



HAL
open science

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DÉRIVÉES DE NOUVEAUX SYSTÈMES CONJUGUÉS

Rémi de Bettignies

► **To cite this version:**

Rémi de Bettignies. CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DÉRIVÉES DE NOUVEAUX SYSTÈMES CONJUGUÉS. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université d'Angers, 2003. Français. NNT: . tel-00112847

HAL Id: tel-00112847

<https://theses.hal.science/tel-00112847>

Submitted on 9 Nov 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.

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES DÉRIVÉES DE NOUVEAUX SYSTÈMES CONJUGUÉS

Thèse de Doctorat
Spécialité : Physique

Ecole Doctorale d'Angers

Présentée et soutenue publiquement
le 23 Septembre 2003 à Angers

par **Rémi de BETTIGNIES**

Devant le jury ci-dessous :

Président : M. Denis FICHOU, *Directeur de Recherche CNRS, Université de Paris VI*

Rapporteurs : M. Pierre DESTRUDEL, *Professeur, Université de Toulouse*

M. André MOLITON, *Professeur, Université de Limoges*

Examineurs : M. Jean-Alex LAFFITTE, *Ingénieur de Recherche, TOTAL*

M. Jean-Michel NUNZI, *Professeur, Université d'Angers*

M. Jean RONCALI, *Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers*

Mme. Carole SENTEIN, *Chargé de Recherche, CEA-Saclay*

Directeur de Thèse : M. Jean-Michel NUNZI

Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques, ERT 15

Laboratoire POMA, UMR-CNRS 6136

Université d'Angers, bâtiment K

2, boulevard Lavoisier, 49045 Angers

Ce travail a été réalisé à l'Université d'Angers dans l'ERT n°15 "Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques", regroupement de chercheurs issus des laboratoires POMA et IMMO, dirigés respectivement par les Professeurs André Monteil et Alain Gorgues à qui j'adresse mes sincères remerciements pour leur accueil dans leur laboratoire.

Je remercie mon directeur de thèse, Jean-Michel Nunzi, Professeur et directeur de l'ERT n°15 de m'avoir accordé sa confiance pour l'installation du nouveau laboratoire et dans l'orientation de ma thèse.

Je remercie Jean Roncali, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir suivi de près mes travaux et donné un fil conducteur à l'ensemble.

Je remercie vivement Denis Fichou, Directeur de Recherche au CNRS, qui a bien voulu présider le jury de thèse ainsi que les Professeurs Pierre Destruel et André Moliton d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie, pour avoir pris part au jury, Jean-Alex Laffitte du groupe Total (soutien financier de ma thèse) et Carole Sentein du CEA-Saclay qui, trois ans après mon passage dans son groupe, a continué à me prodiguer ses conseils. Toujours au CEA, je remercie Lionnel Sicot, André Lorin et Céline Fiorini, pour m'avoir partagé leur expérience, par téléphone, lors de l'installation du laboratoire ERT.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire IMMO. Ces trois ans passés parmi les chimistes m'ont enrichi et ouvert l'esprit sur la synthèse organique. J'adresse mes remerciements les plus sincères aux chimistes du groupe Systèmes Conjugués Linéaires dirigé par Jean Roncali qui m'ont fourni leurs composés : Mathieu Turbiez, Yohann Nicolas et à Lara Perrin de l'IMMO. J'ai eu le plaisir d'établir au laboratoire IMMO de riches collaborations. Je remercie Magali Allain (la grande sirène et son Elisa) pour m'avoir initié à la diffraction RX sur film mince, et Eric Levillain, pour avoir partagé son bureau et épaulé tout au long de ma thèse. Pour m'avoir aidé dans toutes les démarches administratives relatives aux marchés publics, aux commandes de matériels et aux comptes de l'ERT, je remercie, au POMA, Blandine Grellier et Isabelle Berthaud, et à l'IMMO le regretté Jean-Louis Mâlin.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à Philippe Blanchard, Myriam Caillault (pour sa relecture), Marylène Dias (la deuxième sirène de Belle Beille!), Pierre Frère, Philippe Leriche, Gilles Mabon, Maïtena Oçafrain-Harismendi (Vive la mariée!), Igor Perepichka, David Rondeau (Audiard par Rondeau, c'est comme au cinéma!), Marc Sallé et Sébastien Sourisseau pour leurs précieux conseils scientifiques et leur grande disponibilité.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des personnes de l'IMMO qui ont rendu ces trois années agréables : E. Allard, A. Avarvari, N. Avarvari, V. Bonnin, M. Cariou, J. Cousseau, S. Chopin, M.R. Crahé, J. Delaunay, F. Dumur, J.P. Dupuis, M. Fourmigué, S. Fournier, P. Hudhomme, N. Gallego Planas, M. Giffard, Y. Gouriou, Y. Lakhdar, F. Le Derf, J. Lyskawa, N. Mercier, A. Riou, S. Roquet et G. Trippé. Je n'oublie pas les personnes du POMA, que j'ai plus ou moins côtoyé du fait de ma délocalisation, S. Alem, A. Apostoluk, S. Dabos, D. Chapron, R. Chevalier, F. Jean, D. Gindre, D. Guichaoua, N. Kirova, A. Mahot, Y. Sahin, B. Sahraoui, M. Sylla, D. Troadec et N. Unni.

Un grand merci spécial à Stéphane Chesné (les petits cafés du matin!), à mes deux mentors chimistes Bruno Jusselme et Jean-Manuel Raimundo, aux Nantais-Américains Sandrine Perruchas, Thomas Devic (encore un Ti'punch ?) et à Stéphane Baudron, en math à Céline Roucairol, Goulwen Fichou, Oleg Lisovy et à Bertrand Banos (l'homme qui plantait des arbres). Et enfin, une pensée particulière et personnelle à Manouche.

Introduction.....	1
1. Généralités	3
1.1. L'énergie solaire.....	3
1.2. La conversion photovoltaïque	4
1.2.1. La jonction Métal / Semi-conducteur	5
1.2.1.a. Contact ohmique.....	5
1.2.1.b. Contact rectifiant ou Schottky	6
1.2.2. Jonction p-n	7
1.3. Les Semi-conducteurs organiques	8
1.4. Les Systèmes Conjugués Linéaires.....	10
1.4.1. Définitions	10
1.4.2. Dopage et transport de charges.....	13
1.5. Processus physiques de la conversion photovoltaïque	14
1.5.1. Dans les diodes Schottky.....	14
1.5.2. Dans les diodes à jonction p-n.....	14
1.5.2.a. Absorption de photons : η_A	15
1.5.2.b. Génération des excitons : η_{Diff}	16
1.5.2.c. Diffusion des excitons-Transfert d'énergie intermoléculaire.	18
1.5.2.d. Dissociation des excitons-Transfert de charges inter-moléculaire.....	20
1.5.2.e. Transport et collecte des charges : η_{CC}	21
1.6. Grandeurs caractéristiques	22
1.6.1. Efficacité Quantique Externe : EQE	22
1.6.2. Circuit électrique équivalent.....	24
1.6.2.a. Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V	26
1.6.2.b. Estimation de l'efficacité limite des cellules organiques	27
1.6.2.c. Altération de la caractéristique I-V	27
1.6.2.d. Tension Voc maximale	29
1.6.2.e. Diagramme de bande et caractéristique I-V	30
1.6.3. Discussion.....	31
1.7. Descriptions de cellules solaires organiques	31
1.7.1. Cellules de type Graetzel.....	31
1.7.2. Cellules de type hétérojonction en volume	33
1.7.3. Cellules de type hétérojonction bicouche.....	34
1.8. Références bibliographiques.....	37

2. Choix d'une structure et évaluation des accepteurs	43
2.1. Elaboration de cellules de type Schottky	43
2.1.1. Cellule Schottky à base de dipentyl pérylène (D5P)	43
2.1.1.a. Spectroscopie de photocourant	44
2.1.1.b. Caractéristiques I-V	45
2.1.1.c. Influence de l'épaisseur de D5P sur les paramètres photovoltaïques	48
2.1.2. Autres cellules Schottky dérivés de pérylènes	49
2.1.2.a. Cellule Schottky à base de pérylènes fonctionnalisés	50
2.1.2.b. Cellule Schottky à base de PTCBI	53
2.1.3. Diode Schottky à base d'oligothiophène hybride TET	54
2.1.4. Quenching métallique des excitons	56
2.1.5. Discussions sur le choix de la structure	57
2.2. Cellules D-A à base de phtalocyanine et de pérylènes	59
2.2.1. Cellule D-A de référence : CuPc / C60	59
2.2.2. Evaluation d'accepteurs dérivés du pérylène couplés à la CuPc	61
2.2.2.a. Diode CuPc / D5P	62
2.2.2.b. Diode CuPc / PTCBI	64
2.2.3. Récapitulatif CuPc / Pérylènes	66
2.3. Conclusion	68
2.4. Références bibliographiques	69
3. Evaluation de nouveaux donneurs dérivés d'oligothiophènes	71
3.1. Evaluation de donneurs dérivés d'oligothiophènes hybrides	71
3.1.1. Evaluation de dérivés du terthiophène	71
3.1.1.a. Hétérojonction 3T/D5P	73
3.1.1.b. Hétérojonction terthiophènes/D5P	74
3.1.1.c. Influence de l'accepteur sur la série des terthiophènes	75
3.1.2. Hétérojonctions à base de dérivés du quaterthiophène	77
3.1.2.a. Hétérojonction ETTE/D5P	78
3.1.2.b. Hétérojonction quaterthiophènes / D5P	79
3.1.2.c. Influence de l'accepteur sur la série des quaterthiophènes	79
3.1.3. Hétérojonctions à base de dérivés du quinquethiophène	81
3.1.3.a. Hétérojonction EETEE / D5P	82
3.1.3.b. Hétérojonction quinquethiophènes / D5P	83
3.1.3.c. Influence de l'accepteur sur la série des quinquethiophènes	83

3.2. Evaluation de nouveaux donneurs plans et ramifiés dérivés d'oligothiophènes.....	85
3.2.1. Analyse comparative d'hétérojonction D-A	86
3.2.1.a. Spectroscopie de photocourant	88
3.2.1.b. Caractéristique courant-tension	89
3.3. Conclusion	91
3.4. Références bibliographiques.....	92
Conclusion	93
A. Annexe expérimentale	95
A.1. Elaboration des cellules	95
A.1.1. L'électrode d'ITO	95
A.1.2. Nettoyage de l'ITO et des plaques de verre.	96
A.1.3. Evaporation sous vide	97
A.1.4. Traitement des électrodes : PEDOT et LiF.....	99
A.1.5. Post traitement des cellules solaires.	100
A.2. Caractérisations des dépôts	100
A.2.1. Mesure de l'épaisseur des couches.	101
A.2.2. Spectroscopie d'absorption UV :	101
A.2.3. Diffraction des rayons X par les films minces évaporés	102
A.3. Caractérisations des cellules.....	102
A.3.1. Caractéristiques Courant-Tension	102
A.3.2. Spectroscopie de photocourant :	104
A.4. Synthèses des composés.....	106
A.4. Références bibliographiques	107

Introduction

L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. Respectueuse de l'environnement, elle présente de nombreux avantages spécifiques en raison notamment de l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et de la montée des problèmes liés à la dégradation de l'environnement.

L'essor de l'électricité photovoltaïque est lié à celui de l'activité spatiale qui s'est développée au cours des années 60. A l'origine limitée à des applications en site isolé (production d'électricité individuelle, balises, mobilier urbain) la production de l'énergie solaire pourrait à terme s'étendre à de nombreux autres secteurs (jouets, gadgets etc.) dans le contexte plus général de développement d'une électronique « plastique » ou souple.

La technologie actuelle est partagée entre le silicium monocristallin (80% du marché) et le silicium polycristallin, dont la part tend à augmenter. La recherche de nouveaux semi-conducteurs inorganiques destinés à la conversion photovoltaïque porte actuellement sur des composés comme le tellure de cadmium (CdTe) ou la chalcopyrite CuInSe_2 (CIS).

Au cours des vingt dernières années, les semi-conducteurs organiques et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, comme les polymères et oligomères conjugués, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche, motivée à la fois par les problèmes fondamentaux posés par leurs propriétés électroniques spécifiques et par leur multiples applications technologiques potentielles.

Le début des années 90 marque un tournant important dans la recherche sur les systèmes conjugués avec un relatif désintérêt pour les applications de masse comme par exemple le stockage électrochimique de l'énergie ou les revêtements anti-statiques et la rapide montée en puissance d'applications basées sur les propriétés semi-conductrices et électro-optiques des systèmes conjugués.

Ainsi en 1990, le groupe de Friend à Cambridge démontre la possibilité de réaliser des diodes électroluminescentes à base de poly-*para*-(phénylènevinylène) (PPV). L'essor de cette activité de recherche s'accompagne d'une intensification des travaux portant sur la réalisation de transistors à effet de champ organiques.

En 1992, le groupe de Heeger a démontré l'existence d'un transfert d'électrons photo-induit ultra rapide et ultra efficace entre le PPV et le fullerène C_{60} . Ce résultat fondamental s'est peu après traduit par l'élaboration d'un premier prototype de cellule photovoltaïque d'un nouveau genre permettant d'atteindre un rendement de conversion de l'ordre de 1%, ce qui représentait un progrès considérable par rapport aux performances atteintes jusque là par des cellules photovoltaïques dérivées de semi-conducteurs organiques.

Ces premiers travaux ont rapidement entraîné un renouveau des recherches sur les cellules photovoltaïques organiques. Ainsi, tandis que les cellules dites à réseaux interpénétrés de polymères conjugués et de fullerène C_{60} développées par le groupe de Sariciftci à Linz constituent à l'heure actuelle les systèmes les plus efficaces, on assiste depuis quelques années à une résurgence de l'activité de recherche sur des systèmes plus classiques comme les cellules en couches minces de type Schottky ou hétérojonction.

En effet, en dépit de leur performances, les cellules de type « Linz » posent cependant un certain nombre de problèmes liés au fait que la structure chimique des matériaux qui la composent n'a pas été optimisée pour la conversion photovoltaïque (mauvaise couverture du spectre solaire, photostabilité et durée de vie réduite). De ce point

de vue la structure plus simple des cellules en couches minces (hétérojonction et *a fortiori* Schottky) apparaissent comme mieux adaptées à l'évaluation de nouveaux semi-conducteurs organiques et à une tentative de relier les performances des cellules à la structure chimique des semi-conducteurs organiques.

C'est dans la poursuite de cet objectif qu'ont été réalisés les travaux décrits dans ce mémoire de thèse.

La première partie de ce travail a consisté à élaborer un protocole expérimental fiable permettant l'évaluation de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques donneurs et accepteurs destinés à la réalisation de cellules solaires de type hétérojonction. Cette première étape nous a amené à réaliser des cellules constituées de couches minces de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et de C₆₀. La réalisation de ce type de cellules, par ailleurs déjà décrites dans la littérature, nous a permis de valider un ensemble de protocoles d'élaboration et de caractérisation des cellules.

Ces procédures ont été ensuite appliquées à l'évaluation d'une série d'accepteurs dérivés du pérylène dans des cellules comportant la CuPc comme donneur. Cette seconde étape nous a ainsi permis de sélectionner deux composés accepteurs modèles que nous avons utilisés pour la suite de ce travail.

La troisième et dernière partie de ce travail a porté sur la réalisation d'hétérojonctions à base de nouveaux oligomères conjugués hybrides dérivés de trois structures de base : terthiophène, quaterthiophène, et quinquethiophène. A partir des résultats issus de la caractérisation de cellules issues de ces différentes familles de composés, nous avons cherché à établir de premières corrélations entre la structure chimique des donneurs et certaines des caractéristiques électriques des cellules. Enfin, les acquis de cette étude systématique ont contribué à la conception et à la synthèse de nouveaux donneurs issus d'oligothiophènes à structure en étoile à l'aide desquels nous avons pu réaliser des cellules de type hétérojonction qui figurent parmi les plus efficaces obtenues jusqu'à présent à partir d'oligo- et de polythiophènes.

