet ainsi d'estimer l'énergie de la HOMO associée au potentiel d'ionisation.

Le potentiel d'ionisation I_p est estimé à l'aide de la tension d'oxydation E_{ox} en utilisant la relation suivante [Bre83, Cer97] :

$$I_p = (E_{ox} + 4,4)eV \quad (4.1)$$

Ainsi, le potentiel d'ionisation a pour valeur 4,9 eV. L'affinité électronique η , qui correspond à l'énergie de l'orbitale LUMO, est égale à 2,8 eV.

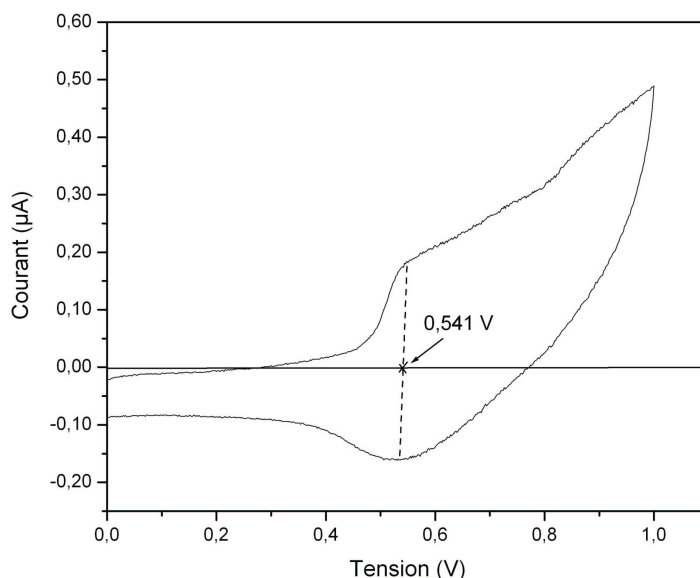


FIG. 4.4 – Voltampérogramme cyclique du MEH-PPV (zone d'oxydation).

Le diagramme des niveaux d'énergie regroupant les valeurs des niveaux HOMO et LUMO que nous avons déterminées dans le paragraphe précédant ainsi que les énergies des niveaux de Fermi des électrodes d'ITO et d'aluminium, publiées dans la littérature [Par96, Kur04], est schématisé sur la figure 4.5.

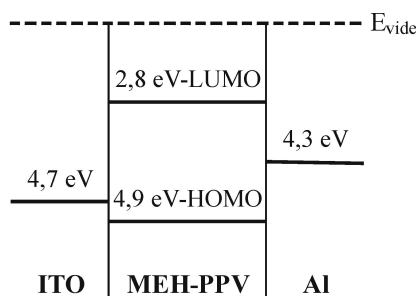


FIG. 4.5 – Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule ITO/MEH-PPV/Al.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre II, la position relative des niveaux d'énergie d'un semi-conducteur et des travaux de sortie des électrodes détermine la nature des contacts entre le semi-conducteur et les électrodes. Par conséquent, les contacts ITO/MEH-PPV et Al/MEH-PPV sont rectifiants. Le niveau de Fermi du MEH-PPV est supposé très proche de la HOMO.

Le contact à l'interface MEH-PPV/Al permet la dissociation des excitons et la collection des électrons sur l'aluminium et des trous sur l'ITO.

4.2 Cellule photovoltaïque ITO/MEH-PPV/Al

Une série de cellules photovoltaïques en configuration Métal-Isolant-Métal (MIM), ITO/MEH-PPV/Al, a été réalisée et caractérisée. L'épaisseur du film polymère est de l'ordre de 50 nm.

La figure 4.6 présente la densité de courant (J) de la diode ITO/MEH-PPV/Al en

fonction de la tension appliquée à ses bornes dans le noir et sous illumination à travers l'électrode d'ITO. L'électrode d'ITO est polarisée positivement. La courbe dans le noir est pratiquement symétrique. Le rapport des densités de courant à 0,6 V et -0,6 V est légèrement supérieur à 1. Le caractère passant ne se distingue pas du caractère bloquant. Ceci est dû à la faible résistance shunt résultant des courts-circuits.

Néanmoins, sous illumination à 100 mW/cm^2 un photocourant apparaît. De ce fait, la structure présente un caractère photovoltaïque.

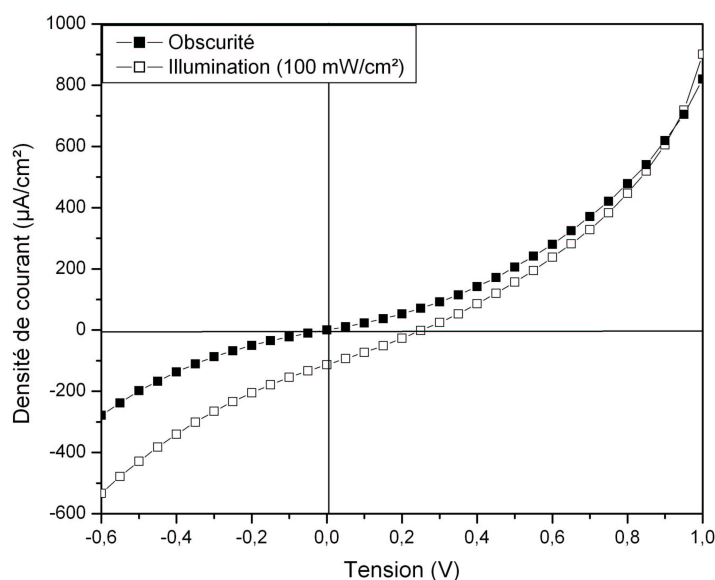


FIG. 4.6 – Caractéristique I-V dans l'obscurité et sous illumination côté ITO de la diode Schottky ITO/MEH-PPV/Al.

Les paramètres photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V et ceux obtenus dans la littérature [Pet00] avec une structure identique, sont regroupés dans le tableau 4.3.

La faible intensité de l'éclairement monochromatique peut justifier la faible valeur de la densité de courant obtenue dans la littérature. Néanmoins, la valeur de V_{oc} de notre cellule est inférieure à celle obtenue dans la littérature en raison des courts-circuits.

	(éclairage)	J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
ITO/MEH-PPV/Al	100 mW/cm ²	113	0,25	0,27	$7,8 \cdot 10^{-3}$
[Pet00]	0,2 mW/cm ² (550 nm)	0,039	0,7	0,25	$3,4 \cdot 10^{-3}$

TAB. 4.3 – Paramètres photovoltaïques de la cellule ITO/MEH-PPV/Al sous un éclairage de 100 mW/cm².

La figure 4.7 présente un tracé logarithmique des tensions positives de la caractéristique I-V dans le noir, présentée sur la figure 4.6. Deux droites de pentes différentes ajustent la courbe.

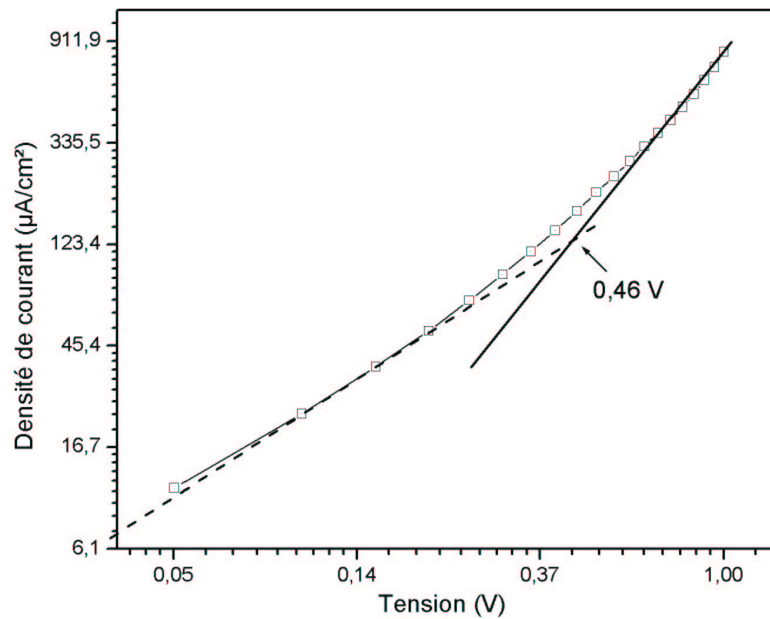


FIG. 4.7 – Tracé logarithmique de la caractéristique I-V de la structure ITO/MEH-PPV/Al dans le noir.

La pente de la droite ajustant la caractéristique I-V pour des tensions inférieures à 0,46 V est voisine de 1. Par conséquent, la cellule obéit à la loi d'Ohm pour ces valeurs de tension. La pente de la droite ajustant la caractéristique I-V pour des tensions comprises

entre 0,46 V et 1 V est voisine de 2,2.

La relation entre la densité de courant et la tension est donc donnée par $J \propto V^2$. Cette relation est attribuée à la formation de la charge d'espace (régime SCL).

La tension de transition entre le régime de conduction ohmique et le régime SCL est égale à 0,46 V. Elle permet d'estimer, selon l'équation 2.6, la densité de porteurs libres dans le matériau à $2 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$. La permittivité diélectrique relative du polymère est égale à 4,3 [Rie94].

La mobilité effective des trous est définie par le produit de la mobilité des trous dans un milieu exempté de pièges et de θ . θ est le rapport de la densité de charges libres sur la densité de pièges. La mobilité est estimée à $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ en utilisant l'équation 2.5. Une mobilité de l'ordre de $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a été obtenue avec la même analyse dans la littérature [Kan01].

4.3 Cellule photovoltaïque ITO/PCBM/Al

Des cellules photovoltaïques en configuration ITO/PCBM/Al ont été réalisées et caractérisées. La couche active a été déposée à partir d'une solution de PCBM de concentration de 50 mg/ml dans du chlorobenzène. L'épaisseur du film est de l'ordre de 50 nm.

Le PCBM utilisé a été synthétisé par M. Cariou au laboratoire CIMMA, suivant les procédures de littérature [Hum95].

Le diagramme énergétique de la structure ITO/PCBM/Al est présenté sur la figure 4.8. Les valeurs des orbitales HOMO et LUMO du PCBM ont été relevées dans la littérature.

Le PCBM est un matériau qui transporte les électrons (matériau accepteur d'électrons). Le contact rectifiant qui permet la dissociation des excitons se trouve à l'interface ITO/PCBM.

positives de la caractéristique I-V dans l'obscurité est effectué par deux droites (figure 4.10).

La première droite de coefficient directeur 1,3 s'étend sur l'intervalle 0,05 V à 0,2 V. Par conséquent, la relation entre la densité de courant et la tension obéit quasiment à loi d'Ohm.

La deuxième droite de coefficient directeur 2,9 s'étend sur l'intervalle 0,3 V à 1 V. La conduction est limitée donc par les pièges. La tension de transition entre le régime ohmique et le régime TCLC est égale à 0,31 V.

Dans le cas du régime TCLC, la densité de courant est proportionnelle à V^{m+1}/d^{2m+1} . $m+1$ est le coefficient directeur de la droite ($\ln(J) \propto \ln(V)$). Dans notre cas $m = 1,9$.

L'énergie caractéristique des pièges est donnée par l'équation $E = m \cdot kT$. k est la constante de Boltzmann et T est la température ambiante. Par conséquent, le niveau d'énergie des pièges entre 0,3 V et 1 V est de l'ordre de 0,05 eV.

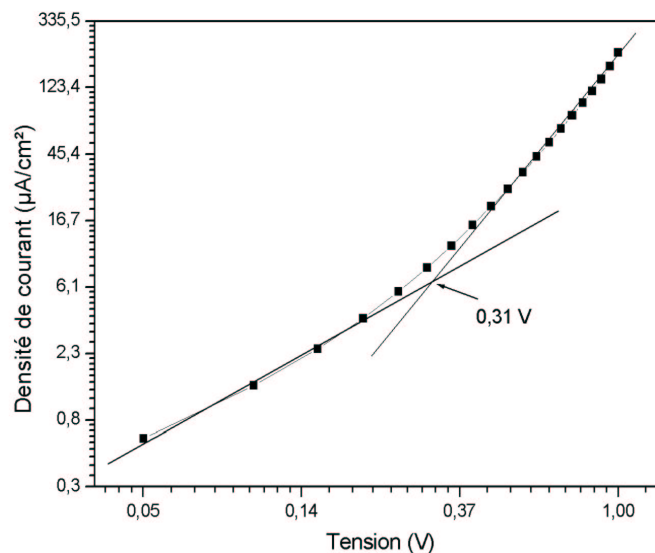


FIG. 4.10 – Tracé logarithmique de la caractéristique I-V de la structure ITO/PCBM/Al dans le noir.

4.4 Cellule photovoltaïque ITO/MEH-PPV :PCBM/Al

Dans cette partie du chapitre, nous présentons l'ensemble des étapes d'optimisation de la cellule photovoltaïque à base du composite MEH-PPV :PCBM.

4.4.1 Interfaces

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 2, pour avoir une performance optimale de la diode hétérojonction en volume (ITO/MEH-PPV :PCBM/Al), les contacts ITO/MEH-PPV et Al/PCBM devraient être ohmiques pour la collection des trous et des électrons respectivement.

Nous constatons sur le diagramme énergétique de cette structure, présenté sur la figure 4.11, que les contacts sont rectifiants.

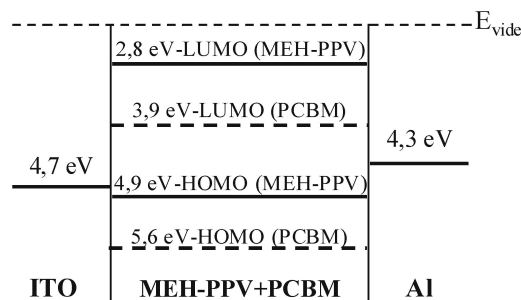


FIG. 4.11 – Diagramme des niveaux d'énergie de la cellule ITO/MEH-PPV :PCBM/Al.

La figure 4.12 présente les caractéristiques I-V sous un éclairnement de 40 mW/cm^2 des cellules photovoltaïques à base du composite MEH-PPV :PCBM en insérant des couches interfaciales entre la couche active et l'anode dans un premier temps et entre le film et la cathode dans un deuxième temps. La couche active est déposée à partir d'une solution du composite MEH-PPV :PCBM avec une concentration du donneur de 7 mg/ml dans le chlorobenzène. La proportion du donneur :accepteur en masse est 1 :3. La résistance de

surface de l'ITO utilisé comme anode est de l'ordre de $50 \Omega/\square$.