CHAPITRE 1 : Généralités

1. Généralités 3

1.1. L'énergie solaire	3
1.2. La conversion photovoltaïque	4
1.2.1. La jonction Métal / Semi-conducteur	5
1.2.1.a. Contact ohmique	5
1.2.1.b. Contact rectifiant ou Schottky	6
1.2.2. Jonction p-n.....	7
1.3. Les Semi-conducteurs organiques	8
1.4. Les Systèmes Conjugués Linéaires	10
1.4.1. Définitions	10
1.4.2. Dopage et transport de charges.....	13
1.5. Processus physiques de la conversion photovoltaïque	14
1.5.1. Dans les diodes Schottky.....	14
1.5.2. Dans les diodes à jonction p-n	14
1.5.2.a. Absorption de photons : η_A	15
1.5.2.b. Génération des excitons : η_{Diff}	16
1.5.2.c. Diffusion des excitons-Transfert d'énergie intermoléculaire.	18
1.5.2.d. Dissociation des excitons-Transfert de charges inter-moléculaire.	20
1.5.2.e. Transport et collecte des charges : η_{CC}	21
1.6. Grandeurs caractéristiques	22
1.6.1. Efficacité Quantique Externe : EQE	22
1.6.2. Circuit électrique équivalent.....	24
1.6.2.a. Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V.....	25
1.6.2.b. Estimation de l'efficacité limite des cellules organiques	27
1.6.2.c. Altération de la caractéristique I-V	27
1.6.2.d. Tension V_{oc} maximale.....	29
1.6.2.e. Diagramme de bande et caractéristique I-V	29
1.6.3. Discussion.....	31
1.7. Descriptions de cellules solaires organiques	31
1.7.1. Cellules de type Graetzel	31
1.7.2. Cellules de type hétérojonction en volume	33
1.7.3. Cellules de type hétérojonction bicouche.....	34
1.8. Références bibliographiques	37

1. Généralités

1.1. L'énergie solaire

Le rayonnement reçu par la Terre en incidence normale avoisine les 1400 W/m² avant d'aborder la couche atmosphérique. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. La couche d'ozone, par exemple, absorbe une partie du rayonnement sur une large bande de l'ultraviolet au visible, et l'oxygène présente deux bandes étroites d'atténuation vers 690 et 760 nm. La vapeur d'eau enfin possède de nombreuses bandes d'absorption dans le visible et encore plus dans l'infrarouge. Le flux énergétique reçu au sol se réduit alors à 1000 W/m² avec un spectre décalé vers le rouge.

Pour tenir compte de l'épaisseur d'atmosphère traversée par le rayonnement solaire incident (Figure 1.1), on introduit un coefficient appelé nombre de masse (AM) défini par :

$$\text{Eq. 1-1} \quad \text{AM} = \frac{1}{\cos(\theta)}$$

où θ est l'angle que fait le soleil avec son zénith. Par définition, AM0 correspond aux conditions hors atmosphère. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est dite AM1.5. Le nombre de masse d'air caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (83.3 mW/cm² pour AM1.5) et de plus, sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques. Les conditions standards de caractérisation sont définies par les normes IEC-60904 de l'International Electrotechnical Commission (IEC) selon une distribution spectrale AM1.5 global (somme des rayonnements directs et diffus), d'intensité 100mW/cm² et pour une température de cellule de 25°C.

Au sol, le rayonnement solaire a au moins deux composantes : une composante directe et une composante diffuse (rayonnement incident diffusé ou réfléchi par un obstacle : nuages, sol) formant le rayonnement global. La Figure 1.1 montre le spectre d'émission solaire sous AM1.5 global normalisé à 100 mW/cm² [1].

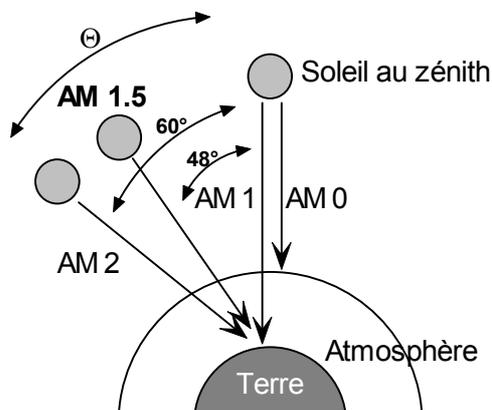
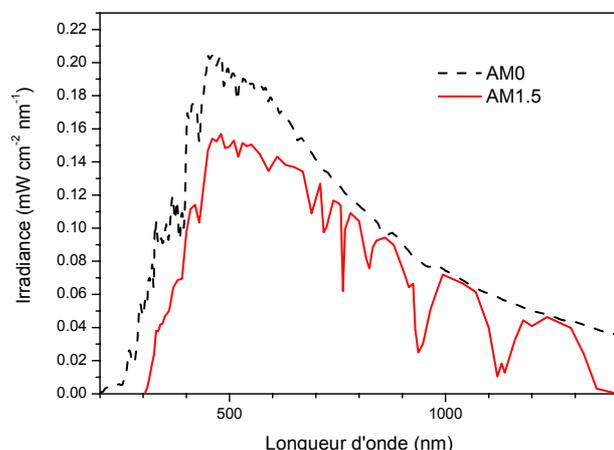


Figure 1.1 : Définition de la norme AM ; spectre d'émission solaire sous AM0 et AM1.5 global.



1.2. La conversion photovoltaïque

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

Dans un métal, tous les niveaux au dessus du niveau de Fermi sont libres mais l'électron excité revient directement dans son état initial en transformant l'énergie en chaleur. Il n'est pas possible de convertir l'énergie reçue autrement qu'en chaleur.

Dans un isolant, un photon interagit avec un électron seulement s'il peut lui donner une énergie supérieure au gap E_g du matériau, pour atteindre les premiers états libres situés au moins 5 eV plus haut (soit une longueur d'onde inférieure à 250 nm). Le rayonnement solaire ne peut donc pas être absorbé par un isolant.

Enfin, pour un semiconducteur, la bande interdite E_g étant de 0.5 à 2 eV, un photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

Cette transition électronique génère deux types de porteurs, les électrons de conduction et des trous (ou lacunes électroniques) dans la BV. Ces paires d'électrons-trous d'énergie E_g pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. La tension de sortie d'une diode photovoltaïque ne pourra dépasser E_g/q .

Le paramètre prépondérant dans le choix d'un semiconducteur (SC) inorganique pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur du gap. Loferski a donné en 1956 la courbe de rendement théorique en fonction du gap des matériaux [2]. Selon le matériau, on réalise une homojonction, c'est-à-dire une jonction p-n d'un même semiconducteur (Silicium, ou Germanium) à caractère p (conduction majoritaire de trous) ou n (conduction majoritaire d'électrons), ou une hétérojonction à partir de deux voire trois matériaux différents (arséniure de gallium GaAs, et les composés ternaires GaAlAs...). Pour le silicium, la jonction est rendue très dissymétrique: le côté p est peu dopé ($<1\text{ppm}$, soit 5.10^{15} cm^{-3}), et le côté n exposé à la lumière est très fin et fortement dopé (5.10^{18} cm^{-3}).

Le silicium est le semiconducteur inorganique le plus utilisé pour l'application photovoltaïque. Son gap varie de 1.12 eV pour le silicium cristallin (c-Si), à 1.8 eV pour le silicium amorphe (a-Si). Le coût de fabrication du c-Si a longtemps été un frein à la production mais l'utilisation du a-Si l'a débloquée, au prix d'une baisse de rendement ($\sim 24\%$ pour c-Si contre $\sim 12\%$ pour a-Si [3]). Les matériaux amorphes peuvent en effet être déposés en couches minces de manière moins coûteuse que la croissance cristalline, par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique. Le silicium cristallin est par contre obtenu par tirage Czochralski puis scié en tranches fines avant d'être dopé par diffusion de phosphore (type n) ou de Bore (type p).

Nous allons rappeler les principes d'une cellule photovoltaïque et quelques équations de fonctionnement, basés essentiellement sur la jonction p-n et sur la jonction métal /

semiconducteur [4, 5]. Initialement adaptés aux semi-conducteurs inorganiques, ces principes ont été appliqués aux semi-conducteurs organiques malgré leurs grandes différences.

1.2.1. La jonction Métal / Semi-conducteur

Pour polariser une jonction p-n, des contacts métalliques sont nécessaires. Nous allons voir ici les différents types de contacts entre un métal et un SC.

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

$$\text{Eq. 1-2} \quad \phi_m = E_{\text{vide}} - E_{f,m} = E_{f,m}$$

Pour un SC, le travail de sortie, ϕ_{sc} , est défini par :

$$\text{Eq. 1-3} \quad \phi_{sc} = E_{\text{vide}} - E_{f,sc} = E_{f,sc}$$

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

Pour mémoire, le niveau de Fermi $E_{f,sc-p}$ d'un SC-p est situé juste au dessus de sa bande de valence (BV) et le niveau de Fermi $E_{f,sc-n}$ d'un SC-n est lui situé juste en dessous de sa bande de conduction (BC).

1.2.1.a. Contact ohmique

Par définition [6], le contact Métal / Semi-conducteur (ou isolant) est ohmique si sa résistance (son impédance) est négligeable devant celle du volume du semi-conducteur lui-même. Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges et la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semi-conducteur et limitée par son volume.

Par exemple, un semi conducteur de type p peut former un contact ohmique avec un métal lorsque le travail de sortie du SC (Φ_{sc}) est inférieur au travail de sortie du métal (Φ_m). C'est le cas de l'or ou de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Après la mise en contact, les électrons diffusent de la BV du SC vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Le SC s'enrichit en porteurs majoritaires (trous) à l'interface avec le métal. Le SC se charge positivement et le métal se charge négativement. Comme les charges stockées sont mobiles, la zone d'accumulation dans le SC est de faible épaisseur (w). Il n'existe pas de barrière de potentiel entre le SC et le métal, et le courant passe dans les deux sens indifféremment.

Le contact entre un métal et un SC organique de type n, peut être ohmique, par exemple, quand le travail de sortie du SC Φ_{sc} est supérieur au travail de sortie Φ_m du métal (cas de l'aluminium par exemple).

Il n'y a pas de formation de zone de charges d'espace, les électrons doivent être transférés du métal vers le SC pour équilibrer les niveaux de Fermi. Une zone d'accumulation d'électrons est formée dans le SC, près de l'interface, d'extension spatiale faible. Quelle que soit la tension externe appliquée, aucune barrière d'énergie ne s'élève

contre le courant, et la caractéristique courant-tension (I-V) est symétrique. La barrière d'énergie entre le métal et le SC est $\Delta E_{ms} = \Phi_{sc} - A_{Esc}$ où A_{Esc} , l'affinité électronique du semi-conducteur, est la différence d'énergie entre le vide et le bas de la bande de conduction du semi-conducteur (E_c).

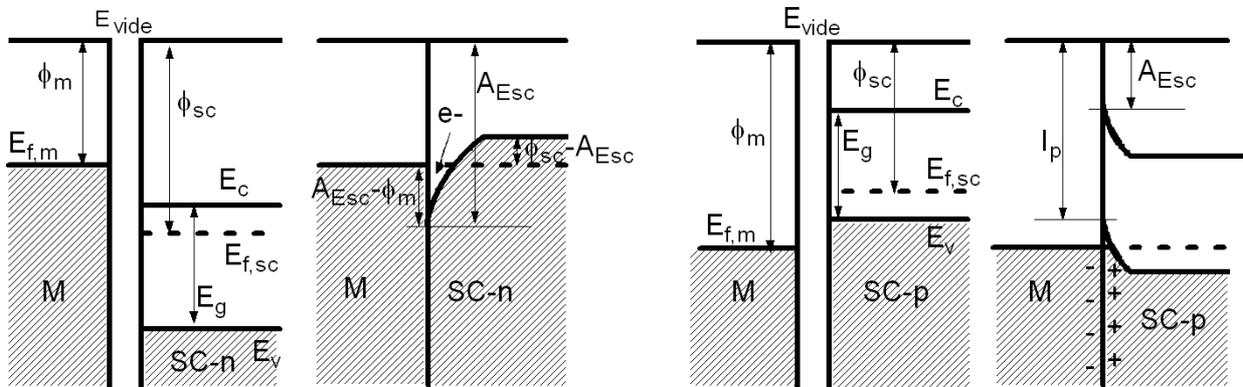


Figure 1.2 : Contact Ohmique entre un métal et un SC (à gauche cas d'un SC-n, à droite d'un SC-p)

1.2.1.b.Contact rectifiant ou Schottky

Un SC de type p forme un contact rectifiant avec un métal si le travail de sortie du SC-p (Φ_{sc}) est supérieur à celui de métal Φ_m (cas de l'aluminium).

Une fois en contact, les électrons du métal s'écoulent dans la BV du SC (sur les niveaux libres), et font disparaître les trous. On observe une migration des porteurs jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi, et à l'équilibre, les contributions au courant de chaque côté de la jonction doivent être égales.

Dans le SC, une zone appauvrie en trous se crée, et il apparaît ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) négative due aux accepteurs ionisés. La largeur de la ZCE est d'autant plus grande que la concentration en accepteurs est faible par rapport à la densité électronique du métal.

Le métal se charge positivement d'où la création d'un champ interne dirigé du métal vers le SC qui s'oppose au mouvement. A l'équilibre (égalité des niveaux de Fermi), les trous du métal voient la barrière:

$$\text{Eq. 1-4} \quad \Delta E_{ms} = E_g + A_{Esc} - \Phi_m$$

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

$$\text{Eq. 1-5} \quad e.V_d = \Phi_{sc} - \Phi_m$$

A l'équilibre, le courant de trous capable de passer ces deux barrières est égal des deux côtés.

Pour un SC de type n, le contact avec un métal est de type Schottky si Φ_{sc} est inférieur à Φ_m (cas de l'ITO ou de l'or).

A la mise en contact, les électrons du SC diffusent vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Il y a création d'une zone de déplétion à l'interface SC/Métal qui

produit une courbure des bandes d'énergie au voisinage de l'interface. Une barrière de potentiel s'établit à l'interface SC/Métal pour un électron allant du SC vers le métal:

$$\text{Eq. 1-6} \quad \Delta E_{sm} = \Phi_m - \Phi_{sc}$$

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

$$\text{Eq. 1-7} \quad \Delta E_{ms} = \Phi_m - A_{Esc}$$

La caractéristique I-V est asymétrique de par la formation de la zone de charge d'espace.

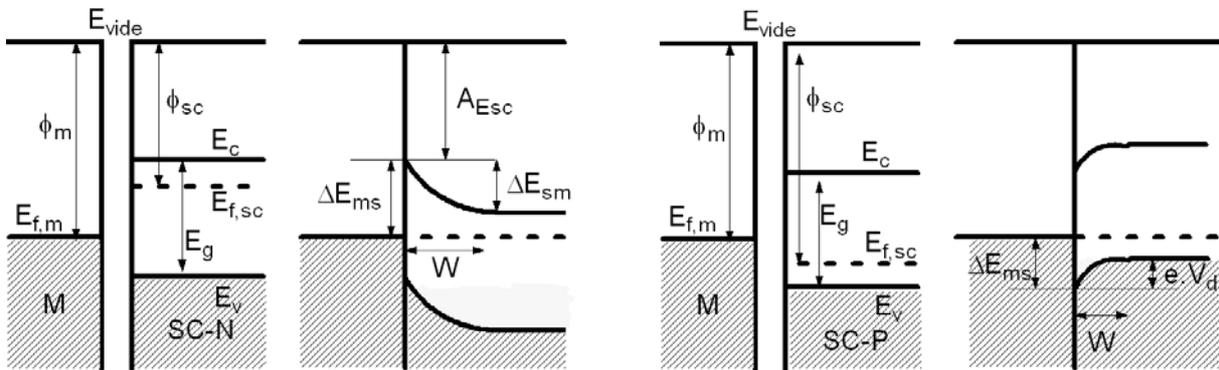


Figure 1.3 : Contact Schottky entre un SC et un métal (à gauche cas d'un SC-n, à droite d'un SC-p)

Par extension, on appelle diode Schottky, un dispositif comprenant un semiconducteur pris en sandwich entre deux électrodes métalliques, dont une forme un contact Schottky avec le semiconducteur.

1.2.2. Jonction p-n

Une fois les deux SCs de type n et p mis en contact, des courants de diffusion de trous et d'électrons apparaissent au voisinage de la jonction. La diffusion des porteurs majoritaires des deux zones crée une barrière de potentiel qui s'oppose à ces courants de diffusion. De plus, il se crée de chaque côté de la jonction une zone vide de charges majoritaires, appelée zone de déplétion, de largeur W . Le champ électrique interne E_{bi} est dirigé du SC-n vers le SC-p et s'oppose alors à la diffusion des autres électrons du SC-n. Hors de la zone de déplétion, le champ électrique est considéré comme constant. A l'équilibre, la barrière de potentiel due au champ interne V_{bi} s'exprime alors par :

$$\text{Eq. 1-8} \quad e.V_{bi} = \Phi_{sc-p} - \Phi_{sc-n}$$

Les courants de diffusion et de dérives dans une jonction p-n à l'équilibre s'annulent. Les courants de diffusion sont composés du flux d'électrons (respectivement de trous) majoritaires du SC-n (resp. SC-p) allant vers le SC-p (resp. SC-n), qui peuvent surmonter la barrière eV_{bi} . Les courants de dérive sont dus aux flux d'électrons minoritaires de SC-p (resp. de trous minoritaire du SC-n) qui descendent simplement cette même barrière pour aller vers le SC-n (resp. le SC-p).

Pour obtenir un courant dans une jonction p-n, il est nécessaire soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction, ou soit d'apporter une énergie suffisante aux porteurs par voie thermique ou radiative pour passer la bande interdite du SC, et enfin de collecter ces charges avant leur recombinaison. Remarquons que le rendement des cellules photovoltaïques inorganiques diminue avec l'élévation de la température, les électrons remplissant progressivement toute la bande interdite, et détruisant donc l'effet de jonction p-n

La Figure 1.4 montre une jonction p-n à l'équilibre (a) et sous l'effet d'une polarisation extérieure (b et c).

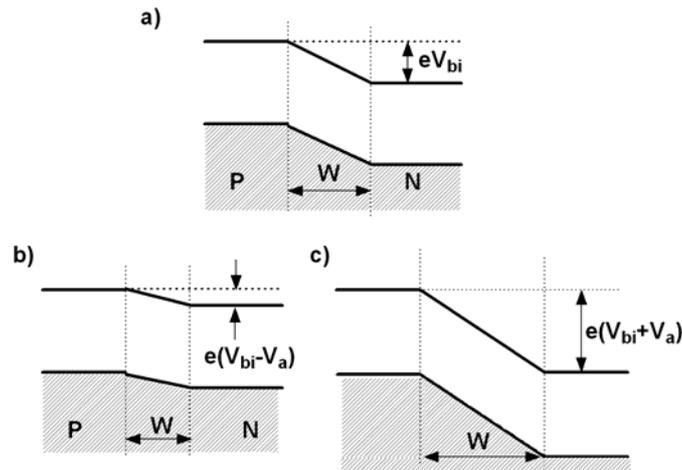


Figure 1.4 : Jonction p-n à l'équilibre (a) et sous polarisation directe (b) ou inverse (c)

Sous polarisation directe, la barrière de potentiel et la zone de déplétion de charges diminuent et sous polarisation inverse, les effets sont opposés.

Si une polarisation inverse est appliquée, elle supporte le champ interne. Une polarisation directe s'oppose par contre à ce champ. Ce sont les porteurs minoritaires descendant les barrières d'énergie (courant de dérive), qui créent le champ électrique s'opposant au champ interne et qui réduisent ainsi le potentiel V_{bi} . Pour ce type de diode, une polarisation directe appliquée tend donc à diminuer V_{bi} . Par conséquent, la tension maximale en circuit ouvert V_{oc} extraite de la diode est inférieure ou égale à V_{bi} . Or la barrière de potentiel est liée au matériau par :

$$\text{Eq. 1-9} \quad e \cdot V_{bi} = \Phi_{sc-p} - \Phi_{sc-n}$$

Plus précisément, l'origine de la tension en circuit ouvert V_{oc} peut être associée à la différence de potentiel interne de la jonction sous éclairage et dans le noir.

On appelle diode à jonction p-n, un dispositif comprenant deux semi-conducteurs en contact, pris en sandwich entre deux électrodes métalliques formant chacune un contact ohmique avec le semi-conducteur.

1.3. Les Semi-conducteurs organiques

Suite aux travaux de A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977, les systèmes conjugués ont fait l'objet de recherches intensives. Les auteurs ont montré qu'il

était possible d'accroître la conductivité électrique du polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^3 S.cm⁻¹) par dopage. A la suite du polyacétylène, d'autres systèmes conjugués ont été étudiés comme les polyparaphénylènes (PPP), les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT) ou enfin les polyphénylènes vinylènes (PPV). Parmi les applications des systèmes conjugués on compte les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ et les diodes photovoltaïques. Nous allons présenter une brève revue des deux premières applications et décrire plus longuement les cellules photovoltaïques dans un prochain paragraphe.

Les premières études sur l'électroluminescence organique débutent dans les années 60 et subissent un regain d'intérêt en 1987 quand C.W. Tang et S.A. Van Slyke [7] obtiennent une émission intense de lumière sous faible tension dans une diode bicouche (couche d'injection de trous et couche d'émission) réalisée par évaporation de petites molécules : Alq₃ et diamine. Mais quelques années plus tard, en 1990, la démonstration des propriétés électroluminescentes du PPV par R.H. Friend de Cambridge [8] a été un tournant important pour la recherche sur les systèmes conjugués linéaires (SCL).

Le schéma de fonctionnement d'une diode électroluminescente est présenté sur la Figure 1.5. Le processus nécessite l'injection de trous et d'électrons par deux électrodes distinctes (1 et 2), le transport de ces charges (3) et leur recombinaison pour former des excitons (3). Enfin, la désexcitation radiative des excitons permet l'émission de photons (4).

Des revues de détail de l'électroluminescence organique sont traitées dans [6, 9, 10].

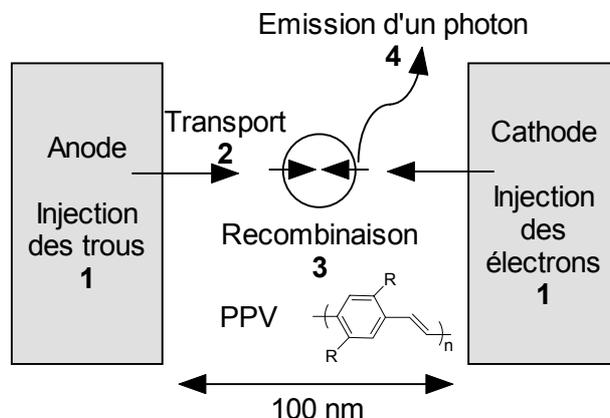


Figure 1.5 : Schéma de la structure d'une diode électroluminescente et les différentes étapes de son fonctionnement.

Une deuxième application des systèmes conjugués est la réalisation de transistors à effet de champ. La Figure 1.6 représente le schéma de principe d'un transistor à effet de champ (FET) de type top-contact. Sa réalisation nécessite trois étapes. Le dépôt d'un isolant sur un substrat conducteur (PMMA sur ITO par exemple, ou croissance thermique d'une couche d'oxyde SiO₂ sur un substrat de silicium dopé n) donnera le contact de grille. Le semiconducteur organique est ensuite déposé sur cette structure par évaporation sous vide, spin coating ou électrochimie. Enfin, une évaporation d'or formera les électrodes de drain et de source.

L'application d'une tension V_{gs} entre la source et la grille provoque la création d'un canal conducteur, dû à l'accumulation de porteurs majoritaires à l'interface SC/isolant. Le

courant de drain I_{ds} est modulé par cette tension de grille, augmente linéairement avec la tension V_{ds} , et sature quand V_{ds} devient aussi grande que V_{gs} .

La première réalisation de transistors à effet de champ, à base de systèmes conjugués (polythiophène) a été rapporté en 1987 par Tsumura [11, 12]. Depuis, les performances des FET organiques n'ont pas cessé de croître approchant celles du silicium amorphe. Les résultats obtenus parallèlement sur le diH-6T par le groupe de F. Garnier à Thiais et de H.E. Katz au Bell Labs (Lucent) ont montré des mobilités de $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [13]. Le pentacène a fait l'objet de recherches intenses du fait de sa morphologie très ordonnée proche du monocristal. Des mobilités atteignant $1.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurées [14].

Enfin, la réalisation de FET tout organique a été de nombreuses fois tentée par les mêmes groupes [15, 16].

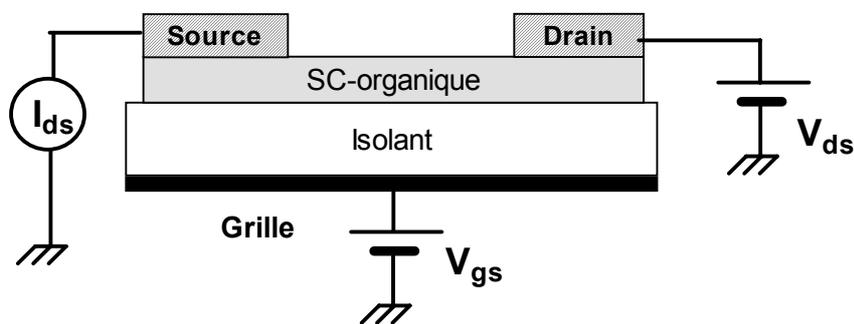


Figure 1.6 : Schéma de principe d'un transistor à effet de champ de type Top contact.

1.4. Les Systèmes Conjugués Linéaires

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

Les polymères sont faits d'un large nombre (10^3 à 10^6) d'unités identiques, liées ensemble par liaisons covalentes. Ils sont déposés en films minces à partir de leur solution. Les oligomères sont des petits fragments de polymères de longueur définie (2-12 unités). Ils peuvent être solubles ou non, et forment généralement des films minces polycristallins.

Les petites molécules sont complémentaires des polymères. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide.

Les cristaux liquides peuvent prendre toutes les formes citées ci-dessus. Leur particularité est l'ordre résultant de l'état cristal liquide (nématique, smectique, colonnaire), qui permet de séparer les fonctions d'absorption, de génération de charges et de transport [17].

1.4.1. Définitions

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

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

La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule donne la différence d'énergie entre les niveau HOMO et LUMO. Ces positions sont aussi accessibles par modélisation moléculaire (Gaussian). La différence d'énergie HOMO-LUMO (ΔE) correspond aussi à la première transition optique λ_{0-0} de plus basse énergie pour la molécule. Cette donnée est aisément accessible sur le spectre d'absorption de la molécule en solution.

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

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

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

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

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

En première approximation, on peut évaluer le gap E_g du matériau à la différence entre le premier potentiel d'oxydation E_{ox1} et le premier potentiel de réduction E_{red1} de la molécule, aux énergies de solvation de la molécule sous sa forme oxydée (S^+) et réduite (S^-) près, selon [18]:

$$E_g \approx (E_{ox1} - E_{red1}) + (S^+ + S^-) \left(1 - \frac{1 - 1/\epsilon_2}{1 - 1/\epsilon_1}\right)$$

Avec ϵ_1 et ϵ_2 les permittivités diélectriques du solvant et du matériau.

Pour les polymères conducteurs, la valeur de E_g ne peut être déduite de mesure optique ou électrochimique sur le précurseur, mais doit être déterminée sur le matériau lui-même.

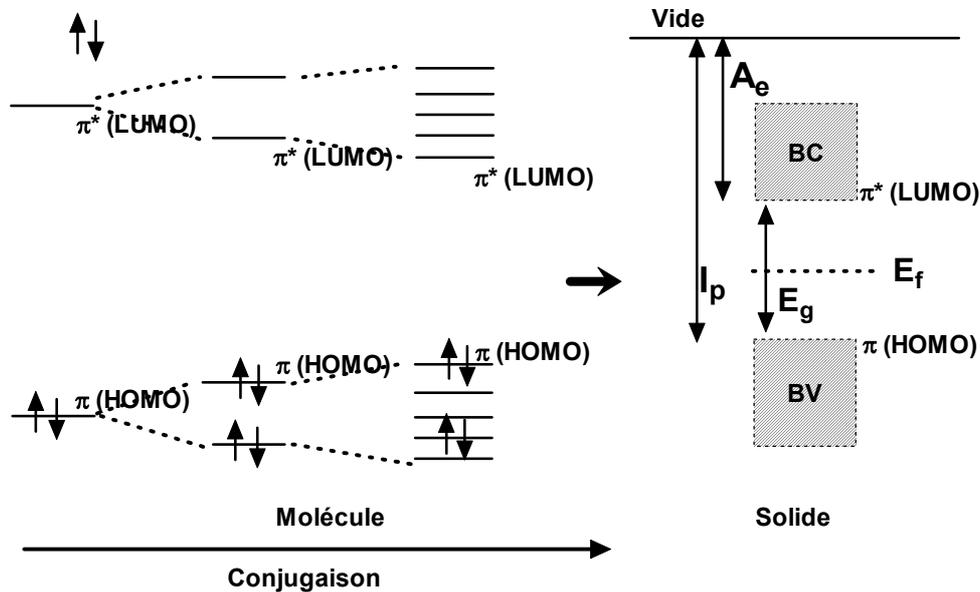


Figure 1.7 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π obtenu suite à l'augmentation de la conjugaison. Définition de l'affinité électronique A_E , du potentiel d'ionisation I_p .

La Figure 1.7 montre le diagramme des orbitales moléculaires π obtenu par l'allongement d'un système conjugué ou plus généralement par l'augmentation de la conjugaison suite aux interactions entre molécules (empilement dans un solide par exemple).

Par la position relative des HOMO et des LUMO de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur (D) ou accepteur (A) d'électrons. Une telle classification n'est pas à prendre comme un caractère intrinsèque du matériau mais vaut en comparaison par rapport à un autre.

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

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

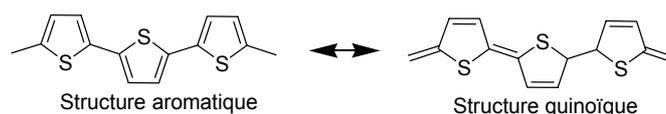
1.4.2. Dopage et transport de charges

La conduction électronique et le transport des charges dans les semi-conducteurs organiques nécessitent la création de porteurs de charges libres. Un système conjugué peut devenir conducteur par l'introduction de charges par "dopage".

Ce processus correspond en fait à une réaction d'oxydation (création d'une charge positive) ou de réduction (création d'une charge négative).

Une excitation de type soliton (ou radical) résulte de la séparation de la chaîne en deux domaines qui diffèrent par l'alternance des simples et doubles liaisons. En présence d'un accepteur ou d'un donneur d'électrons, le soliton (ou défaut neutre) se charge positivement ou négativement pour former un polaron positif ou négatif (radical cation ou anion, défaut chargé) mobile responsable de la conduction le long de la chaîne.

Dans le cas des systèmes polyaromatiques comme le polythiophène, la permutation des simples et doubles liaisons ne conduit pas à une structure équivalente énergétiquement : le système est dit non-dégénéré. L'état fondamental présente deux structures mésomères d'énergies différentes : la structure aromatique (de plus basse énergie) et la structure quinoïque.



La création d'un soliton est impossible dans ces systèmes, et le dopage conduit à une délocalisation du polaron sur trois ou quatre motifs monomères.

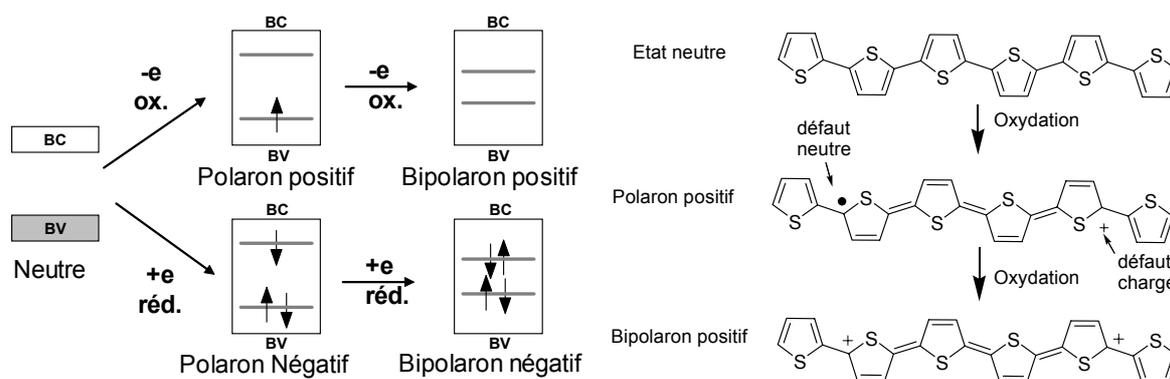


Figure 1.8 : Etats électroniques des polarons. Cas du dopage positif.