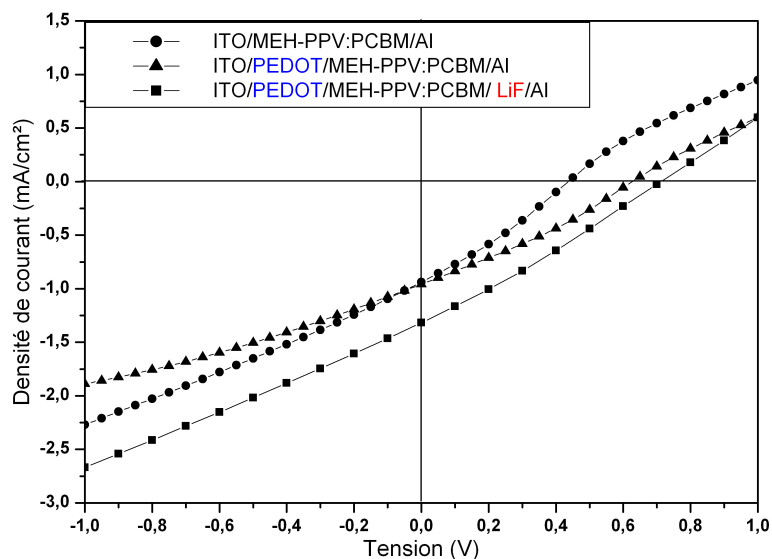


FIG. 4.12 – Comparaison des caractéristiques I-V de la structure à base du réseau inter-pénétré MEH-PPV :PCBM avec et sans les couches interfaciales.

Le polymère conjugué PEDOT inséré entre l'anode et la couche active est déposé à la tournette avec une vitesse de rotation de 2300 tr/min. Sa structure chimique est présentée sur la figure 4.13 ; son travail de sortie est de l'ordre de 5,2 eV [Bro99]. L'épaisseur de la couche de PEDOT déposée est 30 nm.

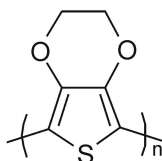


FIG. 4.13 – Structure chimique du PEDOT-PSS.

L'autre couche interfaciale, déposée entre la couche active et la cathode est le fluorure de Lithium (LiF). Celui-ci est déposé par évaporation sous vide avec une vitesse de 0,003

nm/s. L'épaisseur de la couche de LiF est 0,8 nm.

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V de la figure 4.8 ainsi que le rendement quantique externe à 490 nm sont regroupés dans le tableau 4.4.

Structure	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\frac{IPCE(\%)}{(490nm)}$
ITO/MEH-PPV :PCBM/Al	0,436	1	0,29	0,3	8,0
ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/Al	0,627	1	0,3	0,4	9,0
ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al	0,712	1,3	0,27	0,6	14,7

TAB. 4.4 – Paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V présentées sur la figure 4.8 et valeurs maximales d'IPCE.

L'insertion de la couche interfaciale de PEDOT a permis d'augmenter la valeur de V_{oc} de 0,4 V à 0,6 V. Cette augmentation est due au travail de sortie du PEDOT (5,2 eV) qui est plus élevé que celui de l'ITO (4,4 ~ 4,7 eV) [Par96]. En effet, la tension de circuit ouvert dépend notamment de la différence entre les travaux de sortie des électrodes [Yu95b, Liu01].

Cependant, la valeur de J_{sc} reste quasiment constante. On conclut, par conséquent, que l'introduction de 30 nm de PEDOT entre l'ITO et la couche active n'affecte pas la collection des trous sur l'anode.

Inversement, l'insertion d'une fine couche de LiF entre la cathode d'aluminium et la couche active permet d'augmenter la valeur de J_{sc} . Cette couche diélectrique améliore le contact ohmique entre la cathode et la couche active par la formation de dipôles à l'interface couche organique/LiF-Al [Mar03]

Les images réalisées par Microscopie Electronique à Balayage par D. Troadec de l'IEMN sur une surface de LiF sont représentées sur la figure 4.14. Le LiF déposé sur le film composite MEH-PPV :PCBM est recouvert partiellement d'aluminium (image à gauche). Nous constatons que le LiF cristallise différemment en présence d'aluminium et paraît beaucoup plus dense. Cette réorganisation de la matière (LiF) induite vraisemblablement

blement par la réaction avec les atomes d'aluminium pendant l'évaporation améliore le fonctionnement des diodes.

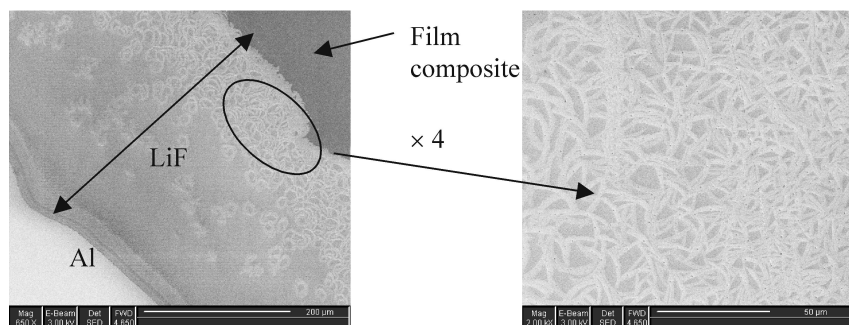


FIG. 4.14 – Images MEB réalisées sur une surface de LiF déposé sur un film de MEH-PPV :PCBM (à droite) et recouverte partiellement par l'aluminium (à gauche).

Nous remarquons aussi l'amélioration de la caractéristique I-V de la cellule à base de MEH-PPV :PCBM, pour des tensions supérieures à la tension de circuit ouvert, en insérant les couches interfaciales (PEDOT et LiF). Cette amélioration est attribuée au meilleur contact ohmique et à la suppression de la contre-diode à l'anode.

La figure 4.15 présente le spectre d'absorption de la couche active et les différents spectres d'action de la cellule avec et sans les couches interfaciales. Nous remarquons, tout d'abord, que la gamme de photogénération dans les spectres d'action correspond à la zone d'absorption du MEH-PPV, le PCBM n'absorbant presque pas dans cette région. Par conséquent, le MEH-PPV est le principal matériau photogénérateur.

Nous remarquons aussi que la quantité de charges photogénérées augmente significativement en insérant la couche de LiF, ce qui appuie l'analyse faite à partir des caractéristiques I-V précédemment.

La structure suivante sera adoptée pour la suite de notre étude :

ITO/PEDOT :PSS (30 nm)/couche active/LiF (0,8 nm)/Al.

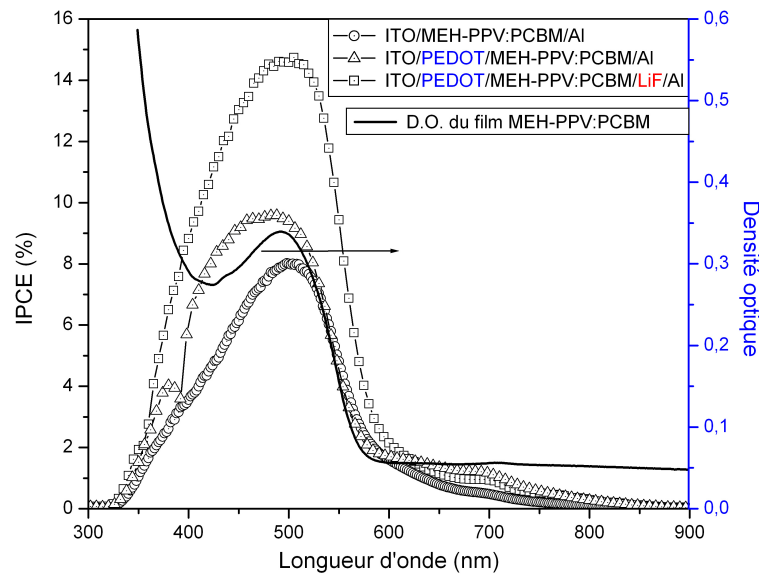


FIG. 4.15 – Les spectres d'action des différentes structures (axe gauche) et densité optique (axe droit) du composite MEH-PPV :PCBM déposé sur une lame de verre.

4.4.2 Proportions

Des couches de MEH-PPV pur et du composite MEH-PPV :PCBM avec différentes concentrations de PCBM ont été déposées à partir des solutions dans le chlorobenzène sur des plaques de verre. La concentration du MEH-PPV dans le chlorobenzène est égale à 7 mg/ml. Les proportions en masse donneur :accepteur sont 1 :2, 1 :3, 1 :4 et 1 :5.

Les figures 4.16 et 4.17 représentent respectivement les spectres d'absorption et de photoluminescence de ces différents films. La longueur d'onde d'excitation utilisée pour obtenir les spectres de photoluminescence est 490 nm.

Le pic d'absorption à 336 nm dans le spectre d'absorption du composite MEH-PPV :PCBM est associé à l'absorption du PCBM. Il augmente avec la concentration de ce matériau. Cependant, les différents spectres d'absorption ne montrent pas d'interaction entre les deux matériaux dans l'état fondamental.

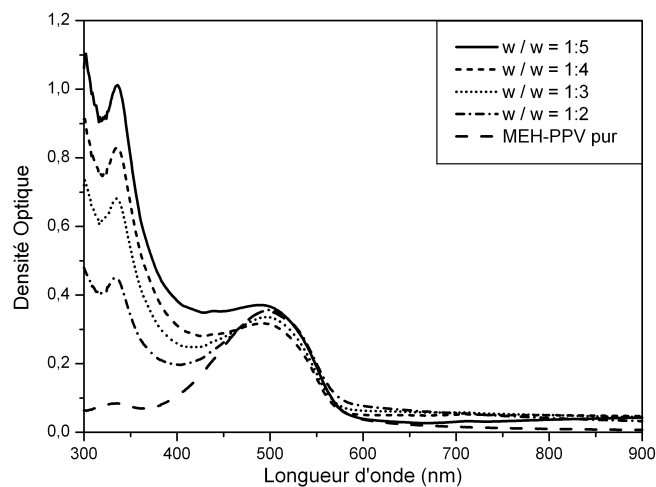


FIG. 4.16 – Spectres d'absorption du MEH-PPV et des composites MEH-PPV :PCBM avec différente

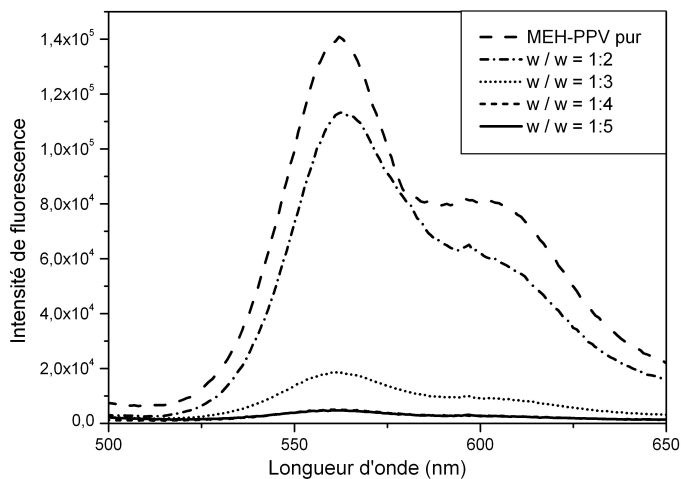


FIG. 4.17 – Spectres de photoluminescence du MEH-PPV et du composite MEH-PPV :PCBM avec différentes proportions en masse.

Le spectre de fluorescence du MEH-PPV présente deux pics à 560 nm et à 600 nm. Ces deux pics sont complètement inhibés dans le spectre du composite MEH-PPV :PCBM avec les proportions 1 :4 et 1 :5. Ceci démontre le transfert de charges entre les deux matériaux.

Les courbes avec les proportions 1 :4 et 1 :5 dans la figure 4.17 sont quasiment superposées.

La figure 4.18 représente les caractéristiques I-V obtenues avec différentes concentrations de PCBM sous un éclairage de 100 mW/cm². Nous observons l'augmentation du

courant de court-circuit avec la concentration du PCBM. Il en résulte qu'une concentration plus élevée de PCBM favorise la formation du réseau interpénétré avec phase démixiée et avec des domaines importants [Mar03] ce qui, par conséquent, favorise l'efficacité de la séparation de charges [Gao97, Kim01].

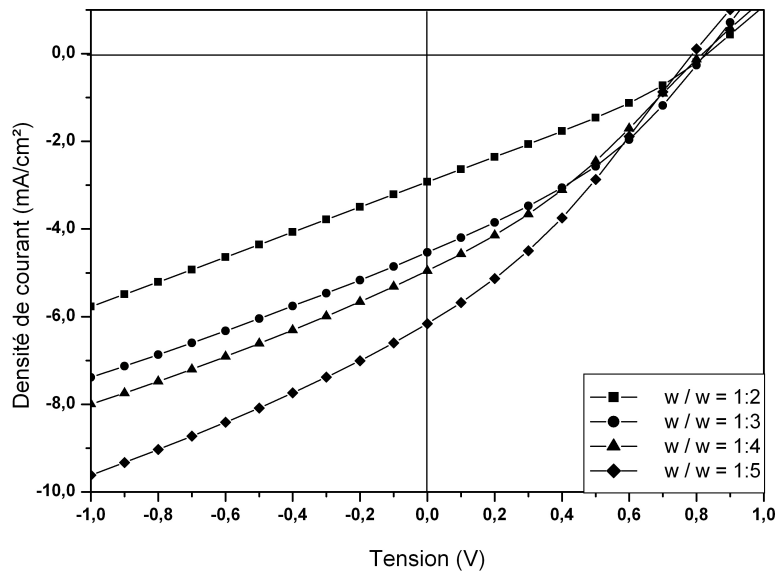


FIG. 4.18 – Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al sous un éclairage 100 mW/cm^2 , avec différentes proportions donneur :accepteur.

La figure 4.19 représentant le spectre d'action de ces cellules confirme cette analyse. En effet, l'IPCE augmente aussi avec la concentration du PCBM de 13 % à 23 % à 490 nm. Le pic à 700 nm dans l'IPCE peut être attribué à l'absorption du PCBM. Ainsi, les deux entités participent à l'effet photovoltaïque.