L'ionisation d'un système conjugué provoque l'apparition de niveaux d'énergie localisés : un niveau de la HOMO passe dans la bande interdite et un niveau de la LUMO descend dans la bande interdite, comme le montre la Figure 1.8.

Le mécanisme de transport des charges (polarons, bipolarons) est une conduction dite "par saut". Le transport peut être intra- ou inter- chaînes grâce à la délocalisation des électrons π . Dans le cas d'un transport intra-chaîne, la conduction est unidimensionnelle mais la mobilité est accrue.

1.5.Processus physiques de la conversion photovoltaïque

1.5.1.Dans les diodes Schottky

Lorsque l'on éclaire une diode de type Schottky du côté du contact rectifiant, trois processus se manifestent formant la base de la conversion photovoltaïque dans les matériaux organiques (Figure 1.9).

(1) la lumière peut être absorbée par le métal. Il y a génération de trous dans le métal capable de passer la barrière ΔE_{ms} ; c'est la photoémission dont la contribution est faible, par rapport aux suivantes.

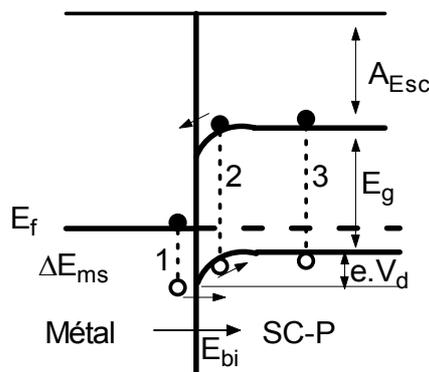


Figure 1.9 : Mécanisme PV dans un jonction Schottky Métal/SC-p

(2) la lumière ($h\nu > E_g$) peut être absorbée dans la zone de déplétion de charge. Il y a création d'une paire électron-trou puis séparation de cette paire par le champ E_{bi} .

(3) la lumière peut être enfin absorbée au cœur du matériau. Il y a génération d'une paire électron-trou et diffusion vers la jonction pour y être séparée.

Pour ces trois contributions, la dernière étape est la diffusion de porteurs de charges jusqu'aux électrodes pour y être collectés.

1.5.2.Dans les diodes à jonction p-n

Nous allons considérer ici une diode de type hétérojonction p-n afin de décrire l'effet photovoltaïque (PV). C'est en fait un mécanisme en chaîne, schématisé Figure 1.10, constitué de cinq étapes que nous allons décrire ci-dessous. [19-21]

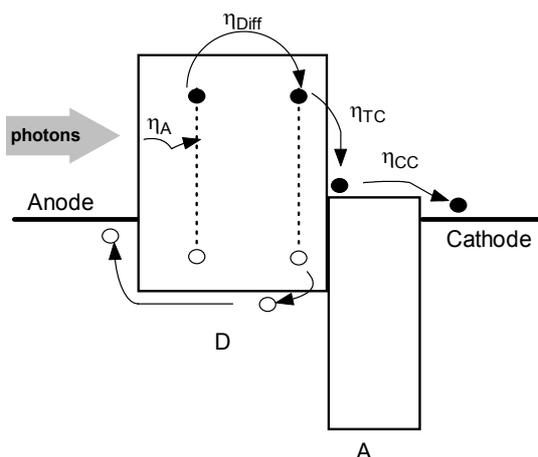


Figure 1.10 : Schéma du processus PV dans une jonction D-A

1.5.2.a. Absorption de photons : η_A

Le processus PV commence par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap de l'un des SCs en contact. Un gap de 1.1 eV (soit 1100 nm) permet d'absorber 77% de radiations solaires. Or, la plupart des matériaux organiques possèdent des gaps supérieurs à 2 eV (<600 nm), limitant alors l'absorption efficace à 30%. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption généralement élevé, des épaisseurs de l'ordre de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de 60% de la lumière et 90% si un contact arrière réfléchissant est utilisé. On appellera η_A l'efficacité d'absorption.

L'absorption de lumière (processus de l'ordre de 10^{-15} s) par un matériau provoque l'excitation des molécules et la promotion d'un des deux électrons de spins opposés depuis son état fondamental vers un premier état excité [22]. Le spin de l'électron est en principe inchangé et le nombre total de spin ($S = \sum s_i$, $s_i = \pm 1/2$) reste égal à zéro; ces états sont appelés états singulets (car de multiplicité $2S+1=1$), et numérotés S_0 pour le fondamental, S_1 , S_2 ... pour les états excités. Il arrive aussi que la molécule dans un état excité subisse une conversion vers un état où l'électron promu change de spin. Deux électrons ayant leur spins parallèles, le nombre total de spin devient 1. Ces états sont appelés états triplets (car de multiplicité $2S+1=3$), et ont une énergie inférieure aux états singulets dans la même configuration. Par les règles de combinaison des spins électroniques, les électrons excités se répartissent pour 75% en état triplet et 25% en état singulet.

Une fois dans son état excité, la molécule peut se désexciter de façon radiative ou non radiative.

Depuis son état excité singulet, la molécule se désexcite de manière radiative vers le fondamental en conservant la symétrie de spin. C'est le processus de fluorescence (électroluminescence ou photoluminescence). Ce processus est de l'ordre de la nanoseconde. La transition de l'état triplet vers le fondamental est "interdite", c'est le lent processus de la phosphorescence (ordre de la seconde). Ce sont les deux voies radiatives de désexcitation d'une molécule.

La conversion interne (CI), processus non radiatif le plus commun, est la dissipation de énergie à l'environnement par vibration ou rotation des molécules en un temps très court,

de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} s. La collision entre deux molécules permet aussi de transmettre et de dissiper l'énergie. C'est l'extinction (ou quenching) physique de l'état excité. La conversion interne est plus probable entre les états excités S_2 et S_1 par exemple qu'entre les états S_1 et S_0 , à cause de la grande différence d'énergie entre ces deux états.

Le croisement inter-systèmes (ou inter-conversion) est un processus de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-8} s, et nécessite un changement de spin de l'électron. Le croisement s'effectue entre les états excités singulet (S_n) et triplet (T_n). Une autre CI permet de descendre jusqu'au niveau triplet le plus bas T_1 , puis par un autre processus, au fondamental.

Le diagramme de Jablonski (Figure 1.11) résume une partie des interactions du rayonnement avec la matière.

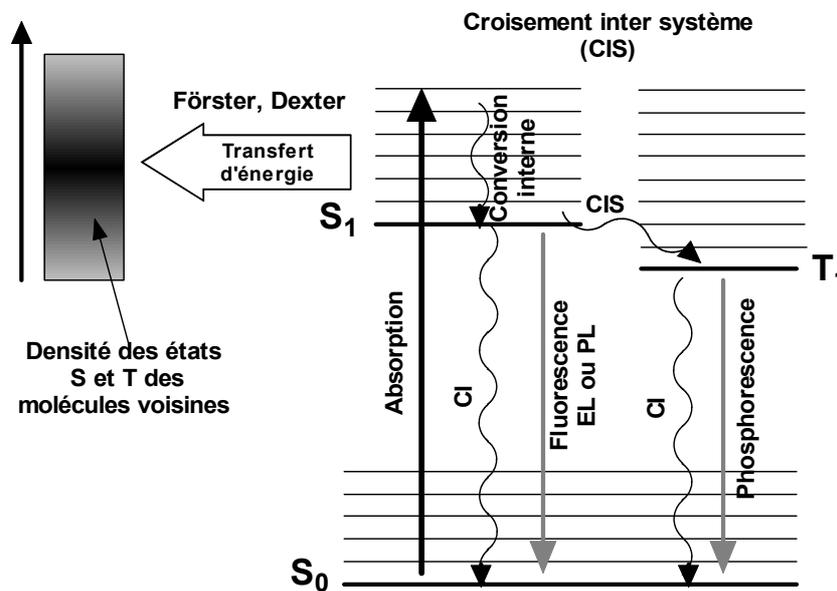


Figure 1.11 : Diagramme de Jablonski des interactions du rayonnement avec la matière.

Il existe encore deux dernières voies de désexcitation, mettant en œuvre des molécules voisines : le transfert d'énergie et le transfert d'électrons photoinduits. Ces deux processus intermoléculaires seront décrits dans les paragraphes suivants.

1.5.2.b. Génération des excitons : η_{Diff}

L'exciton est un état excité formé d'une paire électron-trou fortement liée et généré par une excitation optique ou par une double injection de porteurs de charge. Les excitons sont souvent localisés sur une molécule, ou sur une partie de la chaîne d'un polymère, il est alors convenu de considérer l'exciton comme une particule mobile, neutre. Dès lors, l'exciton possède un spin qui suit les règles de conservation usuelles.

La Figure 1.12 décrit le diagramme des niveaux d'énergie de l'exciton. Il est caractérisé par son niveau d'énergie électronique E_{ex} situé dans la bande interdite, son énergie de liaison B_{ex} et son rayon. B_{ex} est inversement proportionnelle à la permittivité du matériau et donc à la mobilité des porteurs de charges. La représentation de Frenkel pour

les excitons est utilisée pour les matériaux organiques. Frenkel décrit l'exciton comme une paire électron-trou fortement liée (~ 1 eV), localisée sur une seule molécule (faible rayon de séparation ~ 1 nm) mais l'excitation peut sauter d'un atome à l'autre. Les excitons dits de Wannier sont au contraire délocalisés sur plusieurs molécules ou atomes (grand rayon de séparation ~ 10 nm) et sont peu liés (~ 10 meV). Ce type d'exciton est typique des matériaux inorganiques. Enfin, quand l'énergie de liaison est de valeur intermédiaire et que l'extension de l'exciton est de seulement quelques unités moléculaires, l'exciton est dit de "transfert de charge".

L'énergie de liaison de l'exciton de type Frenkel est d'origine Coulombienne. L'interaction charge-charge ou énergie de liaison pour un exciton de rayon 1 nm dans un matériau organique de permittivité relative $\epsilon_r = 3$ est alors $B_{ex} = q^2/(4\pi \cdot \epsilon_r) = 0.48$ eV, et un champ de 10^7 V/cm est nécessaire pour le dissocier.

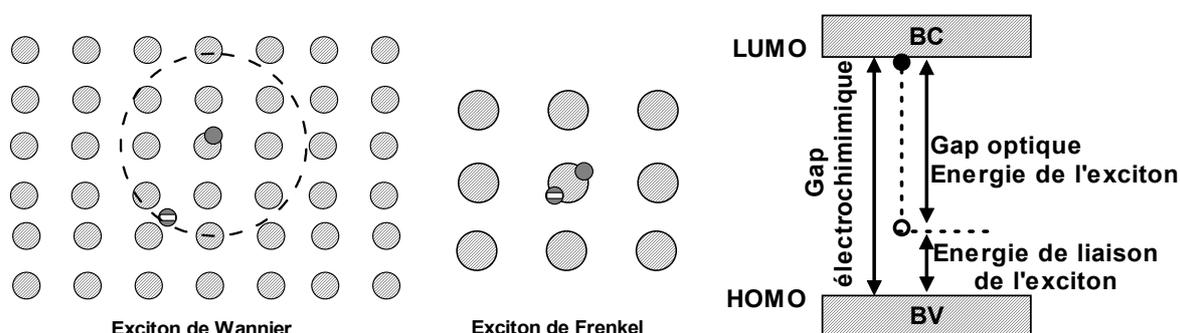


Figure 1.12 : Représentation de l'exciton de Wannier et Frenkel ; Diagramme des niveaux d'énergie excitonique.

Selon la symétrie des spins électroniques, l'exciton est dit singulet ($S=0$) ou triplet ($S=1$); la Figure 1.13 représente la configuration des états électroniques dans les deux cas.

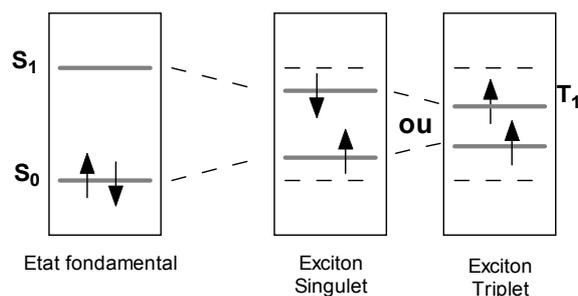


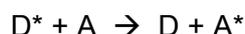
Figure 1.13 : Etats électroniques de l'exciton Singulet et Triplet par rapport à l'état fondamental

Sous excitation lumineuse du matériau organique, on assiste à la création d'excitons contrairement aux cellules solaires à base de silicium qui génèrent directement des porteurs libres. Les excitons sont fortement liés (type Frenkel) et leur énergie de liaison varie de 0.1 à 0.5 eV [23] ce qui ne permet pas une dissociation thermique ($B_{ex} \gg kT$). Idéalement, tous les excitons générés atteignent un site de dissociation. Comme un tel site peut se trouver à l'autre bout de la couche (interface SC-p/SC-n), il faut que la longueur de diffusion des excitons soit au moins égale à l'épaisseur de la couche. Typiquement, la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est de 20 nm, d'où des efficacités de diffusion excitonique (η_{Diff}) faibles et limitantes.

Lors de la génération des excitons dans la couche organique, la recombinaison géminée, c'est-à-dire la recombinaison du porteur de charge avec sa contre charge initiale, est un facteur limitant et très rapide (de l'ordre de la femto seconde).

1.5.2.c. Diffusion des excitons-Transfert d'énergie intermoléculaire.

Une molécule excitée peut transférer son énergie à une molécule non excitée par des processus de transfert d'énergie. Le processus général de transfert d'énergie entre une molécule excitée (D) et une molécule (A) différente de la première peut s'écrire de la manière suivant :



Ce processus est possible sous réserve que le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur se recouvrent partiellement. Il est important de distinguer les transferts radiatifs et non-radiatifs.

Le transfert d'énergie radiatifs nécessite l'absorption par une molécule A d'un photon émis par une molécule D. Ce transfert implique le recouvrement des spectres d'émission de D et d'absorption de A, et que la distance moyenne entre D et A soit supérieure à la longueur d'onde. Le processus se décompose comme :



Le transfert d'énergie non-radiatif survient sans émission de photons et à des distances inférieures à la longueur d'onde. Il nécessite en plus du recouvrement des spectres d'émission de D et d'absorption de A, la présence d'interaction entre les molécules D et A. Le transfert d'énergie résulte de différents mécanismes d'interactions : interactions coulombiennes (transferts dits "de Förster") ou dues au recouvrement d'orbitales entre molécules (transferts dits "de Dexter").

Le transfert de Förster est dû au couplage résonnant dipôle-dipôle. Il implique l'existence d'une molécule donneur D et d'une molécule accepteur A. Le processus est très rapide (< 1ns) et de longue portée (~10 nm). Lors d'un transfert de Förster, il y a conservation du spin $\Delta S = 0$. Les spins de D et de A devant être conservés lors des transitions du fondamental à l'état excité, seuls les transitions vers l'état singulet de la molécule accepteur sont autorisés. Comme le donneur doit être, typiquement, dans un état singulet pour participer au transfert, la transition autorisée est de type S-S. Une transition S-T peut avoir lieu, mais elle est en fait la décomposition de la transition S_D-S_A (par transfert de Förster) suivie de la transition S_A-T_A par croisement intersystèmes. Une transition T-S est par contre de faible probabilité. Une fois l'excitation transmise à la molécule A, A^* peut se désexciter de manière radiative ou opérer un transfert de charges (voir § 1.5.2.d) La Figure 1.14 donne un exemple de transfert de Förster efficace où par la suite l'accepteur se désexcite de façon radiative en émettant dans le rouge.

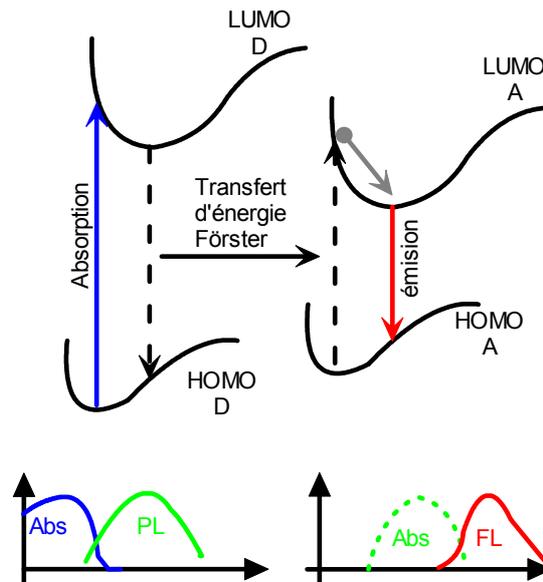


Figure 1.14 : Transfert de Förster. Dans cet exemple, l'accepteur excité se désexcite de façon radiative.