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V de la figure 4.18 ainsi que la valeur de l'IPCE à 490 nm sont donnés dans le tableau 4.5. Les valeurs sont largement plus élevées que celles publiées dans la littérature [Kim01], où le rendement de conversion obtenu est de l'ordre $10^{-3} \%$.

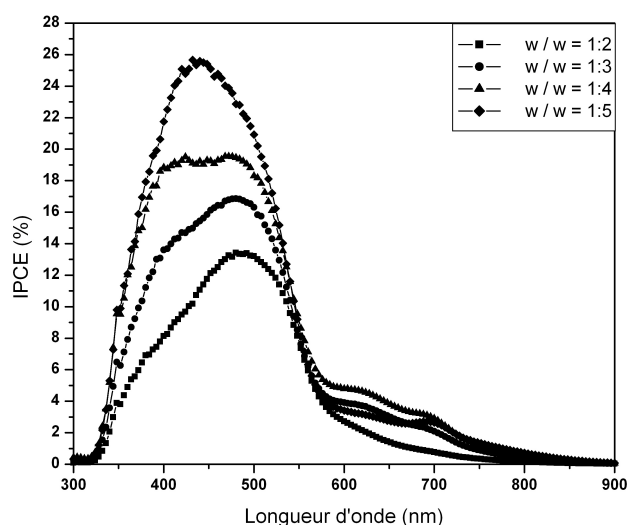


FIG. 4.19 – Spectres d'action de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différentes proportions donneur :accepteur.

Proportion MEH-PPV :PCBM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	IPCE (%) 490 (nm)
1 :2	0,833	2,9	0,3	0,7	13,4
1 :3	0,827	4,5	0,34	1,2	16,6
1 :4	0,817	4,9	0,31	1,3	19,2
1 :5	0,788	6,1	0,31	1,5	23,0

TAB. 4.5 – Paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différentes proportions donneur :accepteur.

4.4.3 Solvants

La figure 4.20 présente la comparaison des courbes I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al, où la couche active est déposée à partir des solutions de MEH-PPV :PCBM avec une proportion en masse 1 :5 dans le toluène, le chlorobenzène (CB) et l'ortho-dichlorobenzène (ODCB). Pour plus de clarté, les densités de courant J mesurées pour les cellules élaborées avec le toluène ont été multipliées par 1000.

A partir des paramètres photovoltaïques de ces différentes cellules présentés dans le

tableau 4.6, nous constatons que les densités de courant court-circuit obtenues avec les cellules en CB et ODCB sont supérieures à celles mesurées avec les cellules en toluène. De même pour le facteur de forme FF. Nous attribuons cette différence à la morphologie du film actif obtenu avec le toluène, qui semble inapproprié à la formation d'un réseau interpénétré [Sha01, Liu01].

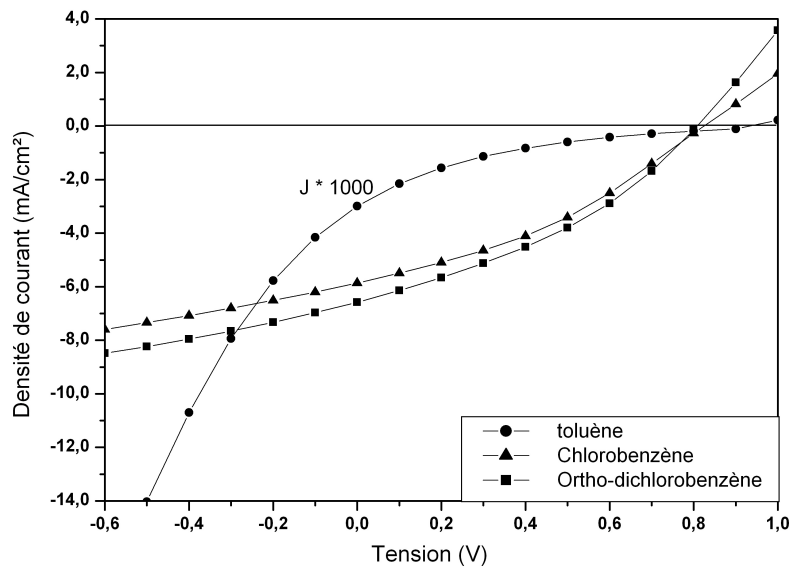


FIG. 4.20 – Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al. La couche active est déposée à partir de solutions préparées dans différents solvants.

$\frac{\text{Solvant de la solution}}{\text{MEH-PPV:PCBM}}$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	$\frac{IPCE(\%)}{490(nm)}$
Ortho-dichlorobenzène	0,809	6,6	0,36	1,9	34,1
Toluène	0,947	0,003	0,12	0,0003	12,3
Chlorobenzène	0,825	5,9	0,35	1,7	21,8

TAB. 4.6 – Paramètres photovoltaïques de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM /LiF/Al en fonction des différents solvants utilisés pour le dépôt de la couche active.

Les spectres d'action des cellules où la couche active est déposée à partir de solutions

préparées avec différents solvants (CB,ODCB et toluène) sont représentés sur la figure 4.21. Les valeurs d'IPCE à 490 nm sont données dans le tableau 4.6. Nous affirmons par ces valeurs que l'efficacité de séparation de charges est meilleure avec la cellule où la couche active est élaborée à partir de l'ortho-dichlorobenzène.

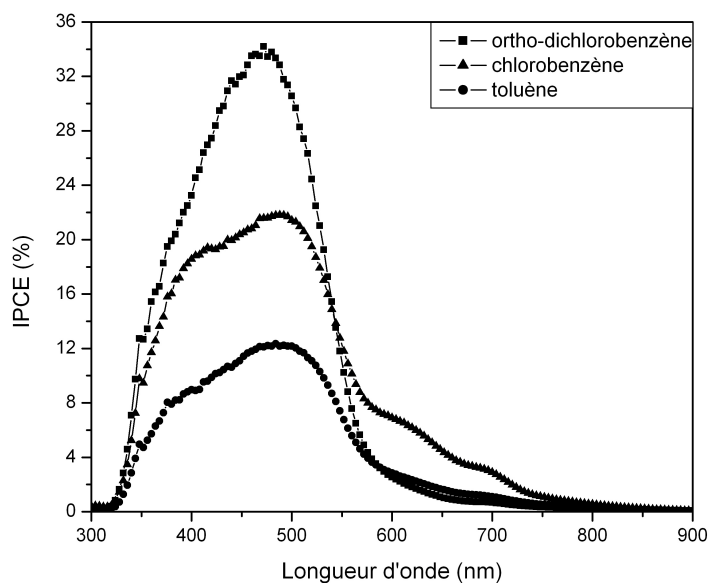


FIG. 4.21 – Spectres d'action de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al. La couche active est déposée à partir de différents solvants.

Les images AFM des couches déposées à partir des solutions en ODCB et en toluène sont présentées sur la figure 4.22. La surface du film en ODCB (a) paraît lisse et ne présente pas de structure particulière. Inversement, celle du film en toluène (b) est rugueuse. La rugosité est quatre fois plus élevée. Ces changements structurels sont à l'origine des mauvaises propriétés de transport du composite en toluène.

4.4.4 Différents ITO

Des cellules photovoltaïques avec la structure suivante ITO/PEDOT/MEH-PPV : PCBM(1 :3)/LiF/Al ont été élaborées en utilisant des films d'ITO avec des résistances

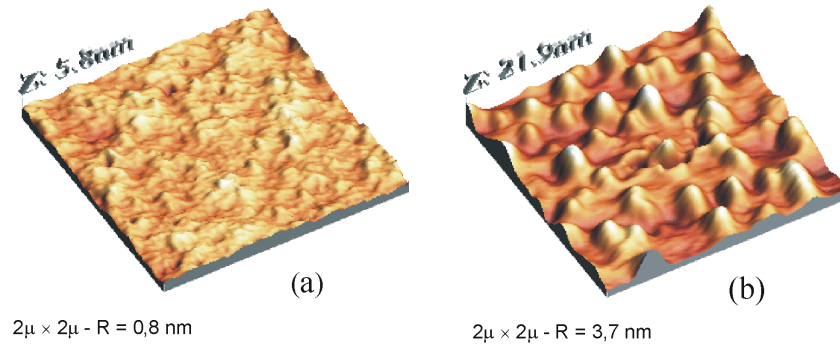


FIG. 4.22 – Images AFM de la surface des films MEH-PPV :PCBM utilisant l’ortho-dichlorobenzène (a) et le toluène (b). R est la rugosité du film.

de surface de l’ordre de $50 \Omega/\square$, $10 \Omega/\square$ et $1 \Omega/\square$. Les caractéristiques de ces trois films d’ITO sont données dans le paragraphe 3.2.2 du chapitre 3.

La figure 4.23 représente l’état de surface des films d’ITO. La rugosité moyenne est de l’ordre de 1,7 nm, 6 nm et 10 nm respectivement. Elle est calculée à partir des images AFM de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

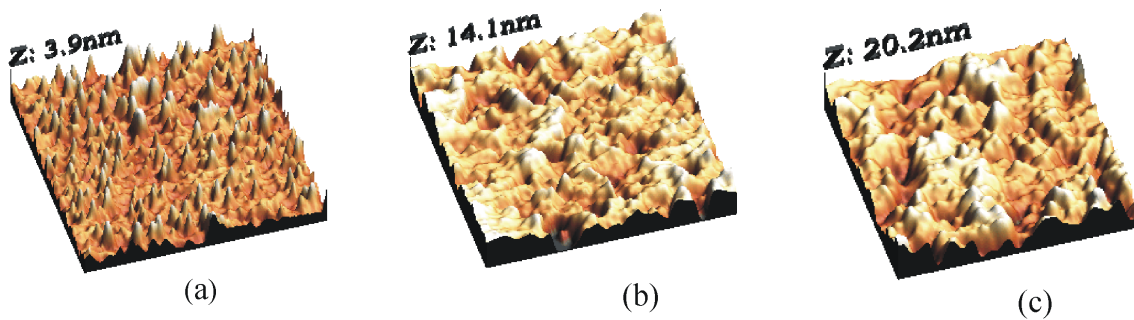


FIG. 4.23 – Images AFM des surfaces d’ITO avec différentes valeurs de résistance surfacique : (a) $50 \Omega/\square$, (b) $10 \Omega/\square$, (c) $1 \Omega/\square$.

Les aspérités du film d’ITO avec la résistance surfacique $50 \Omega/\square$ semblent être relativement plus pointues. Les états de surface des ITO avec les résistances surfaciques $10 \Omega/\square$ et $1 \Omega/\square$ semblent être similaires à l’exception de la rugosité qui est plus élevée pour

le dernier film.

La variation des résistances série R_s et shunt R_{sh} de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM(1 :3)/LiF/Al en fonction de la résistance de surface des films d'ITO est présentée sur la figure 4.24. R_s et R_{sh} sont calculées à 0,95 V et 0 V respectivement.

En réduisant la résistance de surface des films d'ITO, la résistance série de la structure est divisée par un facteur de 3. Ceci est attribué à la réduction de la résistance à l'interface avec l'ITO. Par contre la résistance shunt est très faible et varie peu (entre 300 Ω et 360 Ω).

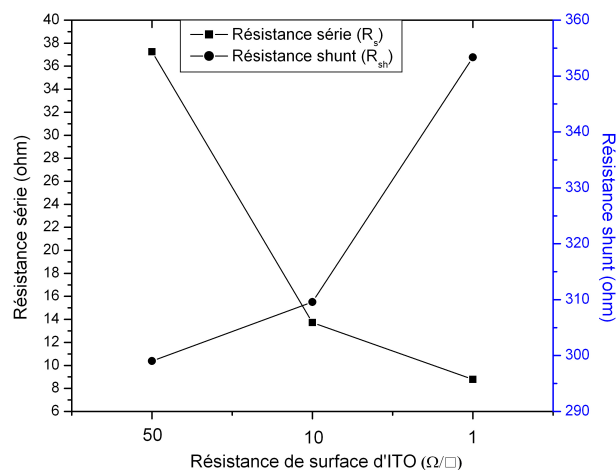


FIG. 4.24 – Variation des résistances série et shunt de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec la résistance surfacique du film d'ITO.

Les caractéristiques I-V sous un éclairement de 100 mW/cm^2 de ces cellules sont présentées sur la figure 4.25. Elles illustrent parfaitement l'amélioration de la résistance série.

Cependant, la réduction de la résistance série de la structure ne semble pas avoir un grand impact sur les performances des cellules photovoltaïques.

En effet, la cellule élaborée à partir des films d'ITO avec 1 Ω/\square a une tension de

circuit ouvert légèrement inférieure et un facteur de forme relativement moins bon. Par conséquent, la résistivité de l'anode ne semble pas être un paramètre essentiel pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.

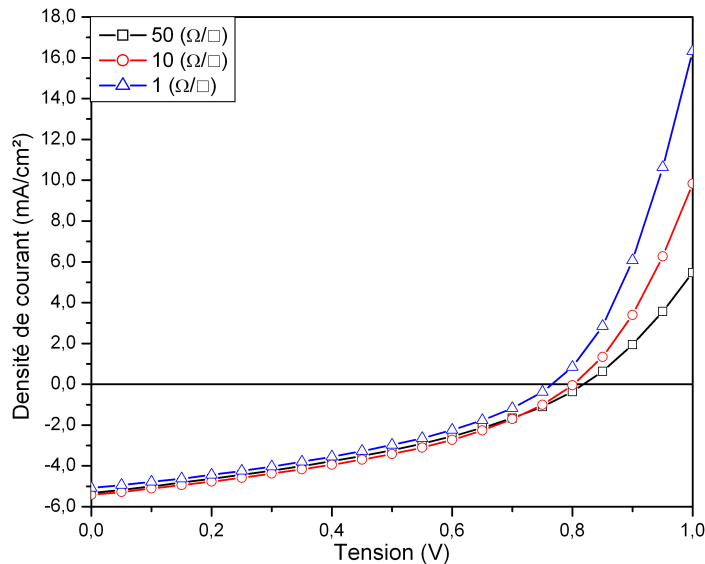


FIG. 4.25 – Caractéristiques I-V des cellules ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec différents ITO sous un éclairement de 100 mW/cm^2 .

La figure 4.26 représente la caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al dans le noir et sous différents éclairagements. Le solvant utilisé est l'ortho-dichlorobenzène et la proportion en masse donneur :accepteur est 1 :5. La résistance de l'ITO est de $10 \Omega/\square$. Dans l'obscurité, la diode présente un taux de rectification de 28 à $\pm 1 \text{ V}$.

Les valeurs des résistances série et shunt dans l'obscurité ainsi que les paramètres photovoltaïques sous différents éclairagements sont présentés dans le tableau 4.7. La tension de circuit ouvert et le facteur de forme ne varient quasiment pas avec l'éclairement. Ils sont de l'ordre de $0,85 \text{ V}$ et $0,44$ respectivement. La valeur de la résistance série reste inférieure à 100Ω .

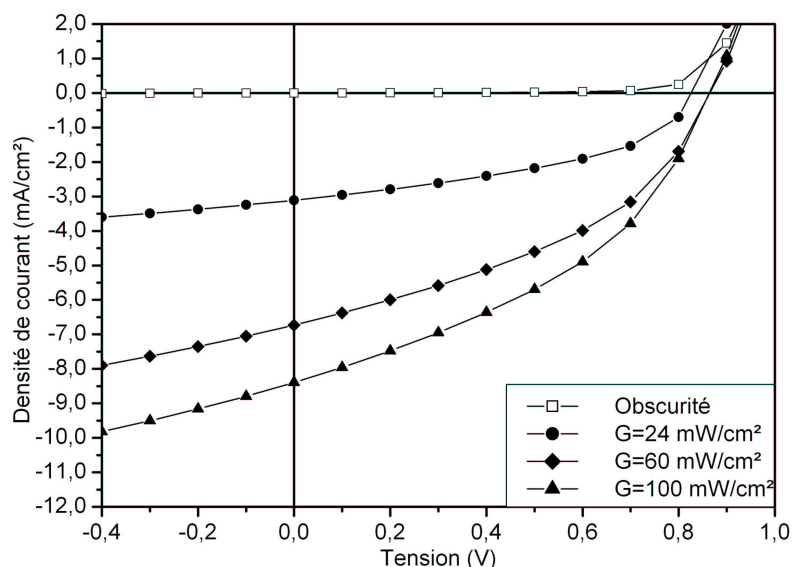


FIG. 4.26 – Caractéristiques I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al optimisée sous différents éclairagements.

Les seuls paramètres qui se dégradent en augmentant l'éclaircement sont la résistance shunt et le rendement de conversion. Ces deux grandeurs sont corrélées. La valeur de la résistance shunt dans l'obscurité est divisée par un facteur de 250 à 100 mW/cm². Le rendement de conversion passe de 4,8 % à 24 mW/cm² à 2,9 % pour un éclaircement de type AM 1,5.

Eclaircement	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R_s (Ω), 1 V	R_{sh} (k Ω), 0 V
0 mW/cm ²	x	x	x	x	100	176
24 mW/cm ²	0,838	3,1	0,44	4,8	55	2
60 mW/cm ²	0,87	6,7	0,41	4,1	82	0,9
100 mW/cm ²	0,867	8,4	0,4	2,9	73	0,7

TAB. 4.7 – Paramètres photovoltaïques de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM /LiF/Al optimisée.

Cette dégradation est principalement attribuée à la photoconductivité et à la recombinaison bimoléculaire dans la couche active. La photoconductivité se traduit par la conduction d'une seule espèce de charges dans le matériau qui résulte du piégeage des excitons loin de l'interface D/A. La recombinaison bimoléculaire résulte de l'effet d'encombrement (charge d'espace) dans la couche active à cause de la faible mobilité des charges.

Le spectre d'action de la structure optimisée ainsi que le spectre d'absorption de la couche active sont présentés sur la figure 4.27. Le rendement externe maximum est de 37% à 460 nm

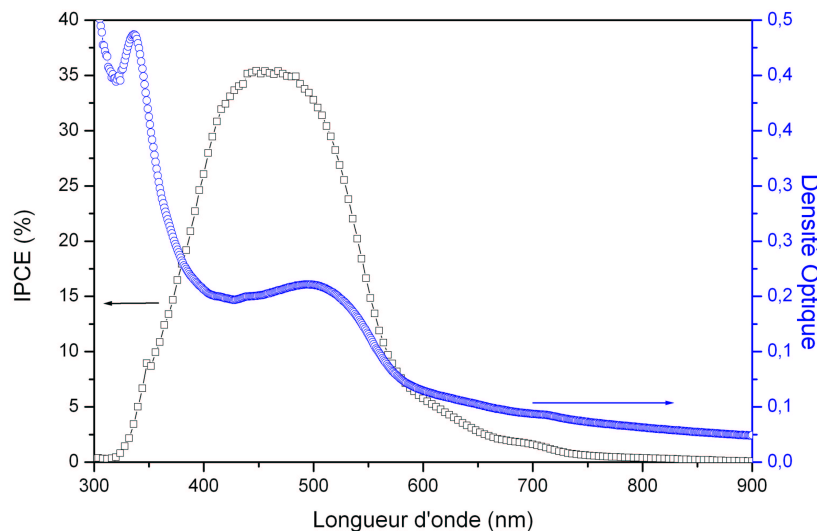


FIG. 4.27 – Spectre d'action de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al optimisée (carré) et spectre d'absorption du film MEH-PPV :PCBM (cercle).

La figure 4.28 représente l'image réalisée par microscopie électronique à transmission de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al. Une couche de platine est déposée sur la cathode afin de mieux observer la limite de la couche d'aluminium. Les épaisseurs des couches peuvent être estimées à partir de cette image. Nous obtenons : 208 nm d'épaisseur d'ITO, 31,2 nm de PEDOT, 106,2 nm de MEH-PPV :PCBM et 94 nm d'aluminium. Ces

valeurs sont conformes aux valeurs mesurées avec le profilomètre à 6 nm près.

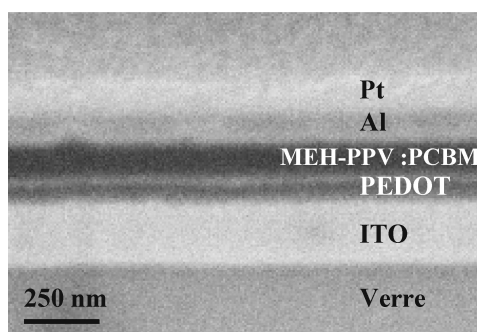


FIG. 4.28 – Image de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al obtenue par microscopie électronique à transmission

A l'interface de la couche active MEH-PPV :PCBM et la couche de PEDOT, nous distinguons une couche de 20 nm d'épaisseur. Elle correspond peut-être à une démixion du composite MEH-PPV :PCBM pour favoriser le contact ohmique avec l'anode. A l'opposé, nous ne distinguons pas la couche de LiF à l'interface MEH-PPV :PCBM/Al car l'épaisseur de cette couche (0,8 nm) est inférieure à la résolution de l'appareil.

4.5 Conclusion

Nous avons réalisé des diodes monocouches avec un matériau de type p (MEH-PPV) et un matériau de type n (PCBM) pris en sandwich entre une électrode d'ITO et une électrode d'aluminium. L'effet photovoltaïque a été observé dans ces deux dispositifs avec des rendements de conversion de 0,007 % et 0,03 % respectivement sous un éclairage polychromatique de 100 mW/cm².

L'analyse des caractéristiques I-V nous a permis aussi de déterminer les régimes de conduction dans les deux matériaux. Pour des tensions inférieures à 0,46 V pour le MEH-PPV et à 0,24 V pour le PCBM, le régime ohmique est prédominant. Pour des tensions supérieures, ce sont les régimes SCLC et TCLC qui dominent respectivement dans le

MEH-PPV et le PCBM. La mobilité des trous dans le MEH-PPV est estimée à $2 \cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et l'énergie caractéristique des pièges à 0,05 eV.

La différence entre les rendements de conversion entre ces deux structures est principalement attribuée à la faible mobilité des trous dans le polymère. Néanmoins, les valeurs restent très faibles. Ceci est dû au faible champ électrique responsable de la dissociation des excitons à l'interface électrode/organique et à la faible largeur de la zone photoactive dans le matériau organique [Tan86].

L'étude des cellules avec le composite MEH-PPV :PCBM est une bonne alternative pour pallier ce problème. En effet, l'accroissement des interfaces entre le donneur et l'accepteur permet d'améliorer l'efficacité de la dissociation des excitons.

Cependant, les performances de ce dispositif dépendent de plusieurs paramètres tels que la proportion et la percolation entre les deux entités, le choix du solvant, les interfaces et les conditions de préparation du dispositif.

L'optimisation de tous ces paramètres nous a permis d'améliorer significativement le rendement de conversion des cellules à base du composite MEH-PPV :PCBM en passant de moins de 0,3 % (premier résultat obtenu) à 2,9 % et "d'essayer" d'établir un protocole expérimental pour la réalisation des cellules photovoltaïques à base de réseaux interpénétrés. Pour chaque étude, deux séries de cellules et deux échantillons par série ont été réalisés.

Ce travail nous permet de mettre en évidence certains paramètres physiques critiques des cellules : pièges, mobilité, dissociation d'excitons, recombinaison...

Chapitre 5

Nouveaux matériaux et structures

Comme nous l'avons souligné auparavant, le rendement de conversion et la stabilité des cellules photovoltaïques organiques demeurent les points les plus importants à améliorer. Depuis quelques années, plusieurs matériaux organiques sont développés pour améliorer les propriétés optique et électrique dans le but d'accroître l'efficacité et la stabilité des cellules photovoltaïques organiques.

Ce chapitre présente l'évaluation de nouveaux matériaux donneurs et accepteurs et le développement d'une nouvelle structure améliorant la stabilité des cellules à l'air ambiant.

5.1 Evaluation de nouveaux dérivés de PPV

Des cellules photovoltaïques en réseaux interpénétrés ont été réalisées en associant deux nouveaux dérivés de PPV (MEHS-PPV et DMO-DOO-PPV) avec le PCBM. La structure de ces cellules est :

$$\text{ITO/PEDOT :PSS (30 nm)/MEHS-PPV :PCBM/LiF (0,8 nm)/Al} \quad (5.a)$$

$$\text{ITO/PEDOT :PSS (30 nm)/DMO-DOO-PPV :PCBM/LiF (0,8 nm)/Al} \quad (5.b)$$

La structure chimique des nouveaux dérivés de PPV est représentée sur la figure 5.1.

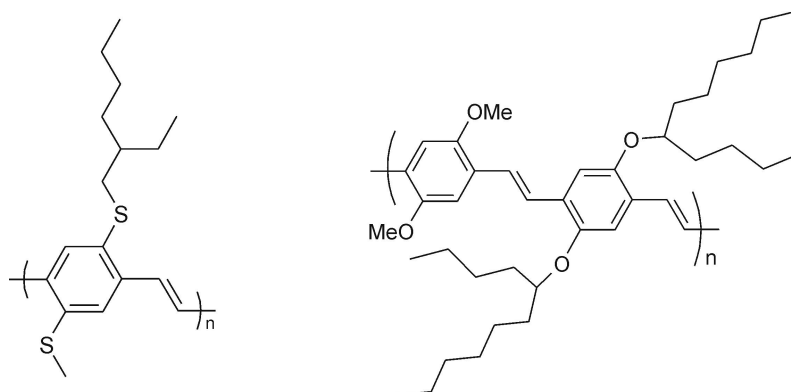


FIG. 5.1 – Structure chimique de MEHS-PPV (à gauche) et de DMO-DOO-PPV (à droite).

Le MEHS-PPV a été fourni par le groupe du Pr. T.P. Nguyen (Université de Nantes). Le DMO-DOO-PPV a été synthétisé par le groupe du Pr. H.H. Höerhold (Université de Iena, Allemagne) [Hör01].

Les paramètres des solutions composites sont regroupés dans le tableau 5.1. Dans un premier temps, plusieurs solvants (toluène, chloroforme, THF, chlorobenzène,..) ont été utilisés dans la préparation de la solution du composite DMO-DOO-PPV :PCBM afin de déterminer le solvant adéquat pour obtenir un film homogène à la tournette. En effet, le DMO-DOO-PPV n'est pas très soluble. L'ortho-dichlorobenzène semble être le meilleur solvant pour dissoudre ce matériau. Néanmoins, la solution est passée aux ultrasons pendant 5 heures afin d'augmenter la dissolution du produit.

Composite	MEHS-PPV :PCBM	DMO-DOO-PPV :PCBM
Concentration du donneur	7mg/ml	2mg/ml
Solvant	Chloroforme	Ortho-dichlorobenzène
Proportion donneur :accepteur	1 :3	1 :4

TAB. 5.1 – Paramètres des solutions composites MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM.

Les figures 5.2 et 5.3 présentent respectivement les caractéristiques I-V des structures (5.a) et (5.b) dans l'obscurité et sous éclairage de type AM 1,5.

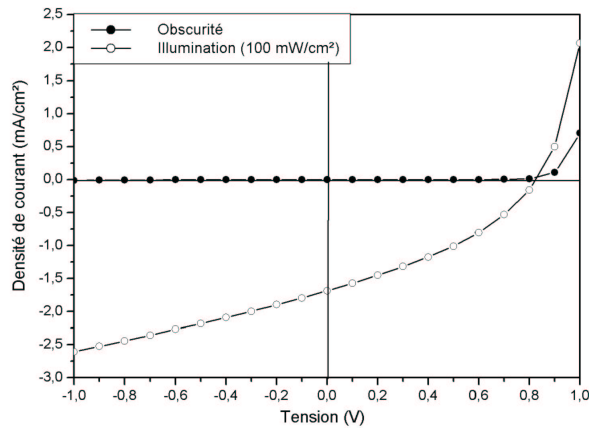


FIG. 5.2 – Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/ MEHS-PPV :PCBM /LiF/Al dans l'obscurité et s

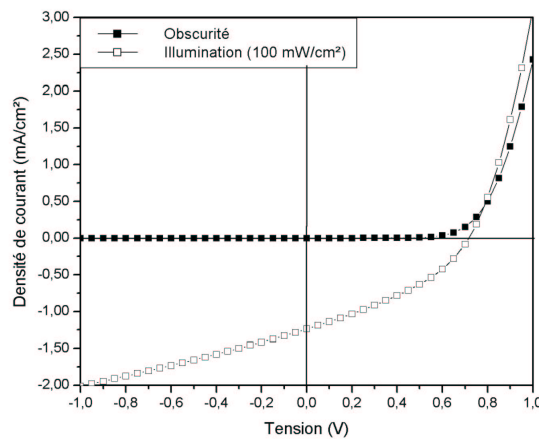


FIG. 5.3 – Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/ DMO-DOO-PPV :PCBM /LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairnement de type AM 1,5.