Le transfert de Dexter est un échange direct d'excitons entre molécules donneur et accepteur qui peut s'opérer par saut (ou diffusion) de l'excitation entre les nuages électroniques des molécules voisines. Ce transfert ne s'opère qu'à faible distance (< 2 nm). L'exciton transféré doit garder sa configuration de spin (S-S ou T-T) afin que le spin total du système (D^*A puis DA^*) soit conservé.

Le schéma de la Figure 1.15 résume les transferts d'énergie non radiatifs existant entre molécules.

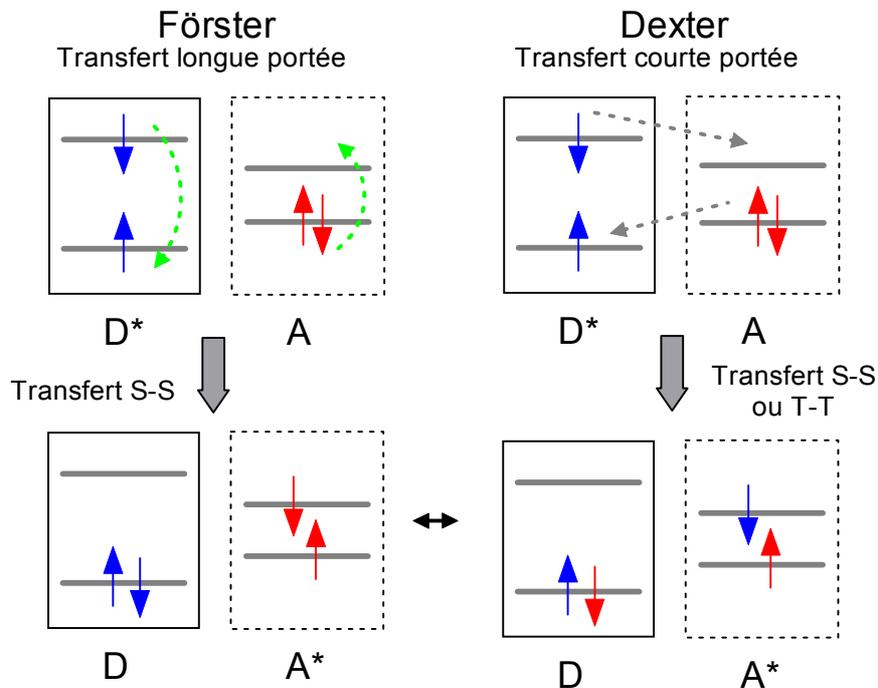


Figure 1.15 : Processus de transfert d'énergie non radiatifs

1.5.2.d. Dissociation des excitons-Transfert de charges inter-moléculaire.

Dans la description classique, la dissociation des excitons en électrons et trous est induite par le champ électrique interne. Certains auteurs [24, 25] ont critiqué cette description considérant la faible valeur du champ électrique moyen dans un matériau organique (typiquement 10^5 V/cm). Un exciton d'énergie de liaison 0.5eV ne peut y être dissocié. Ces auteurs proposent que la dissociation des excitons soit due aux transferts de charges entre les molécules D et A.

Une autre approche est de considérer qu'une diode organique est une jonction p-n à dopage nul. La zone de charge d'espace se réduit alors à l'interface, et le champ devient nul dans tout le volume sauf à l'interface. Le champ appliqué à l'interface devenant de l'ordre de 10^7 V/cm, il est alors suffisant pour dissocier les excitons.

Nous allons voir le rôle des polarons et des excitons dans le transfert de charges entre deux entités moléculaires Donneur et Accepteur. Le schéma des niveaux d'énergie de la Figure 1.16 donne les alignements nécessaires pour un tel transfert de charges.

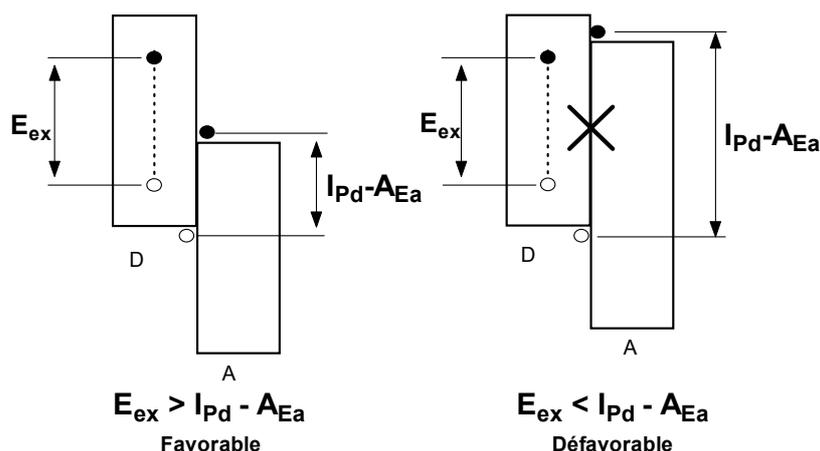


Figure 1.16 : Schéma des niveaux d'énergie requis pour le transfert de charges. D'après P. Peumans [21].

L'exciton dans le matériau D a une énergie E_{ex} plus faible que la différence d'énergie HOMO-LUMO du fait de la forte énergie de liaison de l'exciton. L'état final du transfert de charge est caractérisé par la présence d'un électron dans la BV du matériau A, et d'un trou dans la BC du matériau D. La différence d'énergie est égale à $I_{Pd} - A_{Ea}$.

Le transfert de charge est défavorable si $E_{ex} < I_{Pd} - A_{Ea}$ (Figure 1.16 à droite). Si par contre, $E_{ex} > I_{Pd} - A_{Ea}$ (Figure 1.16 à gauche) les réactions de transfert de charges ont lieu suivant le mécanisme :



Où D et A sont les niveaux fondamentaux du donneur et de l'accepteur, D^* et A^* sont les niveaux excités du donneur et de l'accepteur et D^+ et A^- , sont les polarons positifs ou négatifs du donneur ou de l'accepteur.

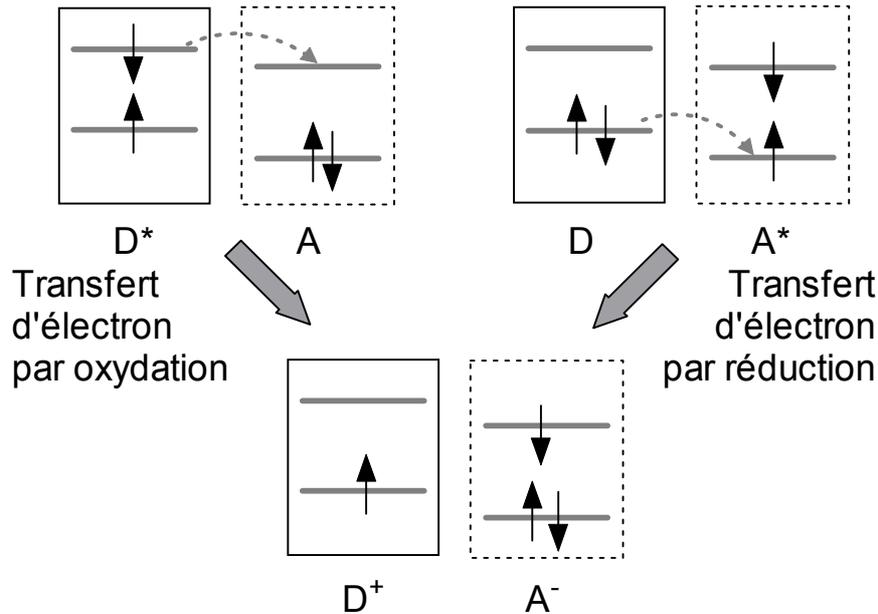


Figure 1.17 : Schéma du transfert de charges entre deux molécules Donneur et accepteur. D et A sont les niveaux fondamentaux du donneur et de l'accepteur, D* et A* sont les niveaux excités du donneur et de l'accepteur et D⁺ et A⁻ sont les polarons positifs ou négatifs du donneur et de l'accepteur.

Le schéma de la Figure 1.17 reprend le processus de transfert de charges entre deux molécules donneur et accepteur.

Le transfert de charge montre l'importance jouée non pas par les gaps des matériaux mis en contact mais par la position relative de la HOMO du D et la LUMO de A (la différence $I_{Pd} - A_{Ea}$).

Le processus de transfert de charges est le plus rapide de tous les processus en compétition ($t_{\text{Transfert de Charge}} \sim 10^{-15}$ s), on pourrait donc dire que l'efficacité de transfert de charge η_{TC} est de $\sim 100\%$.

Pourtant l'efficacité de dissociation des excitons (η_D) reste souvent faible ($\eta_D = 10\%$), la plupart des excitons se recombinant de façon géminée. Les dissociations peuvent aussi avoir lieu aux interfaces SC/métal (quenching métallique, transfert d'énergie) ou sur des impuretés comme l'oxygène. Les charges générées par la dissociation d'un exciton peuvent aussi subir une recombinaison géminée. Si un exciton se dissocie sur un piège situé dans le volume du matériau, ce dernier gardera un des porteurs piégé dans son puits de potentiel et libérera l'autre porteur. Il s'agit alors de photoconductivité et non d'effet PV. Enfin, même si les conditions de transfert de charges sont respectées, l'exciton peut effectuer une conduction par saut vers le matériau à plus faible gap, sans se dissocier. Il se recombinera finalement sans donner sa contribution au photocourant.

1.5.2.e. Transport et collecte des charges : η_{cc}

Le transport des charges est affecté par les recombinaisons sur le trajet vers les électrodes. C'est plus particulièrement le cas des diodes Schottky où le même matériau transporte aussi bien des électrons que des trous. De plus, des interactions avec des atomes ou d'autres charges peuvent ralentir les charges et donc limiter le courant.

Une fois les excitons dissociés, l'efficacité de collecte des charges libres aux électrodes est théoriquement élevée ($\eta_{CC} \sim 100\%$) car les contacts SC/Métal sont de type ohmique dans le cas des hétérojonctions D-A. Pourtant, les charges peuvent être confrontées à une dernière barrière créée par l'oxydation de l'électrode métallique à bas travail de sortie (Calcium 2.8eV, ou aluminium 4.2eV).

Dans le cas des diodes de type D-A, le matériau D devra être en contact avec l'électrode au plus grand travail de sortie ϕ_{m1} , comme l'ITO, et le matériau A avec l'électrode au plus faible travail de sortie ϕ_{m2} , comme l'aluminium.

1.6. Grandeurs caractéristiques

1.6.1. Efficacité Quantique Externe : EQE

Pour une cellule basée sur la dissociation des excitons par transfert de charges à une interface Donneur-Accepteur, le rendement quantique externe EQE (pour External Quantum Efficiency) est défini comme le rapport du nombre de porteurs de charges générés et du nombre de photons incidents.

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

Dès lors, on peut écrire le rendement EQE comme le produit des efficacités des étapes successives du processus. Nous avons décrit ces étapes dans le paragraphe précédent ainsi que sur la Figure 1.10.

On peut donc écrire :

$$\text{Eq. 1-10} \quad \text{EQE} \equiv \eta_A \times \text{IQE} = \eta_A \times \eta_{\text{Diff}} \times \eta_{\text{TC}} \times \eta_{\text{CC}}$$

Si on considère, comme expliqué plus haut, que η_{TC} et η_{CC} sont égales à 100%, alors les étapes limitantes viennent de l'absorption menant à la génération des excitons et de la diffusion des excitons vers l'interface Donneur-Accepteur. Ainsi l'efficacité quantique externe devient simplement l'équation :

$$\text{Eq. 1-11} \quad \text{EQE} \approx \eta_A \times \eta_{\text{Diff}}$$

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

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

$$\text{Eq. 1-12} \quad \text{EQE}(\lambda) = \frac{J_{\text{sc}}}{P_i \times e} \times \frac{hc}{\lambda}$$

où J_{sc} est la densité de courant en court-circuit (A/cm^2) et P_i l'éclairement exprimé en W/cm^2 . Numériquement, l'EQE s'écrit :

$$\text{Eq. 1-13} \quad \text{EQE}(\lambda) = \frac{1240 \times J_{sc}}{P_i \times \lambda}$$

avec λ exprimé en nm, J_{sc} en A/cm^2 et P_i en W/cm^2 .

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

$$\text{Eq. 1-14} \quad \text{IQE}(\lambda) = \frac{\text{EQE}(\lambda)}{A(\lambda)} = \frac{\text{EQE}(\lambda)}{1 - 10^{-DO(\lambda)}}$$

En première approximation, le nombre de photons absorbés par la couche peut être donné par $1 - 10^{-DO}$. Une autre correction peut être faite si on considère que les photons non absorbés lors d'un premier passage dans le matériau, peuvent être réfléchis par le métal et donc être de nouveau absorbés par le matériau. Dès lors, $A = 1 - 10^{-2 \cdot DO}$. Cette correction d'un facteur 2 est tout de même trop forte, puisque le métal n'est pas totalement réfléchissant (une couche de 80 nm d'Aluminium laisse passer ~6% de la lumière).

Si on admet l'existence d'une zone de déplétion à la jonction Schottky, le nombre n_c de charges collectées aux électrodes sera égal au produit du nombre n_p de photons absorbés dans cette zone d'épaisseur W par le rendement quantique de photogénération R_{ph} [26] soit :

$$\text{Eq. 1-15} \quad n_c = R_{ph} \cdot n_p \cdot T_{ITO} \cdot (1 - \exp(-\alpha W))$$

en considérant un éclairement côté ITO (corrigé de la transmission T_{ITO}), et le coefficient d'absorption α du matériau.

Le photocourant en éclairement monochromatique s'écrit alors pour une jonction Schottky comme le produit de n_c par la charge élémentaire soit:

$$\text{Eq. 1-16} \quad I_{ph}(\lambda) = e \cdot R_{ph}(\lambda) \cdot n_p(\lambda) \cdot T_{ITO}(\lambda) \cdot (1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot W))$$

Le rendement quantique de photogénération dépend de la longueur d'onde mais une valeur moyenne du rendement quantique de photogénération pour toutes les longueurs d'onde simplifie le modèle mathématique dans un premier temps.

La courbe théorique de photocourant peut alors être ajustée en jouant sur la largeur de la zone déplétée W et sur le rendement quantique de photogénération afin d'épouser la courbe de photocourant expérimentale.

Le modèle de boîte de D. Meissner [27] peut être appliqué dans le cas d'une diode de type hétérojonction D-A. Alors que nous avons pu aisément appliquer le modèle pour les

diodes Schottky (Eq. 1-21), nous n'avons pas pu le faire pour les diodes à hétérojonction D-A, ne pouvant pas tracer les profils d'absorbance des matériaux et obtenir les constantes optiques n et k du matériau.

1.6.2.Circuit électrique équivalent

Le tracé du circuit électrique équivalent d'un système est fréquemment utilisé afin de décrire son comportement électrique à l'aide de composants électriques (Source, résistance, diode) [28, 29]. Nous allons décrire ici par cette méthode une diode PV inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

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

Eq. 1-17
$$I_d = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right)$$

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

Les schémas de la Figure 1.18 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire PV idéale sous éclaircment.

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

Eq. 1-18
$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_{ph}$$

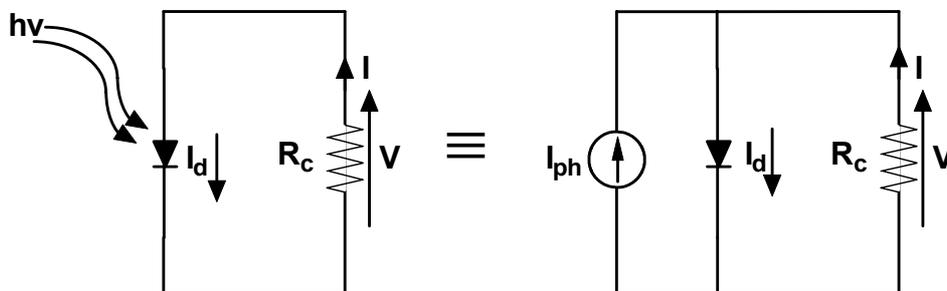


Figure 1.18 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV idéale sous éclaircment.