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V des structures (5.a) et (5.b) sont présentés dans le tableau 5.2. R est le taux de rectification dans l'obscurité à ± 1 V.

Bien que la structure en DMO-DOO-PPV :PCBM présente un taux de rectification plus élevé dans le noir, les performances photovoltaïques sont légèrement inférieures à celles de la structure en MEHS-PPV :PCBM. La tension de circuit ouvert de la structure (5.a) est plus élevée que celle de la structure (5.b). Cette différence peut être attribuée au déplacement de niveau de la HOMO du donneur.

Composite	MEHS-PPV :PCBM	DMO-DOO-PPV :PCBM
J_{sc} (mA/cm ²)	1,7	1,3
V_{oc} (V)	0,84	0,72
FF	0,36	0,36
η (%)	0,5	0,3
R_s (Ω), 0,95 V	64	72
R_{sh} (k Ω), 0 V	0,9	1,0
R	71	574

TAB. 5.2 – Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM. R est le taux de rectification dans le noir.

Les valeurs des densités de courant de court-circuit sont légèrement différentes. Cependant, à partir des spectres d'action des deux structures présentés sur la figure 5.4, nous constatons que le rendement quantique externe est supérieur pour la structure en MEHS-PPV :PCBM. Ceci est vraisemblablement dû à une meilleure efficacité de séparation et de collection de charges.

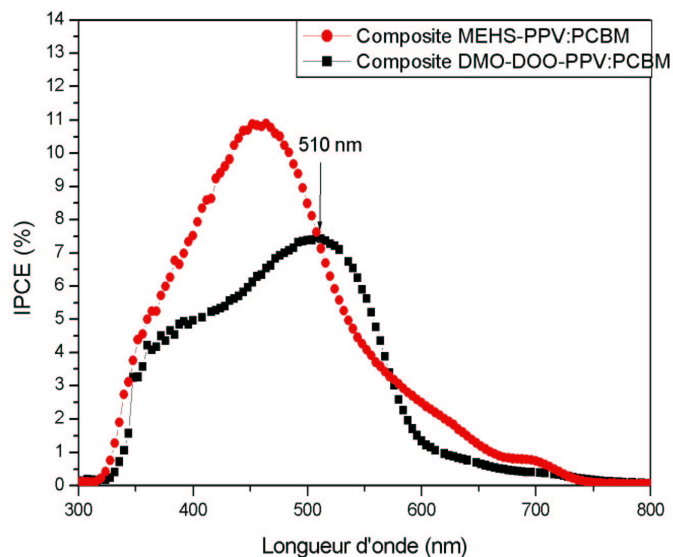


FIG. 5.4 – Spectres d'action des cellules à base de MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM.

Le maximum du spectre d'action de la cellule à base de DMO-DOO-PPV :PCBM est décalé à 510 nm par rapport à celui de la cellule à base de MEHS-PPV :PCBM parce que le maximum d'absorption de DMO-DOO-PPV se trouve à cette longueur d'onde (figure 5.5).

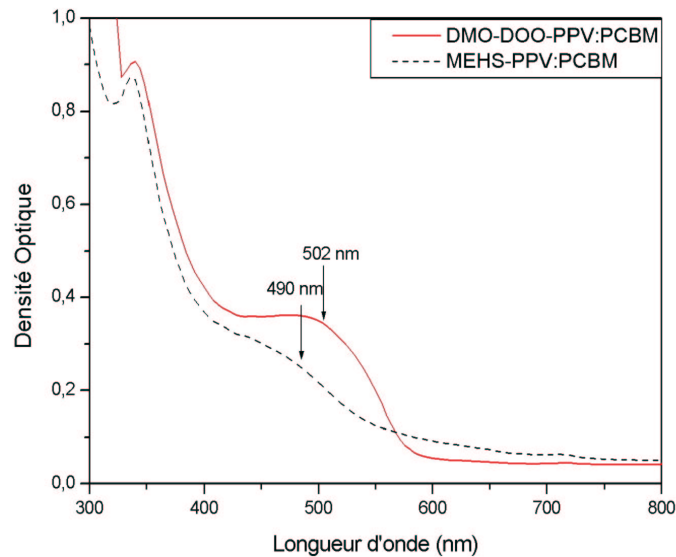


FIG. 5.5 – Spectres d'absorption des films de MEHS-PPV :PCBM et de DMO-DOO-PPV :PCBM déposés sur une plaque de verre.

La morphologie de la surface des films composites MEHS-PPV :PCBM et DMO-DOO-PPV :PCBM a été caractérisée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). La figure 5.6 présente la comparaison des images AFM obtenues avec celle du film composite MEH-PPV :PCBM.

La surface du film de MEHS-PPV :PCBM présente une structure semblable à celle de MEH-PPV :PCBM. Les taches noires sont associées à des trous avec une profondeur de 1,5 nm dans la structure du film. Ceci est en général une caractéristique des films déposés à la tournette à partir de solvants volatils. Dans notre cas, le solvant utilisé est le chloroforme.

La structure du film en DMO-DOO-PPV :PCBM présente des agrégats avec une rugosité 6 à 9 fois supérieure à celle des deux autres structures. La rugosité des films en DMO-DOO-PPV :PCBM, MEHS-PPV :PCBM et MEH-PPV :PCBM est respectivement 15 nm, 1,7 nm et 2,4 nm. Cette différence dans la morphologie des films influe vraisemblablement sur la séparation et le transport des charges dans les polymères.

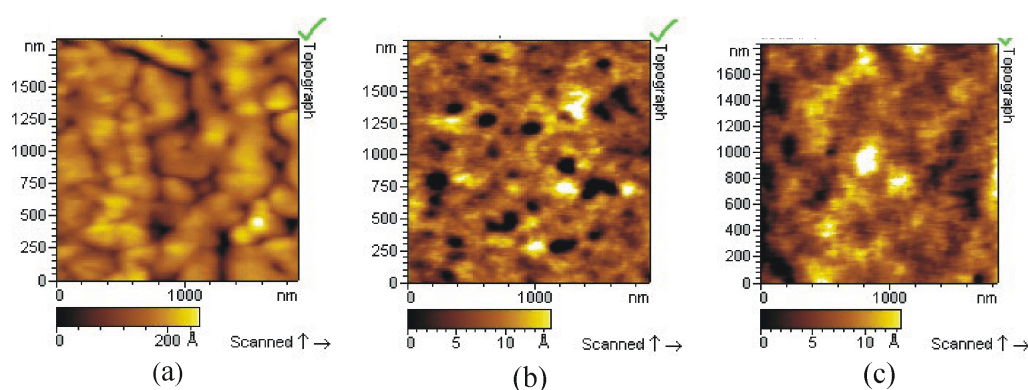


FIG. 5.6 – Images AFM des films composites DMO-DOO-PPV :PCBM (a), MEHS-PPV :PCBM (b) et MEH-PPV :PCBM (c). Dimension : $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$.

En raison des problèmes liés à la dissolution des polymères (MEHS-PPV et du DMO-DOO-PPV), les résultats obtenus ne sont pas reproductibles. En effet, nous n'avons pas pu obtenir des films acceptables à la tournette pour l'élaboration de nouvelles cellules. Dans le cas du MEHS-PPV, une dégradation de la solubilité avec le temps est probablement due à une réticulation du polymère.

5.2 Evaluation de nouveaux dérivés de fullerène

5.2.1 Dérivés avec une forte affinité électronique

Le PCBM est le dérivé de fullerène avec lequel nous obtenons les meilleures performances dans les cellules photovoltaïques en réseau interpénétré avec un polymère.

Depuis quelques années, plusieurs tentatives ont été accomplies afin de remplacer ce matériau par d'autres accepteurs, ayant une meilleure solubilité [Zho03] ou bien une plus grande affinité électronique [Bra01a] avec une efficacité au moins égale.

Dans cette partie de chapitre, nous étudions les caractéristiques électriques des cellules photovoltaïques à base de deux composites. Le MEH-PPV est le donneur et deux nouveaux dérivés de fullerène synthétisés par le groupe de J. Cousseau [All03, Cho04] jouent successivement le rôle de l'accepteur.

La structure chimique de ces deux matériaux notés $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ et $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ est présentée sur la figure 5.7.

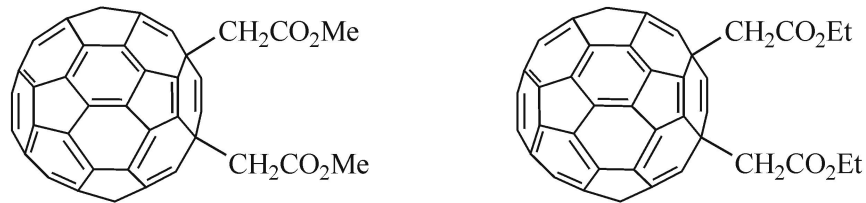


FIG. 5.7 – Structure chimique de $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ (à gauche) et de $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ (à droite).

Pour la suite, afin de simplifier les notations nous appellerons les cellules ou les films élaborés avec les accepteurs $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ et $1,4\text{-C}_{60}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$, cellules $\text{C}_{60}\text{-R-Me}$ et $\text{C}_{60}\text{-R-Et}$.

Nous avons préparé deux solutions de composites MEH-PPV : $\text{C}_{60}\text{-R-Me}$ et MEH-PPV : $\text{C}_{60}\text{-R-Et}$ dans l'ortho-dichlorobenzène. La proportion donneur : accepteur en masse est égale à 1 :2. La concentration de MEH-PPV est de l'ordre de 7 mg/ml.

Les couches actives sont déposées à la tournette avec une vitesse de rotation de 2000 tours/min.

Deux séries de cellules à base des deux composites ont été réalisées selon la structure suivante :

ITO/PEDOT :PSS (30 nm)/couche active/LiF (0,8 nm)/Al

Les caractéristiques I-V des structures C60-R-Me et C60-R-Et sont représentées respectivement sur les figures 5.8 et 5.9 dans l'obscurité et sous un éclairement de 100 mW/cm².

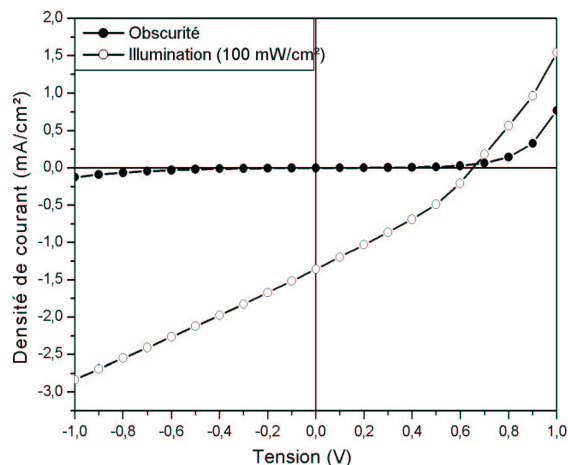


FIG. 5.8 – Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :C₆₀-R-Me/LiF/Al dans l'

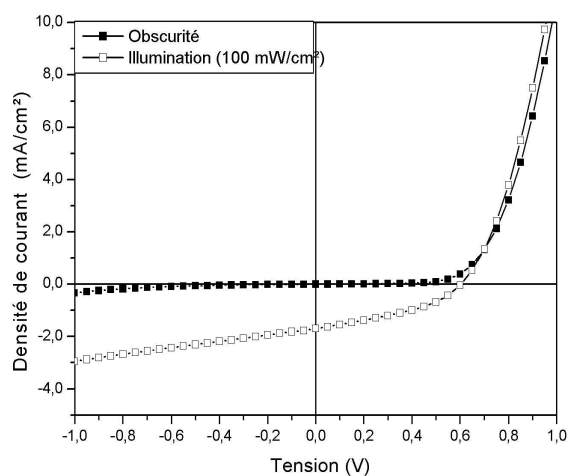


FIG. 5.9 – Caractéristique I-V de la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :C₆₀-R-Et/LiF/Al dans l'obscurité et sous éclairement de type AM 1,5.

Les paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques I-V ci-dessus comparés à ceux obtenus avec une structure identique en MEH-PPV :PCBM pour une proportion donneur :accepteur égale (1 :2) sont présentés dans le tableau 5.3.

Cellule à base de	Proportion	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
MEH-PPV :PCBM	1 :2 (1 :5)	0,83 (0,87)	2,9 (8,4)	0,3 (0,4)	0,7 (2,9)
MEH-PPV :C ₆₀ -R-Me	1 :2	0,65	1,3	0,3	0,3
MEH-PPV :C ₆₀ -R-Et	1 :2	0,60	1,7	0,4	0,4

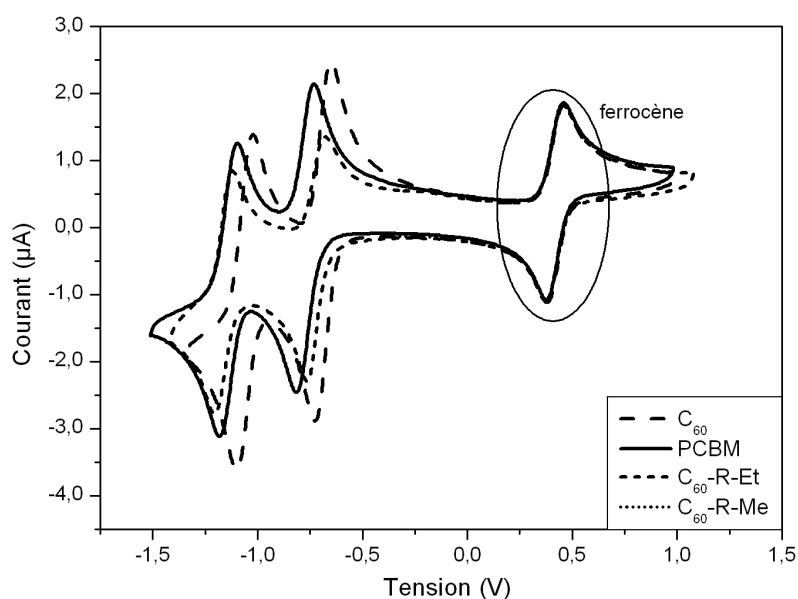
TAB. 5.3 – Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEH-PPV et différents accepteurs.

Les valeurs de densité de courant de court-circuit des cellules en C₆₀-R-Me et C₆₀-R-Et sont comparables. Néanmoins, elles sont inférieures d'un facteur de 2 à celle des cellules en PCBM pour une proportion donneur/accepteur égale. Ceci est attribué à une bonne percolation du PCBM avec le donneur. En raison de la faible solubilité des C₆₀-R-Me et C₆₀-R-Et, une plus grande proportion de donneur/accepteur (1/5) n'a pas pu être atteinte.