Pour passer aux cas des diodes réelles (Figure 1.19), il faut modifier le schéma électrique en prenant en compte les pertes dues aux résistances série et shunt (R_s et R_{sh}) de la cellule. La loi des nœuds donne :

Eq. 1-19
$$I + I_{ph} = I_d + I_{sh}$$

Eq. 1-20

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

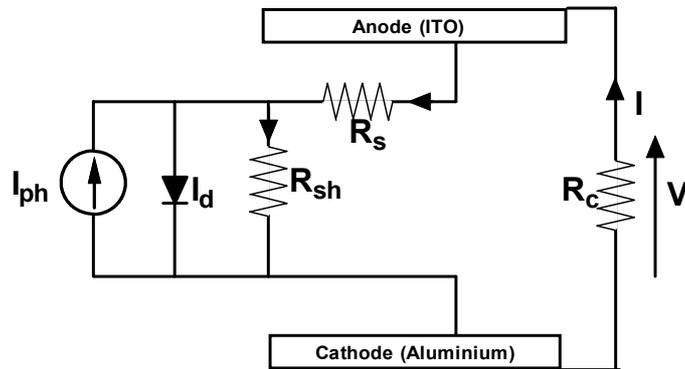


Figure 1.19 : circuit électrique équivalent d'une cellule solaire PV réelle sous éclairage

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

$$\text{Eq. 1-21} \quad I \times \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}} \right) - \frac{V}{R_{sh}} + I_{ph} = I_s \left(\exp \left(\frac{e}{nkT} (V - I \times R_s) \right) - 1 \right)$$

ou encore :

$$\text{Eq. 1-22} \quad I = \frac{R_{sh}}{R_s + R_{sh}} \left[I_s \left(\exp \left(\frac{e}{nkT} (V - I \times R_s) \right) - 1 \right) - I_{ph} + \frac{V}{R_{sh}} \right]$$

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

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

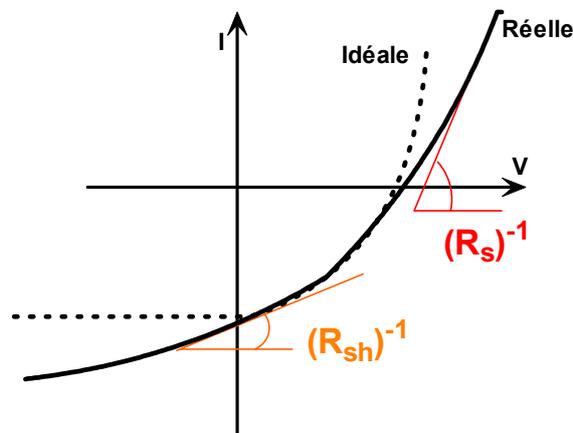


Figure 1.20 : Définition des résistances série et shunt

1.6.2.a. Paramètres Photovoltaïques extraits de la caractéristique I-V

En dessinant la caractéristique courant-tension d'une cellule dans l'obscurité et sous éclairage, il est possible d'évaluer les performances et le comportement électrique des diodes PV [30-32].

On définit ainsi, selon la Figure 1.21 :

- la densité de courant de court circuit J_{sc} , est obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0V. Elle est proportionnelle à l'éclairement incident.
- la tension en circuit ouvert V_{oc} mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- J_{max} et V_{max} , coordonnée de courant-tension qui maximise la puissance délivrée par la cellule $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ (rectangle gris foncé). Plus cette zone rectangulaire est grande, plus la caractéristique ressemble à un rectangle d'aire $V_{oc} \times J_{sc}$ (rectangle gris clair).
- Le Facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF) est le rapport des aires de ces deux rectangles.

Eq. 1-23
$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique I-V.

- Le rendement de conversion PV η s'exprime par le rapport :

Eq. 1-24
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{P_i} \times FF$$

où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2). Le rendement, souvent exprimé en pour-cent, est un paramètre clef de productivité des cellules, mais doit toutefois être évalué avec soin et sans confusion avec l'EQE [33].

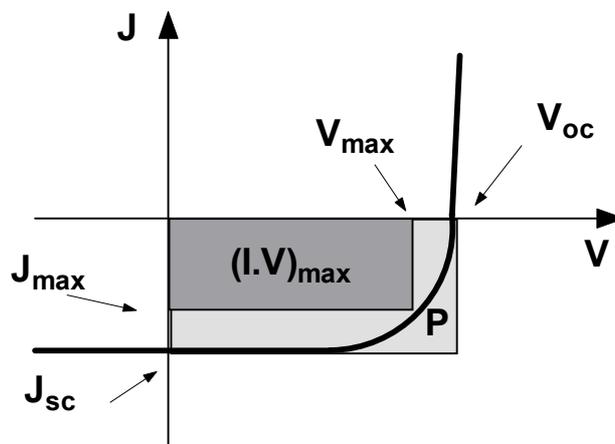


Figure 1.21 : Caractéristique I-V et définitions des paramètres PVs

La puissance incidente est parfois corrigée de la transmission des couches ITO/PEDOT estimé à 80% [34-36] par mesure du spectre en transmission.

Nous n'appliquerons pas cette correction de la transmission, considérant plutôt l'efficacité du dispositif que celle des matériaux .

1.6.2.b. Estimation de l'efficacité limite des cellules organiques

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

$$\text{Eq. 1-25} \quad \eta_{\text{global}} = \eta_A \times \eta_{\text{TC}} \times \text{FF} \times \frac{eV_{\text{max}}}{h\nu}$$

- η_{TC} est l'efficacité de transfert de charges, elle dépend du champ interne. On peut attendre une valeur de 100% pour une zone de champ fort, par exemple pour la jonction active [37-39]. Dans une couche homogène, cela nécessite pour l'exciton d'avoir une longueur de diffusion proche de l'épaisseur de la couche, ce qui a déjà été vu pour des pigments [40].
- η_A est l'efficacité d'absorption du matériau. On peut supposer que $\eta_A = 50\%$, compte tenu des forts coefficients d'absorption ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sur une large gamme de longueur d'onde (de 100 à 200 nm).
- FF, le facteur de forme, peut être pris proche de 1 (~0.8) si la résistance série est faible ($R_s < 50 \Omega$) et la résistance shunt grande ($R_{\text{sh}} < 25 \text{ k}\Omega$).
- Enfin, le rapport d'énergie $eV_{\text{max}}/h\nu$ entre l'énergie électrique extraite (0.5 eV) et l'énergie de photons absorbés (2eV) donne la valeur $\frac{1}{4}$.

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

1.6.2.c. Altération de la caractéristique I-V

Nous allons étudier les différents facteurs influençant la forme de la caractéristique I-V et donc modifiant la tension V_{oc} ou le courant I_{sc} . Nous allons de plus tenter de relier ces facteurs aux matériaux.

- **Courant de saturation I_s influençant V_{oc}**

Le courant I_d d'une diode idéale ($R_s=0$, $R_{\text{sh}} \rightarrow \infty$) dans le noir suit l'équation de Shockley (Eq. 1-17). I_d augmente exponentiellement pour des tensions positives. Sous illumination, le courant est la somme de I_d et de I_{ph} (Eq. 1-18).

La tension maximale extraite de la diode est obtenue quand le photocourant annule le courant d'obscurité. Dans Eq. 1-18, il suffit de poser $I=0$, pour obtenir une relation entre V_{oc} et I_s pour un I_{ph} donné:

$$\text{Eq. 1-26} \quad V_{\text{oc}} = \frac{nkT}{e} \ln \left(\frac{I_{\text{ph}}}{I_s} + 1 \right)$$

Ainsi, une diminution du courant de saturation I_s entraîne une augmentation de V_{oc} . Notons qu'une diminution d'un facteur 10 de I_s , n'entraîne qu'une augmentation de 50mV de V_{oc} .

Il est intéressant de relier I_s aux propriétés du matériau :

- Pour une jonction p-n, ce sont les relations de Shockley qui donnent:

Eq. 1-27
$$I_s = e \cdot \left(\frac{D_n}{L_n} \cdot n_{p0} + \frac{D_p}{L_p} \cdot p_{n0} \right)$$

où D_n et D_p sont les coefficients de diffusion des électrons et des trous, L_n et L_p les longueurs de diffusion des porteurs de charges définies par $L = \sqrt{D \cdot \tau}$ où τ est la durée de vie des porteurs, et enfin, où n_{p0} et p_{n0} sont les concentrations d'électrons et de trous à l'équilibre dans la région neutre p et n respectivement.

Enfin, la relation d'Einstein permet de relier le coefficient de diffusion D à la mobilité du porteur et donc au matériau : $e \cdot D = \mu \cdot k \cdot T$.

- Pour une jonction Schottky, le courant de saturation suit la théorie d'émission thermoionique et s'écrit:

Eq. 1-28
$$I_s = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{MS}}{kT}\right)$$

où A^* est la constante de Richardson, et ΔE_{MS} la barrière de potentiel entre le métal et le SC. Or ΔE_{MS} est typique du matériau puisqu'il est relié à son affinité électronique et à son gap.

- **Effets des résistances série R_s et de shunt R_{sh}**

A partir de simulations numériques de Eq. 1-22, on peut étudier les effets de R_{sh} sur la forme de la caractéristique si on donne aux autres paramètres les valeurs typiques des cellules organiques ($I_s \sim 1\text{pA}$, $I_{sc} \sim 1\text{nA}$, $R_s \sim 100\Omega$). La diminution de R_{sh} augmente la pente de la courbe dans le troisième quadrant, et diminue le caractère redresseur dans le premier quadrant. La tendance est alors de diminuer la tension V_{oc} .

L'effet de l'augmentation de la résistance série R_s est de diminuer la pente dans le premier quadrant de la courbe et principalement de diminuer le courant de court-circuit I_{sc} .

- **Autres effets**

Si le courant de court-circuit diminue, alors le facteur de forme FF et la tension V_{oc} diminuent. Il faut que I_{sc} soit au moins de trois ordres de grandeur plus grand que le courant de saturation I_s pour que le facteur de forme FF soit indépendant de l'intensité lumineuse incidente.

La photoluminescence influence aussi la tension V_{oc} . Selon [41], l'efficacité de photoluminescence Φ_{PL} peut être considéré comme un facteur de correction du courant de saturation I_s d'une diode idéale. Le courant dans la diode s'écrira alors:

$$\text{Eq. 1-29} \quad I_d = \frac{I'_s}{\Phi_{PL}} \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right)$$

Le courant de saturation est donc limité par la luminescence du matériau. Il semble qu'un matériau très luminescent (en solution) donne tout de même un fort V_{oc} et I_{sc} , comme les dérivés de pérylènes par exemple.

1.6.2.d.Tension V_{oc} maximale

D'après Eq. 1-26, V_{oc} est d'autant plus grand que le courant de saturation I_s est petit et que le photocourant I_{ph} est grand. On a vu aussi que la valeur maximale pour V_{oc} était la différence de potentiel interne sous éclairage et dans l'obscurité. La différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité d'un électron après photoexcitation peut aussi être vu comme la tension maximale pour le dispositif. On a remarqué en effet que la tension de sortie d'une diode PV augmente avec l'énergie d'excitation. En pratique, c'est le gap du matériau qui limitera la V_{oc} , les électrons photoexcités et promus dans la BC se désexcitant par conversion interne jusqu'au bas de la bande.

Il a été remarqué qu'une grande différence de travaux de sortie $\Delta\Phi_{ts}$ entre les électrodes augmente aussi la tension V_{oc} [42]. Ainsi, un métal au travail de sortie faible côté collecteur d'électrons, et grand côté collecteur de trous peut permettre d'augmenter V_{oc} . La limite vient du métal qui devient plus facilement oxydable si son travail de sortie est trop faible (le calcium doit être protégé par exemple).

Toutefois, la présence d'oxyde (comme Al_2O_3) peut avoir pour conséquence l'augmentation de la V_{oc} . La barrière due à cette couche d'oxyde isolante est tout de même un inconvénient majeur pour l'extraction des charges photogénérées, et pour la résistance série.

On retiendra finalement que :

- pour une diode Schottky organique, V_{oc} est limitée non pas par $\Delta\Phi_{ts}$ mais par le gap E_g du matériau.
- pour une diode de type hétérojonction p-n organique, selon quel terme est le plus grand, c'est soit $\Delta\Phi_{ts}$ soit la différence d'énergie E_{gDA} (différence entre la LUMO de A et la HOMO de D) qui détermine la valeur maximale de V_{oc} .

1.6.2.e.Diagramme de bande et caractéristique I-V

La Figure 1.22 présente un simple modèle reliant la caractéristique I-V au diagramme de bande d'énergie [20]. On suppose dans ce modèle que les bandes restent linéaires et non courbées, en prenant comme hypothèse que le champ électrique qui conduit les

charges aux électrodes est homogène dans tout le matériau. Nous avons pris comme référence de potentiel (masse) l'électrode de plus faible travail de sortie (la cathode en aluminium). Un courant positif est donc délivré par la diode lorsqu'elle est polarisée en direct. Le courant de court-circuit est par contre négatif suivant notre convention. Dans les tableaux récapitulatifs des parties expérimentales, sa valeur sera donnée en valeur absolue. Pour obtenir les points dans le premier et troisième quadrant, il est nécessaire d'appliquer une tension aux bornes du dispositif. Le troisième quadrant (fonctionnement en récepteur $P=IV>0$) caractérise la photoconductivité du matériau (diminution de la résistance sous éclairage). Le quatrième quadrant (fonctionnement générateur $P<0$) présente les tensions et courants générés par la diode, et donc le caractère photovoltaïque (apparition d'un photocourant et d'une phototension sans application d'une tension externe).

Pour $V<0$ (a), la barrière de potentiel entre le matériau n et p augmente et s'oppose à la diffusion des électrons du SC-n vers le SC-p. Le courant de diffusion diminue donc, et le courant de dérive (électrons du SC-p descendant la barrière vers le SC-n) reste quasiment constant. Le flux d'électrons se fait du SC-p vers le SC-n (les trous en sens inverse). Le courant total diminue avec la polarisation.

A $V=0$ (b), le courant est égal au courant de court circuit. Les niveaux de Fermi des électrodes métalliques s'égalisent. Le courant est toujours dû au courant de dérive. On a vu que $I_{sc} = I_d + I_{sh} - I_{ph}$.

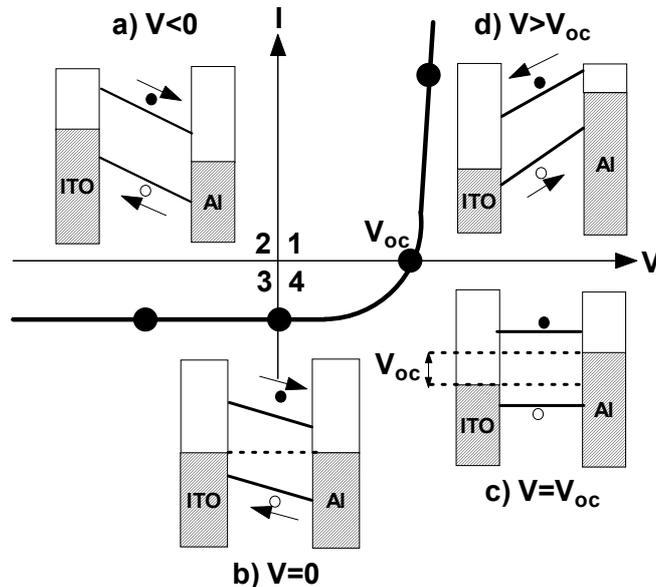


Figure 1.22 : Diagramme d'énergie et caractéristique I-V; numérotation des quadrants

A $V=V_{oc}$ (c), on se trouve en situation de bandes plates. Le courant est nul : les courants de dérive et de diffusion s'équilibrent. Dans l'hypothèse d'un E_{gDA} petit, la différence de travail de sortie entre les électrodes donne le V_{oc} .

Pour $V>V_{oc}$ (d), la polarisation s'oppose de plus en plus au champ interne, le courant de diffusion peut dès lors prédominer sur le courant de dérive. Les électrons s'écoulent ainsi du SC-n vers le SC-p.

1.6.3. Discussion

Certains auteurs [24, 25] ont critiqué l'utilisation du formalisme classique des semi-conducteurs inorganiques pour décrire les matériaux organiques.

Dans leur nouveau formalisme, on ne parle plus de jonction p-n, mais D-A, puisque dans les matériaux organiques, les concentrations de dopants sont faibles (principalement l'oxygène) voir nulles. Dès lors, on ne peut plus parler de zones de déplétion de charges ni de dissociation excitonique par le champ interne.