Les résistances série/shunt des cellules avec PCBM, C₆₀-R-Me et C₆₀-R-Et sont respectivement 151,7 Ω /349,6 Ω ; 173 Ω /617,3 Ω et 22,41 Ω /649,35 Ω . La résistance shunt est faible pour les trois composants. Bien que les résistances soient meilleures pour la cellule en C₆₀-R-Et, c'est la cellule en PCBM qui présente des valeurs supérieures de courant de court-circuit et de tension de circuit ouvert. Ceci peut être attribué à la différence dans la morphologie des composites qui favorise plus au moins le transport de charges.

La courbe de voltampérométrie cyclique réalisée par S. Chopin [Cho04] des différents dérivés de fullerène dans une solution en milieu ortho-dichlorobenzène est représentée sur la figure 5.10. La vitesse de cycle en tension est de 100 mV/s. Le potentiel redox à 0,57 V correspond à celui de ferrocène/ferrocénium qui sert de référence. Les valeurs du premier potentiel de réduction des quatre fullerènes sont regroupées dans le tableau 5.4.

Les valeurs du premier potentiel de réduction de C₆₀-R-Et et C₆₀-R-Me sont quasiment égales et légèrement supérieures (en valeur absolue) à celle de C₆₀. L'ensemble présente une meilleure affinité électronique que le PCBM. Cette différence est probablement à l'origine de celle observée dans les tensions de circuit ouvert des cellules élaborées avec


 FIG. 5.10 – Voltampérogrammes cycliques de C_{60} , PCBM, C_{60} -R-Et et C_{60} -R-Me.

Fullerène	C_{60}	PCBM	C_{60} -R-Et	C_{60} -R-Me
Potentiel de réduction (V)	-1,11	-1,19	-1,14	-1,13

 TAB. 5.4 – Valeurs du premier potentiel de réduction de C_{60} , PCBM, C_{60} -R-Et et C_{60} -R-Me.

les différents dérivés de fullerène. Nous savons que la tension de circuit ouvert est limitée par la différence entre le potentiel d'oxydation du donneur et le potentiel de réduction de l'accepteur. Le potentiel d'oxydation du donneur est estimé à 0,54 V (voir chapitre IV). Par conséquent, les limites de tension de circuit ouvert des composants en PCBM, C_{60} -R-Me et C_{60} -R-Et, calculées suivant la loi $V_{oc} = E_{red}(\text{Accepteur}) - E_{ox}(\text{Donneur})$ (équation 2.13), sont respectivement 0,65 V, 0,59 V et 0,6 V. Les valeurs de V_{oc} mesurées (voir tableau 5.3) sont supérieures ou égales à ces limites ; par conséquent, la limite supérieure de V_{oc} n'obéit pas strictement à cette loi.

Les spectres d'action et les densités optiques des cellules en MEH-PPV :C₆₀-R-Me et MEH-PPV :C₆₀-R-Et sont représentés sur les figures 5.11 et 5.12 respectivement.

Nous constatons nettement la contribution de l'accepteur dans la photogénération des charges par l'apparition d'un pic à 360 nm. Le rendement quantique externe des cellules C₆₀-R-Me et C₆₀-R-Et à 490 nm est de l'ordre de 8 % et 13 % respectivement.

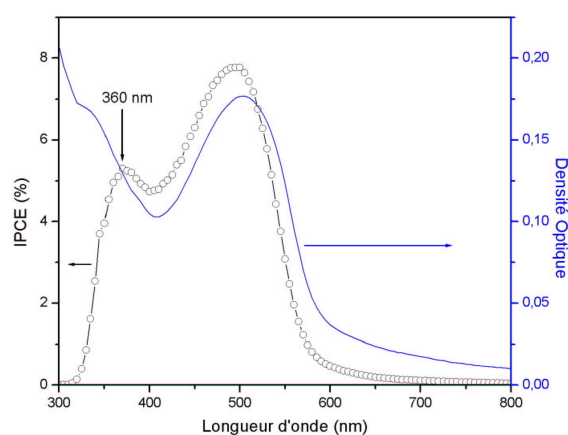


FIG. 5.11 – Spectres d'action et d'absorption de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :C₆₀-R-Me/LiF/Al.

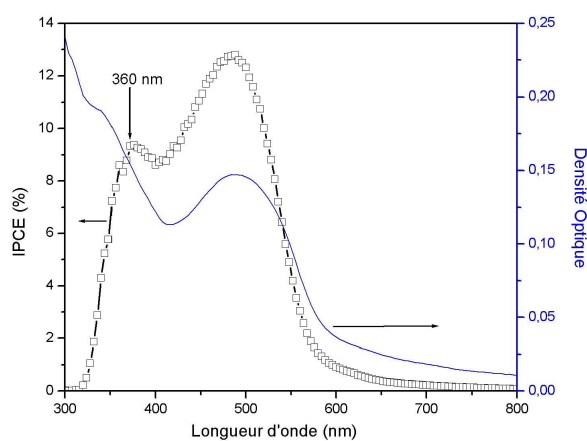


FIG. 5.12 – Spectres d'action et d'absorption de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :C₆₀-R-Et/LiF/Al.

5.2.2 Nouvelle synthèse de PCBM

La difficulté dans la synthèse de PCBM émane principalement de la purification du C_{60} . Une chaîne alkyle est ensuite accrochée sur le C_{60} pour améliorer la solubilité.

Dans l'objectif de réduire le coût et la difficulté de synthèse du PCBM, le groupe du Pr. P. Hudhomme a synthétisé un PCBM à partir de l'extrait de suie.

L'extrait de suie est composé d'un mélange de C_{60} et de C_{70} . L'extraction et la purification de ces deux fullerènes sont vraisemblablement des étapes difficiles par rapport à la purification de l'extrait de suie. Pour notre étude, trois molécules de PCBM ont été synthétisées par L. Perrin :

- à partir de C_{60} pur ;
- à partir de C_{70} pur ;
- à partir du mélange C_{60} - C_{70} (extrait de suie).

Ces trois molécules seront notées par la suite $PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$, $PC_{60-70}BM$ respectivement. La structure chimique du $PC_{70}BM$ est représentée sur la figure 5.13.

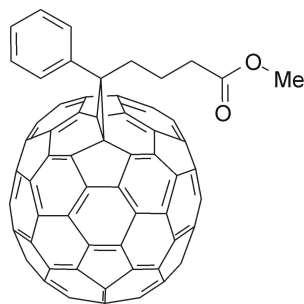


FIG. 5.13 – Structure chimique de $PC_{70}BM$.

La figure 5.14 représente les spectres d'absorption des trois composites. Le pic d'absorption à 490 nm associé au pic d'absorption de MEH-PPV est bien présent dans les trois spectres. Le pic d'absorption à 340 nm dans les spectres de composites MEH-PPV : $PC_{60}BM$ et MEH-PPV : $PC_{60-70}BM$ est associé à l'absorption de $PC_{60}BM$. Dans le

spectre de MEH-PPV :PC₇₀BM, le pic d'absorption à 370 nm correspond au PC₇₀BM. Cependant, il n'apparaît pas dans le spectre du mélange MEH-PPV :PC₆₀₋₇₀BM. En effet, la proportion du PC₇₀BM dans le mélange PC₆₀₋₇₀BM est très faible.

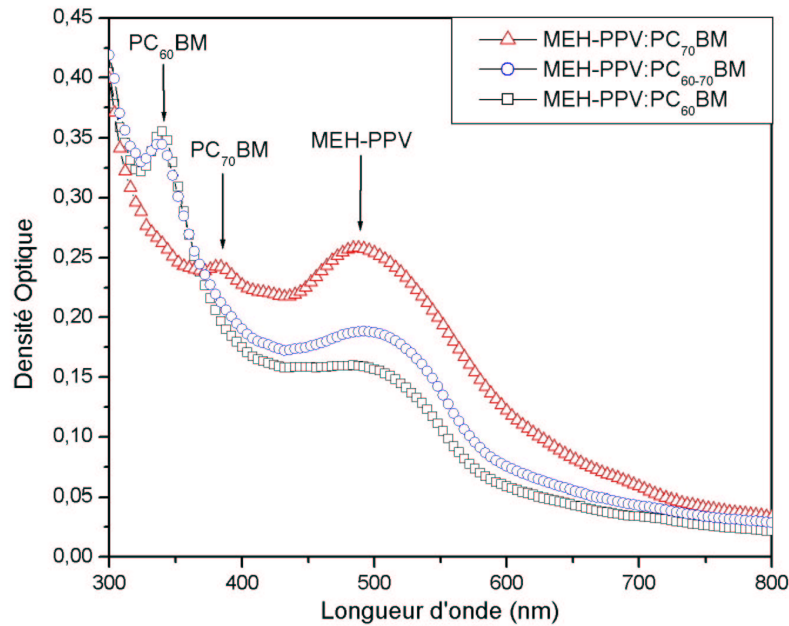


FIG. 5.14 – Spectres d'absorption des films de composites MEH-PPV :PC₆₀BM, MEH-PPV :PC₇₀BM et MEH-PPV :PC₆₀₋₇₀BM.

Des cellules photovoltaïques avec les différents composites ont été réalisées avec une structure similaire à celles élaborées dans les parties précédentes. Les films composites ont été déposés à la tournette avec une vitesse de rotation de 2000 tours/ min. Les solutions de composites ont été préparées dans l'ortho-dichlorobenzène avec une proportion donneur :accepteur en masse égale à 1 :4.

Les caractéristiques I-V sous un éclairage de 100 mW/cm² de ces différentes cellules sont présentées sur la figure 5.15 et les paramètres photovoltaïques extraits des courbes dans le tableau 5.5.

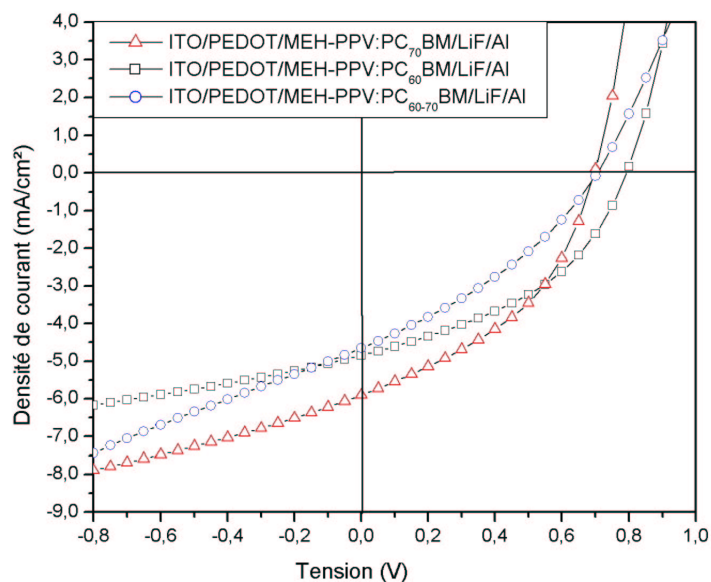


FIG. 5.15 – Caractéristiques I-V sous un éclairage de 100 mW/cm^2 des structures ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF avec le PCBM synthétisé à partir d'un C_{60} pur, d'un C_{70} pur et de l'extrait de suie purifiée.

Composite	MEH-PPV :PC ₆₀ BM	MEH-PPV :PC ₇₀ BM	MEH-PPV :PC ₆₀₋₇₀ BM
J_{sc} (mA/cm ²)	4,8	6,2	4,4
V_{oc} (V)	0,78	0,69	0,68
FF	0,42	0,38	0,35
η (%)	1,6	1,6	1,1
R_s (Ω), 0,95 V	31,7	11,7	36,3
R_{sh} (k Ω), 0 V	0,35	0,20	0,55

TAB. 5.5 – Paramètres photovoltaïques des cellules à base de composites MEH-PPV : PCBM.

Les valeurs de densité de courant de court-circuit pour les cellules PC₆₀BM et PC₆₀₋₇₀BM sont comparables et inférieures à celle de la cellule avec PC₇₀BM. Cette différence provient probablement d'une meilleure absorption du film MEH-PPV :PC₇₀BM et à la participation du PC₇₀BM dans la photogénération (spectre d'action plus large dans la figure 5.16).

En revanche, la tension de circuit ouvert est comparable pour les cellules PC₇₀BM et PC₆₀₋₇₀BM et inférieure à celle de la cellule PC₆₀BM.

Cette différence peut être attribuée à la différence des potentiels de réduction des PC₇₀BM et PC₆₀BM.

En effet, comme nous l'avons aussi montré avec les dérivés de fullerène C₆₀-R-Me et C₆₀-R-Et dans la partie précédente, la valeur de la tension de circuit ouvert dépend du potentiel de réduction de l'accepteur [Bra01a].

Les spectres d'action des cellules étudiées sont présentés sur la figure 5.16. Le spectre d'action de la cellule élaborée avec le PC₇₀BM est relativement supérieur et large. Le pic apparaissant à 370 nm dans le spectre d'action de la cellule en PC₆₀BM peut être dû à un défaut de pureté.

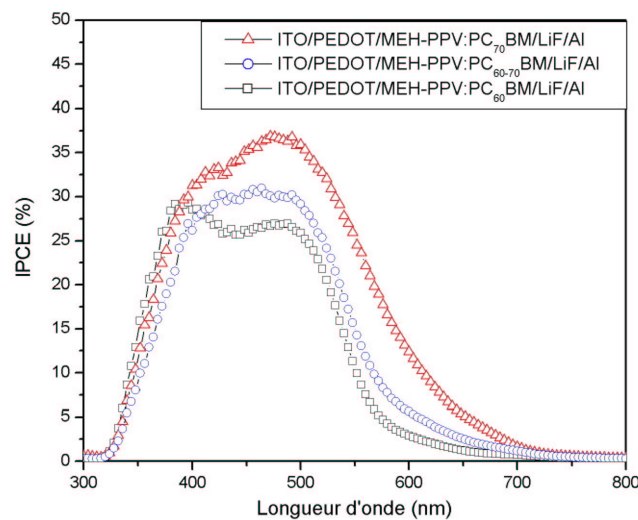


FIG. 5.16 – Spectres d'action de la cellule ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al avec le PCBM synthétisé à partir d'un C₆₀ pur, d'un C₇₀ pur et d'un mélange des deux.