Il n'a jamais été réalisé de véritables jonctions p-n organiques exception faite de la cellule ZnO (dopé Al) / Pentacène (dopé Br) de J. H. Schön ([43], article rétracté en 2003) ou des diodes à base de phtalocyanine intentionnellement dopée p (F₄-TCNQ) de D. Pfeiffer [44] ou de D. Meissner et Y. Shirota à base de phtalocyanine de titane dopé au C₆₀ [37]. Un autre cas de dopage de type n de pérylène pour application PV, sans toutefois de réalisation concrète, est décrit dans un article de B.A. Gregg en 2001[45]. C'est B.A. Gregg qui, le premier, a lancé l'idée de renommer les cellules solaires organiques en cellules solaires "excitoniques" impulsant un nouveau formalisme de l'effet PV organique.

Selon le même auteur [24, 25], l'hypothèse selon laquelle la dissociation des excitons est conduite dans les jonctions "p-n" par le champ électrique interne est incorrecte le plus souvent. La dissociation de l'exciton serait plus particulièrement conduite par la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur et HOMO de l'accepteur que par le champ interne.

En général, l'énergie de liaison de l'exciton est bien plus grande que la chute de potentiel provoquée par le champ interne sur le rayon de l'exciton (1 nm). En effet, la dissociation des excitons (de rayon 1 nm) nécessitant un champ supérieure à 10⁷ V/cm, elle n'est pas très affectée par le champ interne estimé à 10⁵ V/cm pour une diode de 100 nm d'épaisseur (polarisée sous 1 V et dans l'hypothèse d'une zone de déplétion s'étendant à tout le volume du fait d'un faible taux de dopage, donc dans l'hypothèse d'un champ uniforme dans le volume). Mais, dans la même hypothèse d'un dopage nul, on peut aussi penser que le champ électrique interne est présent dans une zone restreinte à une simple monocouche, par exemple à l'interface de largeur 1 nm, et nul dans le reste du volume. Dès lors le champ à l'interface serait suffisant pour dissocier les excitons car de l'ordre de 10⁷ V/cm. Dans ces conditions le champ interne n'est pas un paramètre utile car on est face à un problème quantique, le transfert de charges.

1.7. Descriptions de cellules solaires organiques

1.7.1. Cellules de type Graetzel

Les cellules de type Graetzel sont comparables à des pompes à électrons mues par l'énergie lumineuse absorbée comme présentée sur la Figure 1.23. Les fonctions d'absorption de la lumière et de transport de charges y sont distinctes. Le fonctionnement des cellules est décrit ci-dessous.

Le sensibilisateur (S) est greffé à la surface d'un oxyde SC poreux nanostructuré (le dioxyde de titane TiO_2) qui agit comme une éponge pour le colorant. Il absorbe les rayons solaires incidents et passe dans un état excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du TiO_2 . Les électrons ainsi injectés traversent la couche de TiO_2 et sont ensuite recueillis par un collecteur de courant vers le circuit extérieur. Il y a alors production d'énergie électrique. Le sensibilisateur, laissé sous forme S^+ , échange sa charge positive contre un électron (interception ou réduction de S^+) au médiateur redox qui s'oxyde. Le sensibilisateur retourne dans son état fondamental S_0 et le médiateur donne la charge positive à la contre électrode (CE). Il retourne à sa forme réduite avec ce dernier transfert d'électron venant de la CE.

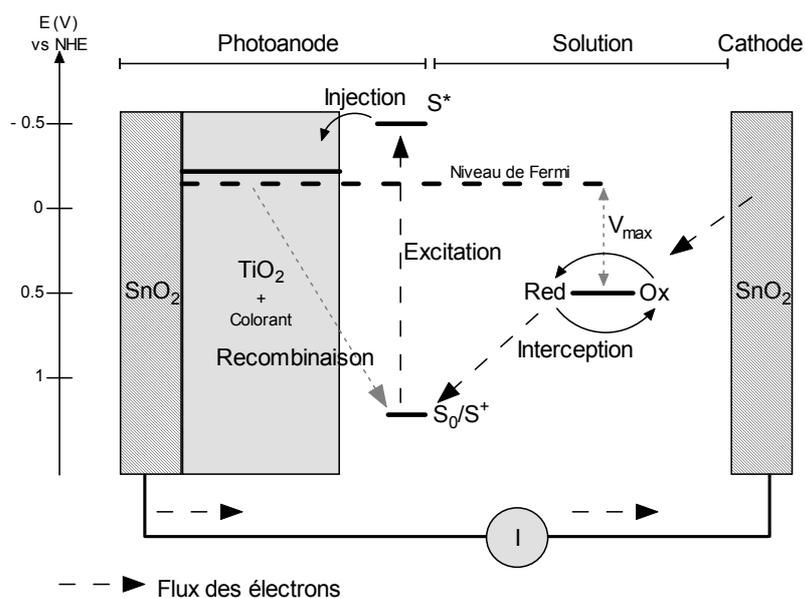


Figure 1.23 : Schéma de principe et énergétique d'une cellule solaire à colorant. (d'après Laboratoire for Photonics and Interfaces, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)

Le flux d'électron de la CE vers le sensibilisateur via le couple médiateur est permis par la présence du champ électrique interne au matériau et boucle le cycle des réactions redox. La recombinaison de l'électron depuis la bande de conduction du TiO_2 vers le colorant oxydé S^+ est un processus lent, beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur en solution. De ce fait la séparation de charge est efficace. L'électrolyte organique est souvent le nitrile et contient le couple médiateur Triiodure/Iodure ($\text{I}^{3-} + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$). La CE est un substrat de verre / SnO_2 plus une infime couche de platine servant de catalyseur à la réduction du médiateur. La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydoréduction du médiateur et le niveau de Fermi du SC.

La cellule de type Graetzel est une cellule photoélectrochimique présentant des avantages uniques, tels que l'utilisation de matériaux de faible coût (TiO_2) et la possible simplicité de fabrication. Les performances de conversion PV atteignent aujourd'hui 10% [46, 47].

Les premiers sensibilisateurs étaient des complexes organométalliques à base de Ruthénium ou d'Osmium. Des sensibilisateurs organiques comme les mérocyanines, les coumarines ou les phénothiazine [48] donnent des rendements de conversion très

encourageants (6.8% sous 100 mW/cm² AM1.5 [49]) malgré leurs couvertures spectrales plus réduites que les complexes de Ru.

Malheureusement, un électrolyte liquide est actuellement indispensable pour le transport des charges positives au sein de la cellule. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un conducteur de trous solides serait une percée technologique.

L'emploi de polymères conducteurs comme le poly(bithiophène), le P3OT (0.15% sous 60 mW/cm², [50]), le polypyrrole [51] (0.1% sous 22 mW/cm²) montre des signes encourageants. Enfin, des SCs minéraux de type p comme le iodure de cuivre CuI [52] ou le CuSCN [53, 54] imprégnant le TiO₂ poreux sont étudiés actuellement.

1.7.2. Cellules de type hétérojonction en volume

En 1995, les groupes de A. Heeger à Santa Barbara [55, 56] et de R. H. Friend à Cambridge [57], ont parallèlement montré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits entre un polymère conjugué (PPV) et le C₆₀. Ce processus deviendra la base des cellules solaires de type hétérojonction en volume. Le principe peut être schématisé comme sur la Figure 1.24.

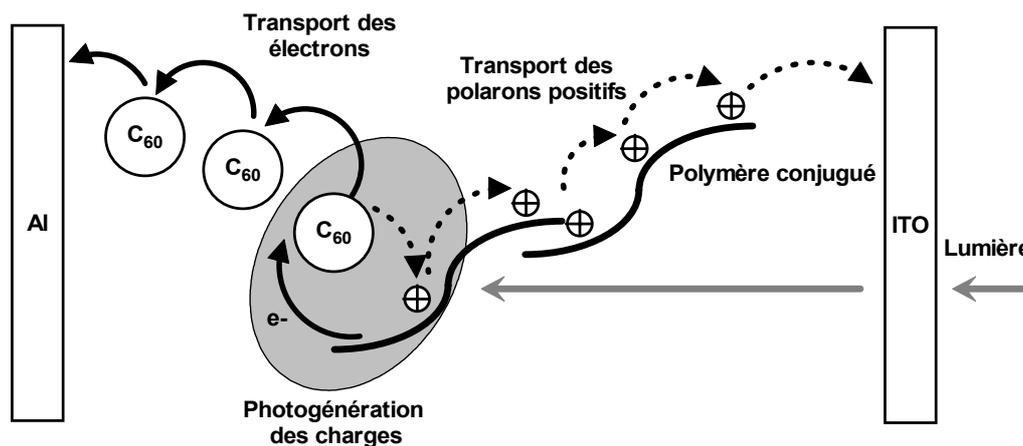


Figure 1.24 : Schéma de principe de la photogénération de charges dans une cellule de type hétérojonction en volume.

Cette structure de type « réseaux interpénétrés » a été le plus souvent employée en mélangeant des dérivés du PPV au caractère donneur (MEH-PPV, MDMO-PPV) [56-59] à l'accepteur C₆₀ modifié (PCBM).

Les performances atteintes dépendent fortement de la morphologie des films et de l'absence de ségrégation des différentes phases. Un rendement de conversion global de 2.5% [60] sous 80 mW/cm² (AM1.5) a été démontré dans une hétérostructure MDMO-PPV:PCBM (1:4 en masse, dans le chlorobenzène) à Linz dans le groupe de N.S. Sariciftci.

Les travaux de L.S. Roman *et al.* ont associés le polythiophène au C₆₀ et ont réalisé une structure à hétérojonction donneur-accepteur en volume [61, 62]. Ces publications montrent aussi qu'en présence de C₆₀, la photoluminescence est nettement réduite,

indiquant une séparation des charges photoinduites. Le rendement à 100 mW/cm² est de 0.005%, mais le rendement d'EQE à 500nm (1.5mW/cm²) monte à 15%.

Avec plus de succès, N.S. Sariciftci a utilisé récemment le poly(3-héxyl)-thiophène (P3HT) couplé au PCBM et a démontré, après traitement thermique de la cellule, une efficacité de 2.5% [63].

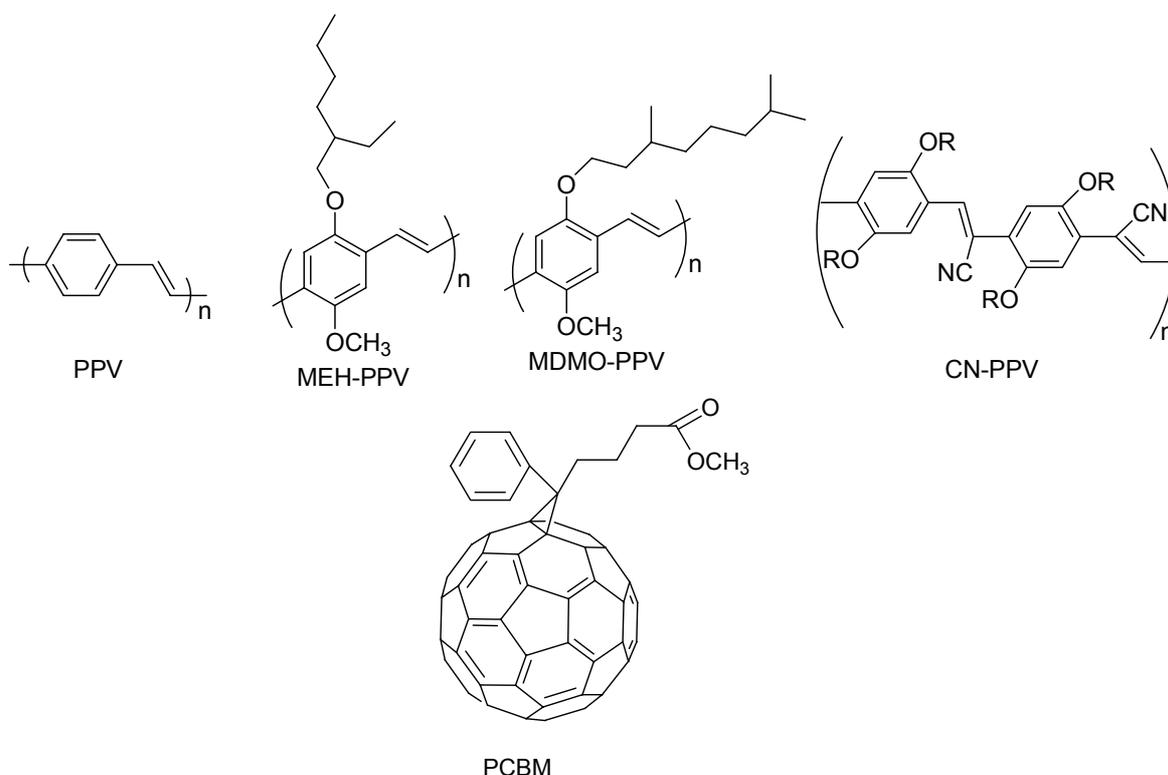


Figure 1.25 : PPV, MEH-PPV, MDMO-PPV, CN-PPV et PCBM.

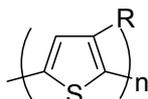
De nombreux essais de structures ont été tentés. R.H. Friend a décrit en 1998 une diode bicouche obtenue par pressage et recuit contrôlé (structure dite laminaire) à base de POPT et de CN-PPV [64]) dont le rendement global de conversion monte à 1.9% et l'efficacité quantique à 29%.

Enfin, une autre voie choisie est la réalisation d'une structure où donneur et accepteur sont intimement liés, c'est-à-dire où l'accepteur est greffé sur la chaîne du donneur. C'est la voie choisie par J.F. Nierengarten qui greffe le C₆₀ sur un oligophénylènevinylène OPV [65]. Les résultats ont montré la compétition entre le transfert d'électron photoinduit et le transfert d'énergie entre le OPV et le C₆₀.

1.7.3. Cellules de type hétérojonction bicouche

- **A base de polymères**

Les polymères de la famille du polythiophène sont largement utilisés dans tous les domaines de l'électronique plastique.



PT

Figure 1.26 : Polythiophène (PT)

Des cellules de type Schottky Al/poly(3-méthylthiophène)/Au ont été réalisées électrochimiquement par S. Glénis *et al.* en 1984 [66, 67]. Les rendements obtenus étaient de l'ordre de 0.01% sous 1mW/cm².

Afin d'éviter la formation d'une couche d'oxyde à l'interface SC-Aluminium, des cellules ont été réalisées en utilisant le SC inorganique transparent TiO₂. Les rendements ont atteints 0.008% sous 100mW/cm² et 0.3% en monochromatique [68].

Dans le groupe de J.M. Nunzi, L. Sicot [31] a travaillé sur des structures D-A « hybride » ITO/molécules/polymère dopé/Or à base de dérivé de pérylène (accepteur) et de P3BT dopé par un colorant. Le rendement maximal mesuré était de 0.15% de 0.2 à 200mW/cm², et l'EQE maximal atteignait 1.4%. L'approche proposée par C. Sentein [69] d'orientation de molécules par un champ externe (poling) a été appliquée au P3BT contenant une molécule polaire et un colorant. Une amélioration des rendements d'un facteur 40 a été montré sur cette diode Schottky [70].

- **A bases de molécules évaporées**

Les cellules PVs organiques de type bicouche évaporées ont été étudiées depuis près de trois décennies [28, 71, 72].

La plupart ont porté sur des diodes à base de phthalocyanines et de pérylènes, faisant suite à la performance de la diode de C. W. Tang de Eastman Kodak en 1986. La cellule réalisée par C.W. Tang [72] à base de phtalocyanine de cuivre et de dérivé de pérylène pris en sandwich entre des électrodes d'ITO et d'argent affiche un rendement de conversion de 1% sous 75mW/cm² (AM2).

M. Hiramoto en 1990 reprend la cellule de Tang avec une cellule ITO/Me-PTCDI/H₂Pc/Au et étudie l'effet de l'introduction de gaz (O₂, H₂, NH₃) pendant l'évaporation sur les performances PVs des cellules [73]. O₂ agit bien comme un piège à électron pour le dérivé de pérylène (type n). Par contre, le dopage à H₂ ou NH₃ améliore les performances considérablement. Sous 76 mW/cm² et sans correction des pertes optiques, une cellule non dopée, dopée H₂ et dopée NH₃, donne des rendements respectivement de 0.3%, 0.56% et 0.34%. Dans la publication, un facteur de correction est appliqué correspondant à la transmission de l'ITO de 73% sur le visible; les valeurs données sont alors supérieures à celles données ici. L'introduction d'une fine couche d'or (<2 nm) entre les deux couches organiques permet de doubler la tension de circuit ouvert (création d'une diode dite tandem, c'est-à-dire mise en série) mais diminue le photocourant [74], de par l'absorption de la feuille d'or.