5.3 Stabilité d'une structure inversée en MEH-PPV : PCBM

La stabilité des cellules photovoltaïques est aussi un point essentiel à améliorer dans les cellules photovoltaïques. En effet, une stabilité minimale de 25000 heures à l'air ambiant et sous éclairage est requise pour la commercialisation des cellules photovoltaïques. De nos jours, peu d'études ont été menées sur la stabilité des cellules photovoltaïques organiques.

Quelques méthodes ont été développées pour protéger le polymère de l'air et de l'humidité dans les diodes électroluminescentes et dans les cellules photovoltaïques [Bra01c]. Plus récemment, la stabilité de la structure ITO/PEDOT/MDMO-PPV :PCBM/Ca/Ag a été étudiée [Sch04]. En protégeant l'électrode supérieure avec une plaque de verre, les performances de la cellule sont réduites de 20 % au bout de 1000 heures d'exposition à l'éclairage à une température de 85 °C.

La dégradation des cellules photovoltaïques organiques peut avoir plusieurs origines [Nun02] :

- photochimique [Neu00] : qui peut être une propriété intrinsèque des molécules ou une propriété extrinsèque, tel est le cas de la photo-oxydation sous oxygène ;
- électrochimique : les impuretés ioniques ou l'eau peuvent favoriser les réactions d'oxydo-réduction à l'interface avec les électrodes [Yah00] ;
- structurale : les matériaux avec une faible température de transition vitreuse peuvent se réorganiser, recristalliser ou diffuser les uns dans les autres à cause des recuits à répétition dans les conditions ambiantes [Kro02] ;
- les électrodes peuvent réagir avec les matériaux, tel est le cas de la diffusion de l'ITO dans les polymères [Gau96].

Dans le but d'améliorer la stabilité des cellules organiques à l'air ambiant, nous avons

développé une nouvelle structure en substituant principalement l'électrode d'aluminium par l'électrode d'or qui possède un travail de sortie plus élevé (5,1 eV). Cette nouvelle structure est appelée structure inversée car les électrons seront collectés par l'ITO, qui joue à présent le rôle de la cathode, et les trous seront collectés par l'électrode d'or parce qu'elle a un travail de sortie plus élevé.

Nous avons réalisé des cellules photovoltaïques dont la couche active est formée par le réseau interpénétré MEH-PPV :PCBM. La proportion en masse est égale à 1 :3. La structure de ces cellules est :

ITO/perylène diimide(ou BCP)/ MEH-PPV :PCBM/CuPc/Au.

Les structures chimiques des couches interfaciales sont représentées sur la figure 5.17. Elles sont insérées entre la couche active et les électrodes afin d'ajuster les potentiels (figure 5.18). Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO de perylène, BCP et CuPc sont prises de la littérature [Geb03, Peu01].

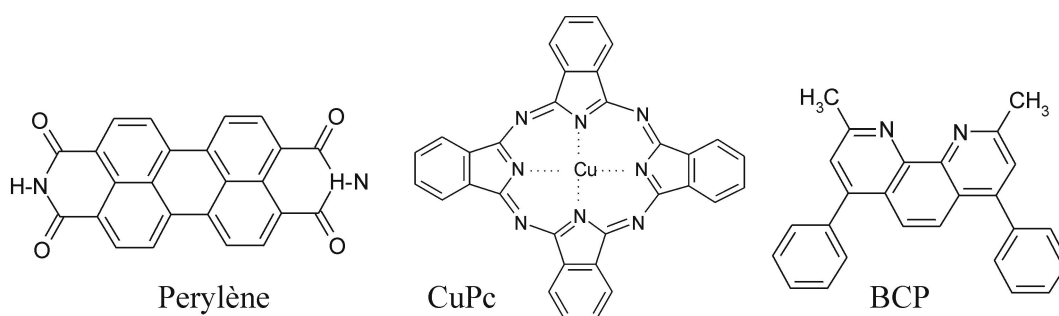


FIG. 5.17 – Structures chimiques de perylène diimide, CuPc et de BCP.

Le perylène diimide (ou BCP) et la CuPc sont déposés par évaporation (10^{-6} bar) sur l'ITO et sur le film composite respectivement avec une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

Une couche d'or de 65 nm d'épaisseur est déposée sur la CuPc par évaporation avec une faible vitesse de l'ordre de 0,01 nm/s.

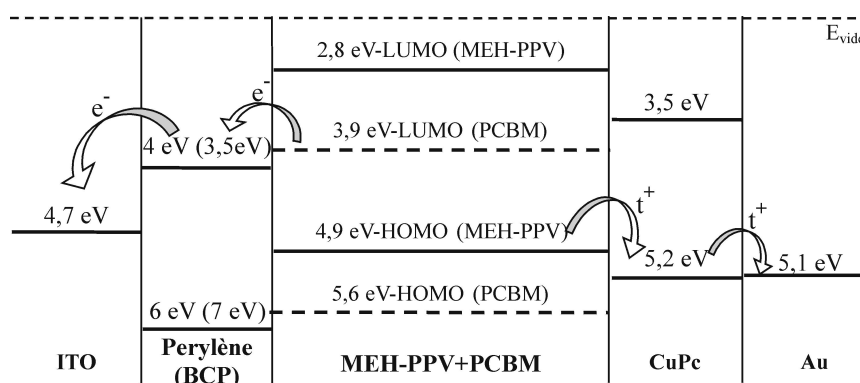


FIG. 5.18 – Diagramme énergétique de la structure : ITO/pérylène diimide(ou BCP)/MEH-PPV :PCBM/CuPc/Au.

La figure 5.19 représente l'évolution des caractéristiques I-V de la structure inversée dans l'obscurité et sous un éclairage de $74,5 \text{ mW/cm}^2$ pendant 12 jours. Le changement de signe de densité de courant de court circuit est attribué précisément au changement des positions relatives des électrodes (ITO et or), en conservant la même polarisation que pour la structure avec les électrodes d'ITO et d'aluminium, c'est-à-dire que l'électrode d'ITO est polarisée positivement.

Les paramètres photovoltaïques J_{sc} , V_{oc} , FF, au premier jour, sont respectivement $1,37 \text{ mA/cm}^2$, $0,32 \text{ V}$ et $0,26$. Le rendement de conversion ainsi obtenu est égal à $0,14 \%$. Ce rendement de conversion est réduit seulement de 27% au bout de 12 jours. Dans le cas de la cellule avec la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al, le rendement de conversion de $1,3 \%$ (voir chapitre précédent) sous un éclairage de 100 mW/cm^2 est réduit de 91% après 24 heures à l'air ambiant.

Nous avons substitué la couche de pérylène par une couche de BCP. Nous avons approximativement obtenu les mêmes performances et la même stabilité à l'air ambiant. L'évolution de la caractéristique I-V de la structure inversée en substituant la couche de pérylène par une couche de BCP est représentée sur la figure 5.20.

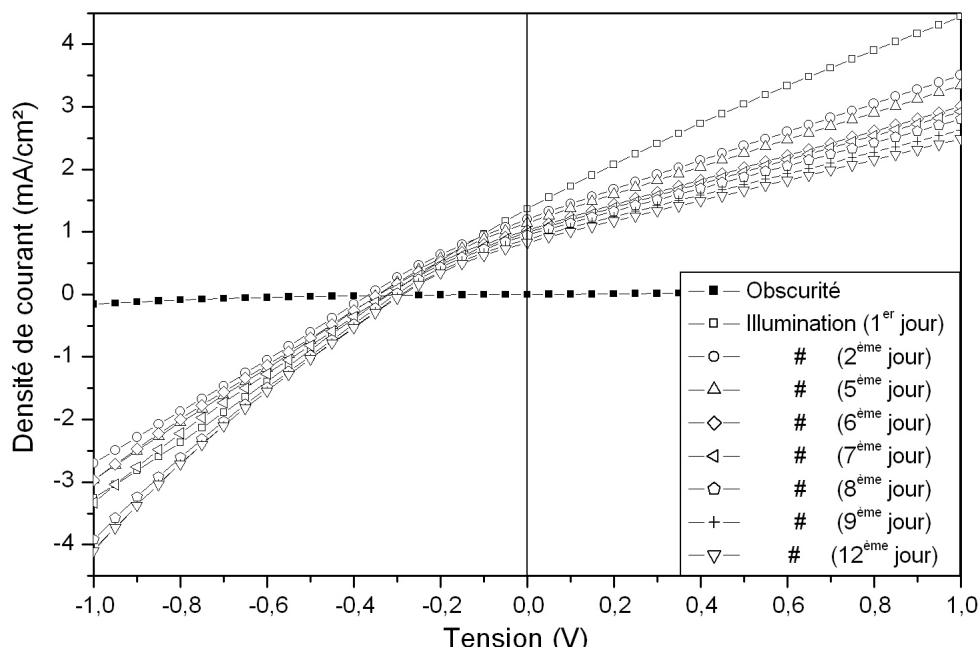


FIG. 5.19 – Evolution de la caractéristique I-V de la structure ITO/pérylène diimide/MEH-PPV:PCBM/CuPc/Au sous un éclairage de 74,5 mW/m² pendant 11 jours.

La formation d'une couche isolante d'oxyde à l'interface avec l'aluminium est vraisemblablement à l'origine de la dégradation significative des performances des structures avec l'électrode d'aluminium. L'or est plus stable à l'oxygène que l'aluminium. C'est ce qui explique l'amélioration de la stabilité des cellules avec l'électrode d'or.

La couche de CuPc entre la couche composite et l'électrode d'or permet d'éviter la diffusion de l'or dans le film composite pendant le dépôt de l'électrode d'or.

La couche de pérylène (ou de BCP) insérée entre l'électrode d'ITO et le film composite permet d'ajuster le travail de sortie de l'ITO pour jouer le rôle de la cathode. En outre, la diffusion de l'ITO dans le film composite [Gau96] peut être évitée.

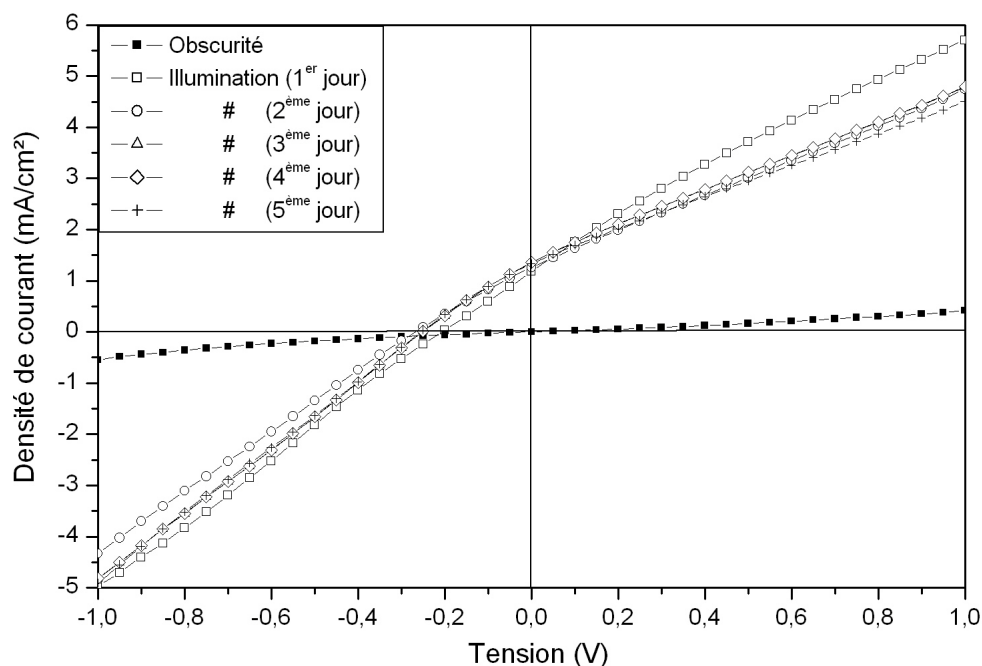


FIG. 5.20 – Evolution de la caractéristique I-V de la structure ITO/BCP/ MEH-PPV :PCBM /CuPc/Au sous un éclairage de $74,5 \text{ mW/m}^2$ pendant 5 jours.

5.4 Conclusion

A partir de la structure établie dans le chapitre précédent qui consiste en l'insertion de couches interfaciales : 30 nm de PEDOT entre la couche active et l'ITO et 0,8 nm de LiF entre l'aluminium et la couche active, nous avons évalué de nouveaux dérivés du PPV (MEHS-PPV et DMO-DOO-PPV) en les associant avec le PCBM et de nouveaux fullerènes associés au MEH-PPV.

MEHS-PPV et DMO-DOO-PPV présentent une morphologie différente et des performances comparables. Cependant, à cause de leur solubilité réduite, des études complémentaires n'ont pas pu être menées.

Des nouveaux fullerènes ont été synthétisés pour renforcer le caractère accepteur d'une

part et pour réduire le coût de la synthèse d'une autre part. En effet, la purification de l'extrait de suie, composé d'un mélange de C_{60} et C_{70} , ne nécessite pas de grands moyens.

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec les cellules où le composite est formé de MEH-PPV et des fullerènes avec une plus grande affinité électronique que le PCBM sont inférieurs à ceux obtenus avec le MEH-PPV :PCBM. Cette différence est principalement due à une nano-morphologie inadéquate des nouveaux composites. Par ailleurs, cette étude révèle la non-validité de la loi qui stipule la limitation de la tension de circuit ouvert par la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction du donneur et de l'accepteur respectivement.

Le $PC_{60-70}M$ synthétisé à partir de l'extrait de suie, dont le coût est significativement réduit, exhibe un fort caractère photovoltaïque et pourrait se substituer au $PC_{60}BM$.

Dans la dernière partie du chapitre, nous avons présenté une nouvelle structure permettant d'améliorer significativement la stabilité des cellules photovoltaïques organiques à l'air ambiant.

En effet, le rendement de conversion obtenu avec la structure ITO/PEDOT/MEH-PPV :PCBM/LiF/Al présentée dans le chapitre précédent est réduit de 91 % au bout de 24 heures. En substituant principalement l'aluminium par l'or, le rendement de conversion est réduit seulement de 27 % après 12 jours. Cette amélioration est essentiellement attribuée à la stabilité de l'électrode d'or à l'oxygène. La structure ayant l'aluminium comme électrode supérieure favorise la formation d'oxyde à l'interface avec le polymère.

Conclusion

Ce travail porte sur la réalisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques en configuration réseau interpénétré.

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié deux matériaux, l'un donneur d'électrons (MEH-PPV) et l'autre accepteur d'électrons (PCBM) en configuration de Schottky d'une part, ensuite dans une configuration de réseau interpénétré en les associant dans une couche composite entre deux électrodes (ITO et aluminium). L'analyse des caractéristiques I-V des matériaux dans la structure de Schottky nous a permis de déterminer les régimes de conduction dans les deux matériaux. Pour des tensions inférieures à 0,46 V pour le MEH-PPV et à 0,24 V pour le PCBM, le régime ohmique est prédominant. Pour des tensions supérieures, ce sont les régimes SCLC et TCLC qui dominent respectivement dans le MEH-PPV et le PCBM. La mobilité des trous dans le MEH-PPV est estimée à $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ et l'énergie caractéristique des pièges dans le PCBM à 0,05 eV.

La configuration du réseau interpénétré permet une meilleure efficacité de la dissociation des excitons en raison de l'accroissement des interfaces entre le donneur et l'accepteur.

L'optimisation des différents paramètres de cette structure tels que la proportion et la percolation entre le donneur et l'accepteur, le choix du solvant, les interfaces et les conditions de préparation du dispositif, nous a permis d'améliorer significativement le rendement de conversion des cellules à base du composite MEH-PPV :PCBM en passant

CONCLUSION

de moins de 0,3 % à 2,9 %.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence certains paramètres physiques critiques des cellules : pièges, mobilité, dissociation d'excitons, recombinaisons.

La deuxième partie de notre travail est consacrée à l'évaluation de nouveaux dérivés du PPV (MEHS-PPV et DMO-DOO-PPV) en les associant avec le PCBM et de nouveaux fullerène associés au MEH-PPV. MEHS-PPV et DMO-DOO-PPV présentent une morphologie différente et des performances comparables. Cependant, en raison de leur solubilité réduite, des études complémentaires n'ont pas pu être menées. Des nouveaux fullerènes ont été synthétisés pour renforcer le caractère accepteur d'une part et pour réduire le coût de la synthèse d'une autre part. En effet, la purification de l'extrait de suie, composé d'un mélange de C_{60} et de C_{70} , ne nécessite pas de grands moyens. Les paramètres photovoltaïques obtenus avec les cellules où le composite est formé de MEH-PPV et des fullerènes avec une plus grande affinité électronique que le PCBM sont inférieurs à ceux obtenus avec le MEH-PPV :PCBM. Cette différence est principalement due à la nano-morphologie inadéquate des nouveaux composites.

La troisième et dernière partie de notre travail est consacrée au développement d'une nouvelle structure de cellules photovoltaïques à base de MEH-PPV :PCBM stables à l'air ambiant. Le rendement de conversion des cellules réalisées dans les parties précédentes est réduit de 91 % au bout de 24 heures à l'air ambiant. En substituant principalement l'aluminium par l'or, le rendement de conversion est réduit seulement de 27 % au bout de 12 jours. Cette amélioration est essentiellement attribuée à la stabilité de l'électrode d'or à l'oxygène. La structure ayant l'aluminium comme électrode supérieure favorise la formation d'oxyde à l'interface avec le polymère.

En résumé, dans la perspective d'une meilleure efficacité des cellules photovoltaïques en réseau interpénétré, certains critères doivent être établis :

- contribution de l'accepteur dans le processus de photogénération de charges ;

- élargissement du spectre d'absorption des matériaux (donneur et/ou accepteur) pour couvrir le spectre solaire ;
- établissement d'une bonne percolation (démixion) entre le donneur et l'accepteur en déterminant par exemple la proportion adéquate entre les deux entités pour une meilleure efficacité de dissociation de charges ;
- contrôle de la morphologie du composite par le choix du solvant et les conditions de préparation pour améliorer les propriétés de transport ;
- purification des matériaux pour minimiser les défauts qui contrôlent la recombinaison bimoléculaire et qui influent ainsi sur les propriétés de transport ;
- utilisation de matériaux présentant un ordre cristallin et/ou ayant un large recouvrement orbital pour augmenter la mobilité des charges et éviter ainsi l'effet d'encombrement dans la couche active ;
- utilisation de matériaux qui ne présentent pas de caractère photoconducteur, principal paramètre d'abaissement de facteur de forme dans les cellules en réseau interpénétré ;
- amélioration des contacts avec les électrodes en ajustant les potentiels aux interfaces en insérant un film de matériau approprié ou en insérant une couche mince de matériau avec un moment dipolaire élevé ;
- la clef semble être liée au contrôle de la nanostructure du réseau interpénétré.

Bibliographie

- [Aer02] T. Aernouts, W. Geens, J. Poortmans, P. Heremans, S. Borghs and R. Mertens, *Thin Solid Films*, 403-404, 297 (2002).
- [Ale04] S. Alem, R. de Bettignies, J.-M. Nunzi, and M. Cariou, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2178 (2004).
- [All03] E. Allard, J. Delaunay, and J.Cousseau, *Org. Lett.* 5, 2239 (2003); E. Allard, F. Cheng, S. Chopin, J. Delaunay, D. Rondeau and J.Cousseau, *New J. Chem.*, 27, 188 (2003).
- [Ant94] H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Stolka, *Synth. Met.*, 62, 265 (1994).
- [Bra02a] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, T. Fromherz, *Thin Solid Films*, 403- 404, 368 (2002).
- [Bra02b] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, Christoph Winder, N. S. Sariciftci and P. Denk, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 1288 (2002).
- [Bra01a] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 374 (2001).
- [Bra01b] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De-Silvestris, S. Luzatti, J.C. Hummelen, S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.*, 340, 232 (2001).

- [Bra01c] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001).
- [Bra99] C. J. Brabec, F. Padinger, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.*, 85, 6866 (1999).
- [Bre83] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6555 (1983).
- [Bro04] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Thin Solid Films*, 451-452, 81 (2004).
- [Bro99] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1679 (1999).
- [Bur90] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539 (1990).
- [Cab03a] J. Cabanillas-Gonzalez, J. Nelson, D. D. C. Bradley, M. Ariu, D. G. Lidzey and S. Yeates, *Synth. Met.*, 137, 1471 (2003).
- [Cab03b] J. Cabanillas-Gonzalez, S. Yeates, D. D. C. Bradley, *Synth. Met.*, 139, 637 (2003).
- [Cer97] R. Cervini, X.-C. Li, W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synth. Met.*, 84, 359 (1997).
- [Cha54] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
- [Chi03a] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, J. C. Hummelen, *Synth. Met.*, 138, 299 (2003).
- [Chi03b] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, *J. Appl. Phys.*, 93, 3376 (2003).
- [Cho04] Chimie du dianion C60²⁻ : accès à de nouveaux dérivés fonctionnels du fullerène C60. Application à la synthèse de dyades et triades, et études de leurs propriétés, thèse à l université d Angers (France) 2004.

- [Dit99] J. J. Dittmer, K. Petritsch, E. A. Marseglia, R. H. Friend, H. Rost and A. B. Holmes, *Synth. Met.*, 102, 879 (1999).
- [Dya01] Vladimir Dyakonov, *Physica E*, 14, 53 (2002).
- [Fan78] F. R. Fan, L. R. Faulkner, *J. Chem. Phys.*, 69, 3341 (1978).
- [Gao97] J. Gao, F. Hide and H. Wang, *Synth. Met.*, 84, 979 (1997).
- [Gau96] E. Gautier, A. Lorin, J.M. Nunzi, A. Schalchli, J.J. Benattar, D. Vital, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1071 (1996).
- [Geb04] D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, K. Leo, *Thin Solid Films*, 451-452, 29 (2004).
- [Geb03] D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Solar Energy Materials & Solar Cell*, 79, 81 (2003).
- [Gho78] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 49, 5982 (1978).
- [Gho74] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, *J. Appl. Phys.*, 45, 230 (1974).
- [Gle86] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 139, 221 (1986).
- [Gle84a] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 111, 93 (1984).
- [Gle84b] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, 122, 9 (1984).
- [Goe03] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Chock, *Mater. Sci. Eng.*, R 40, 1 (2003).
- [Gra98] M. Grandström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, 395, 256 (1998).
- [Gre03] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt., Res. Appl.*, 11, 347 (2003).

- [Hal96] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3120 (1996).
- [Har84] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 10 (1984).
- [Hee02] A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 125, 23 (2002).
- [Hör01] H.-H. Hörhold, H. Tillmann, C. Bader, R. Stockmann, J. Nowotny, E. Klemm, W. Holzer and A. Penzkofer, *Synth. Met.*, 119, 199 (2001).
- [Hor98] G. Horowitz, *Adv. Mat.*, 10, 365 (1998).
- [Hum95] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.*, 60, 532 (1995).
- [Jan98] S. Janiez, D. D. C. Bradley, M. Grell, G. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2453 (1998).
- [Kan01] H. S. Kang, K. H. Kim, M. S. Kim, K. T. Park, K.M. Kim, T. H. Lee, J. Joo, K. Kim, D. W. Lee and J. I. Jin, *Cur. Appl. Phys.*, 1, 443 (2001).
- [Kar93] S. Karg, W. Reiss, V. Dyaconov, M. Schwoerer, *Synth. Met.*, 54, 427 (1993).
- [Kat01] E. A. Katz, D. Faiman, S. M. Tuladhar, J. M. Kroon, M. M. Wienk, T. Fromherz, F. Padinger, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *J. Appl. Phys.*, 90, 5343 (2001).
- [Kim01] H. Kim, J. Y. Kim, K. W. Lee, Y. Park, Y. Jin and H. Suh, *Cur. Appl. Phys.*, 1, 139 (2001).
- [Kro02] J.M. Kroon, M.M. Wienk, W.J.H. Verhees, J.C. Hummelen, *Thin Solid Films*, 403-404, 223 (2002).
- [Kur04] V. P. Kurbatsky, V. V. Pogosov, *Vacuum*, 74, 185 (2004).
- [Lan97] G. Lanzari, S. Froloy, M. Nisoli, P. A. Lane, S. De-Silvestri, R. Tubino, F. Abbate, Z. V. Vardeny, *Synth. Met.*, 84, 517 (1997).

- [Lis00] E.J.W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A.D. Schluter, U. Scherf, K. Mullen and W. Graupner, *Chem. Phys. Lett.*, 325, 132 (2000).
- [Liu01] J. Liu, Y. Shi, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 420 (2001).
- [Lou81] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao, R. Ho, *J. Appl. Phys.*, 52, 5218 (1981).
- [Lou79] R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.*, 71, 1211 (1979).
- [Mar03] T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olielaege, D. Vanderzande, L. De Schepper and R. Andriessen, *Synth. Met.*, 138, 243 (2003).
- [Mei01] D. Meissner, J. Rostalski, *Synth. Met.*, 121, 1551 (2001).
- [Mey78] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, 49, 3993 (1978).
- [Mol03] A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer (2003).
- [Neu00] H. Neugebauer, C. Brabec, J. C. Hummelen and N. S. Sariciftci, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61, 35 (2000).
- [Nun02] J.-M. Nunzi, *C. R. Physique*, 3, 1 (2002).
- [Ono03] Mitsuyoshi Onoda, Kazuya Tada, *Cur. Appl. Phys.*, 3, 141 (2003).
- [Pad03] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mat.*, 13, 85 (2003).
- [Par96] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2699 (1996).
- [Pet00] K. Petritsch, *Organic Solar Cell : Architectures*, Thèse de l'université de Graz (Autriche) 2000.
- [Pet99] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, 86, 487 (1999).
- [Peu01] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 126 (2001).
- [Peu00] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2650 (2000).

- [Pra04] B. Pradhan, A. J. Pal, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81, 469 (2004).
- [Red98] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran and E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1565 (1998).
- [Rei03] F. T. Reisa, D. Mencaraglia, S. Oould Saad, I. Séguy, M. Oukachmih, P. Jolinat, P. Destruel, *Synth. Met.*, 138, 33 (2003).
- [Rie94] W. Reis, S. Karg, V. Diakonov, M. Meier, M. Schweorer, *J. Luminescence*, 60-61, 902 (1994).
- [Rom97] L. S. Roman, M. R. Andersson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Mat.*, 9, 1164 (1997).
- [Ros00a] J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 63, 37 (2000).
- [Ros00b] J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61, 87 (2000).
- [Rot96] L. J. Rothberg, M. Yan, S. Son, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, H. E. Katz, R. C. Haddon, F. Papadimitrakopoulos, *Synthetic Metals* 78, 231 (1996).
- [Sar93] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- [Sar92] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258, 1474 (1992).
- [Sch04] S. Schuller, P. Schilinsky, J. Hauch, C.J. Brabec, *Appl. Phys. A*, 79, 37 (2004).
- [Sch00] J. H. Schön, C. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, *Nature* 403, 6768, 408 (2000).
- [Sha01] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 841 (2001).
- [Sha95] G. D. Sharma, *Synth. Met.*, 74, 227 (1995).
- [Sic00] L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein and J.-M. Nunzi, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63, 49 (2000).

-
- [Smi93] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger and F. Wudl, *Phys. Rev. B*, 47, 13835 (1993).
- [Tan86] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183 (1986).
- [Tsu00] T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61, 1 (2000).
- [Van02] J. K. J. Van Duren, J. Loos, F. Morrissey, C. M. Leewis and al., *Adv. Funct. Mat.*, 12, 665 (2002).
- [Vid00] C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63, 69 (2000).
- [Vid99] C. Videlot, *Cellules photovoltaïques organiques : conception, fonctionnement, modélisation*, Thèse de l'université Paris XI Orsay (France), 1999.
- [Wes00] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61, 97 (2000).
- [Yam87] K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *J. Phys. Chem.*, 91, 3055 (1987).
- [Yan94] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 744 (1994).
- [Yah00] M. Yahiro, D. Zou, T. Tsutsui, *Synth. Met.*, 111-112, 245 (2000).
- [Yoa04] T. Yohannes, F. Zhang, M. Svensson, J. C. Hummelen, M.R. Andersson and O. Inganäs, *Thin Solid Films*, 449, 152 (2004).
- [Yu95a] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
- [Yu95b] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 78, 4510 (1995).
- [Zha03] F. L. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen and O. Inganäs, *Synth. Met.*, 137, 1401 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [Zho03] Q. Zhou, L. Zheng, D. Sun, X. Deng, G. Yu and Y . Gao, *Synth. Met.*, 135-136, 825 (2003).