D. Meissner depuis 1991 [75] travaille sur ces cellules de type Tang à base de phthalocyanines et de pérylènes sans toutefois l'égaliser. Les premiers résultats [76] donnaient des rendements de 0.014% (V_{oc}=0.45V, 36μA/cm² probablement sous 30mW/cm²). Meissner propose ensuite dans ses différents articles parus en 2000 l'insertion d'une couche co-évaporée de fullerène et de phtalocyanine de zinc (1:1) entre les deux

couches de la structure classique (ITO/ZnPc/Pérylène/Or). Le rendement de la cellule augmente de façon significative jusqu'à 1% sous AM1.5 [27, 33, 75, 77, 78].

Enfin, une étude systématique a été effectuée par D. Wöhrle [79] en 1995 en composant des cellules avec quatre phthalocyanines différentes comme donneur et deux dérivés de pérylènes comme accepteur. Il a étudié la reproductibilité des cellules, l'influence de la pureté, des vitesses d'évaporation, de la température du substrat et enfin de l'épaisseur des films. Le plus fort rendement obtenu est de 0.43% sous 100mW/cm² pour une diode ITO/diméthyl pérylène (D1P) 25nm / ZnPc 50nm /Au délivrant 3.53mA/cm² sous 0.4V et un FF de 0.3.

La barrière du 1% a été récemment dépassée par S.R. Forrest sur une structure CuPc/C₆₀ aux électrodes modifiées, atteignant 3.6% d'efficacité de conversion sous 150 mW/cm² AM1.5 pour une très faible surface de cellules de 1 mm² [80]. Ces résultats n'ont toutefois pas encore été reproduits malgré les efforts consentis [81].

Les cellules à base de systèmes conjugués linéaires, exception faite du PPV, ont été rarement étudiées. Un rare exemple de cellule à base de polythiophène et d'un dérivé de pérylène est donné par Shirota en 1995 dans [82]. La cellule ITO/ PTCBI (40nm) / 8T(30nm) /Au délivre une tension de 0.42V, un photocourant de 2.9mA/cm² pour un facteur de forme FF=0.5. Le rendement sous 105mW/cm² monte à 0.59% pour une surface active de cellules de 0.05 cm². Ce résultat s'explique par la bonne mobilité des charges dans le 8T (10⁻⁴ cm²/V.s [83]), un spectre d'absorption poussé jusqu'à 560nm et un potentiel d'oxydation du 8T assez bas.

Des cellules à base de PPV couplé à des accepteurs comme le C₆₀ évaporé [84] ou le diméthyl pérylène D1P [85] ont été rapportées par J.J.M. Halls et R.H. Friend. Les résultats sont faibles mais ont permis d'estimer la longueur de diffusion excitonique du PPV entre 7 et 9 nm.

Enfin, D. Fichou a montré l'importance de l'orientation des molécules sur le substrat [86]. C. Videlot et D. Fichou [30, 87] ont étudié des cellules Schottky et D-A à base d'octithiophène (8T) non orienté, de 8T vertical et de 8T horizontal. Le photocourant pour un structure D(8T)-A(pérylène) pour le 8T horizontal était supérieur à celui du 8T vertical. Le rendement polychromatique restait faible (10⁻³%), et le rendement d'EQE était de 0.4%.

Il semble que la tendance actuelle est à la co-évaporation des molécules afin de créer un réseau interpénétré de petites molécules. L'idée originale de D. Meissner a fait son chemin, et on pourra lire, en plus de l'article de D. Meissner [37], les articles [88-91] d'autres auteurs sur cette structure.

Sur la base de ces travaux, la première partie de ce travail a été consacrée à la mise en place d'un protocole expérimental pour étudier de manière fiable de nouveaux matériaux pour la conversion photovoltaïque. Le choix d'une structure y sera proposé, et une première série de matériaux accepteurs, couplés à des matériaux donneurs de référence, sera étudiée.

1.8. Références bibliographiques

- [1] Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E. *Applied Photovoltaics* www.pv.unsw.edu.au/am1.5.htm; Bridge Printery: Sidney, **1994**.
- [2] Loferski J. J., Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion, *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 777-784.
- [3] *Photovoltaic and photoactive materials - Properties, technology and applications*; NATO Science Series, Kluwer Acad. Pub., **2002**; Vol. 80.
- [4] Ricaud A. *Photopiles solaires*; Presses polytechniques et universitaires Romandes: Lausanne, **1997**.
- [5] Protin L. and Astier S., Convertisseurs photovoltaïques, *Techniques de l'ingénieur* **1996**, *D 3360*, 1-19.
- [6] Moliton A. In *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants.*; Springer, Ed.: Paris, 2003; p 281.
- [7] Tang C. W. and Van Slyke S. A., Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [8] Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L. and Holmes A. B., Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, *Nature (London)* **1990**, *347*, 539-541.
- [9] Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Lögdlund M. and Salaneck W. R., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature (London)* **1999**, *397*, 121-128.
- [10] Friend R. H. and Greenham N. C., Electroluminescence in conjugated polymers, *Handbook of conducting polymers, II* **1997**, *chap. 29*, 823-845.
- [11] Koezuka H., Tsumura A. and Ando T., Field-effect transistor with polythiophene thin film, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699-704.
- [12] Tsumura A., Koezuka H. and Ando T., Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism, *Synth. Met.* **1988**, *25*, 11-23.
- [13] Horowitz G., Fichou D., Yassar A. and Garnier F., Molecular order in organic-based field-effect transistors, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 163.
- [14] Lin Y. Y., Gundlach D. J., Nelson S. F. and Jackson T. N., Stacked Pentacene Layer Organic Thin Film Transistors with Improved Characteristics, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606-608.
- [15] Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A. and Srivastava P., All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques, *Science* **1994**, *265*, 1682-1684.
- [16] Bao Z., Feng Y., Dodabalapur A., Raju V. R. and Lovinger J., High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1299-1301.
- [17] Seguy I., Destruel P. and Bock H., An all-columnar bilayer light-emitting diode, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 15-18.

- [18] Lyons L. E., Energy band gap inorganic semiconductors derived from electrochemical data, *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 1717-1725.
- [19] Chamberlain G. A., Organic solar cells: a review, *Solar Cells* **1983**, 8, 47-83.
- [20] Petritsch K., Organic solar cell architectures, *Thèse de l'université de Graz (Autriche)* **2000**.
- [21] Peumans P., Yakimov A. and Forrest S. R., Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3693-3723.
- [22] Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, **2001**.
- [23] Hill I. G., Kahn A., Soos Z. G. and Pascal R. A. J., Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 181-188.
- [24] Gregg B. A., Excitonic Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4688-4698.
- [25] Gregg B. A. and Hanna M. C., Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3605-3614.
- [26] Chamberlain G. A. and Cooney P. J., Photoelectric properties of Aluminium/copper phthalocyanine/gold photovoltaic cells, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 66, 88-94.
- [27] Rostalski J. and Meissner D., Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 37-47.
- [28] Simon J. and André J. J. *Molecular semiconductors : Photoelectrical Properties and Solar Cells*; Springer: New York, **1985**.
- [29] Sze S. M. *Physics of semiconductor devices*; Wiley: New York, **1981**.
- [30] Vidélot C., Cellules photovoltaïques organiques: conception, fonctionnement, modélisation, *Thèse de l'université Paris XI Orsay (France)* **1999**.
- [31] Sicot L., Etude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère, *Thèse de l'université Paris XI Orsay (France)* **1999**.
- [32] Nunzi J.-M., Organic photovoltaic materials and devices, *Comptes Rendus Physique* **2002**, 3, 523-542.
- [33] Rostalski J. and Meissner D., Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 61, 87-95.
- [34] Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J. E., Weissortel F., Salbeck J., Spreitzer H. and Grätzel M., Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature (London)* **1998**, 395, 583-585.
- [35] Arici E., Sariciftci N. S. and Meissner D., Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 165-171.
- [36] Jenekhe S. A. and Yi S., Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2635-2637.

- [37] Tsuzuki T., Shirota Y., Rostalski J. and Meissner D., The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanyl phthalocyanine and a perylene pigment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 1-8.
- [38] Fromherz T., Padinger F., Gebeyehu D., Brabec C. J., Hummelen J. C. and Sariciftci N. S., Comparison of photovoltaic devices containing various blends of polymer and fullerene derivatives, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 61-68.
- [39] Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R. H. and MacKenzie J. D., Self-organized discotic liquid crystals for High-Efficiency organic photovoltaics, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122.
- [40] Stübinger T. and Brütting W., Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3632-3641.
- [41] Smestad G. and Ries H., Luminescence and current-voltage characteristics of solar cells and optoelectronic devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *25*, 51-71.
- [42] Ramsdale C. M., Barker J. A., Arias A. C., MacKenzie J. D., Friend R. H. and Greenham N. C., The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 4266-4270.
- [43] Schön J. H., Kloc C. and Batlogg B., Efficient photovoltaic energy conversion in pentacene-based heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2473-2475.
- [44] Pfeiffer M., Beyer A., Plönnigs B., Nollau A., Fritz T., Leo K., Schlettwein D., Hiller S. and Wöhrle D., Controlled p-doping of pigment layers by cosublimation: Basic mechanisms and implications for their use in organic photovoltaic cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 83-99.
- [45] Gregg B. A. and Cormier R. A., Doping Molecular Semiconductors: n-Type Doping of a Liquid Crystal Perylene Diimide, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7959-7960.
- [46] Hagfeldt A. and Grätzel M., Molecular Photovoltaics, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.
- [47] Nazeeruddin M. K., Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A. and Grätzel M., Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613 -1624.
- [48] Argazzi R., Bignozzi C. A., Heimer T. A., Castellano F. N. and Meyer G. J., Light-Induced Charge Separation across Ru(II)-Modified Nanocrystalline TiO₂ Interfaces with Phenothiazine Donors, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2591-2597.
- [49] Hara K., Kurashige M., Ito S., Shinpo A., Suga S., Sayama K. and Arakawa H., Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Com.* **2003**, 252-253.
- [50] Gebeyehu D., Brabec C. J., Padinger F., Fromherz T., Spiekermann S., Vlachopoulos N., Kienberger F., Schindler H. and Sariciftci N. S., Solid state dye-sensitized TiO₂ solar cells with poly(3-octylthiophene) as hole transport layer, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1549-1550.
- [51] Murakoshi K., Kogure R., Wada Y. and Yanagida S., Solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cell with polypyrrole as hole transport layer, *Chem. Lett.* **1997**, 471-472.

- [52] Tennakone K., Kumara G. R. R. A., Kumarasinghe A. R., Wijayantha K. G. U. and Sirimanne P. M., A dye-sensitized nano-porous solid -state photovoltaic cell, *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689-1693.
- [53] O'Regan B. and Schwartz D. T., Efficient Photo-Hole Injection from Adsorbed Cyanine Dyes into Electrodeposited Copper(I) Thiocyanate Thin Films, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1349-1354.
- [54] O'Regan B. and Schwartz D. T., Large Enhancement in Photocurrent Efficiency Caused by UV Illumination of the Dye-Sensitized Heterojunction TiO₂/RuLL'NCS/CuSCN: Initiation and Potential Mechanisms, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1501-1509.
- [55] Yu G., Pakbaz K. and Heeger A. J., Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 3422-3424.
- [56] Yu G. and Heeger A. J., Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510-4515.
- [57] Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature (London)* **1995**, *376*, 498-500.
- [58] Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F. and Heeger A. J., Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science* **1995**, *270*.
- [59] Sariciftci N. S., Braun D., Zhang C., Srdanov V. I., Heeger A. J., Stucky G. and Wudl F., Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585-587.
- [60] Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. and Hummelen J. C., 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.
- [61] Roman L. S., Andersson M. R., Yohannes T. and Inganäs O., Photodiode performance and nano-structure of polythiophene/C60 blends, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1164-1168.
- [62] Roman L. S., Mammo W., Pettersson L. A. A., Andersson M. R. and Inganäs O., High quantum efficiency of polythiophene/C60 photodiodes, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 774-777.
- [63] Padinger F., Rittberger R. S. and Sariciftci N. S., Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85-88.
- [64] Granström M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Andersson M. R. and Friend R. H., Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature (London)* **1998**, *395*, 257-260.
- [65] Eckert J. F., Nicoud J. F., Nierengarten J. F., Liu S. G., Echegoyen L., Barigelletti F., Armaroli N., Ouali L., Krasnikov V. V. and Hadziioannou G., Fullerene-Oligophenylenevinylene Hybrids: Synthesis, Electronic Properties, and Incorporation in Photovoltaic Devices, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467-7479.
- [66] Glenis S., Tourillon G. and Garnier F., Photoelectrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: Doping level and structure effects, *Thin Solid Films* **1984**, *122*, 9.
- [67] Glenis S., Horowitz G., Tourillon G. and Garnier F., Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells, *Thin Solid Films* **1984**, *111*, 93.
- [68] Kajihara K., Tanaka K., Hirao K. and Soga N., Photovoltaic Effect in Titanium Dioxide/Polythiophene Cell, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1997**, *36*, 5537-5542.

- [69] Sentein C., Fiorini C., Lorin A. and Nunzi J. M., Molecular rectification in oriented polymer structures, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 81-82.
- [70] Sicot L., Fiorini C., Lorin A., Raimond P., Sentein C. and Nunzi J. M., Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 49-60.
- [71] Meier H. *Organic Semiconductors*; Verlag-Chemie: Weinheim, **1974**.
- [72] Tang C. W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- [73] Hiramoto M., Kishigami Y. and Yokoyama M., Doping effect on the two-layer organic solar cell, *Chem. Lett.* **1990**, 119-122.
- [74] Hiramoto M., Suezaki M. and Yokoyama M., Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of Tandem Organic solar cell, *Chem. Lett.* **1990**, 327-330.
- [75] Wöhrle D. and Meissner D., Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129-138.
- [76] Siebentritt S., Günster S. and Meissner D., Junction effects in phthalocyanine thin film solar cells, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 1173-1176.
- [77] Meissner D. and Rostalski J., Photovoltaics of interconnected networks, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1551-1552.
- [78] Meissner D. and Rostalski J. In *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*: Glasgow, UK, **2000**.
- [79] Wöhrle D., Kreienhoop L., Schnurpfeil G., Elbe J., Tennigkeit B., Hiller S. and Schlettwein D., Investigations of n/p-junction photovoltaic cells of perylenetetracarboxylic acid diimides and phthalocyanines, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1819-1829.
- [80] Peumans P. and Forrest S. R., Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
- [81] Troadec D., de Bettignies R. and Nunzi J. M., *à paraître* **2003**.
- [82] Noma N., Tsuzuki T. and Shirota Y., alpha-Thiophene octamer as a new class of photoactive material for photoelectrical conversion, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647-648.
- [83] Garnier F., Horowitz G., Peng X. Z. and Fichou D., Structural basis for high carrier mobility in conjugated oligomers, *Synth. Met.* **1991**, *45*, 163-171.
- [84] Halls J. J. M., Pichler K., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B., Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
- [85] Halls J. J. M. and Friend R. H., The photovoltaic effect in a poly(p-phenylenevinylene)/perylene heterojunction, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1307-1308.
- [86] Fichou D., Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on optoelectronic devices, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571-588.

[87] Videlot C., El Kassmi A. and Fichou D., Photovoltaic properties of octithiophene-based Schottky and p/n junction cells: Influence of molecular orientation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 69-82.

[88] Toccoli T., Boschetti A., Corradi C., Guerini L., Mazzola M. and Iannotta S., Co-deposition of phthalocyanines and fulleren by SuMBE characterization and prototype devices, *Synth. Met.* **2003**, 10295.

[89] Murgia M., Biscarini F., Cavallini M., Taliani C. and Ruani G., Interdigitated p-n junction: A route to improve the efficiency in organic photovoltaic cells, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1533-1534.

[90] Gebeyehu D., Maennig B., Drechsel J., Leo K. and Pfeiffer M., Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 79, 81-92.

[91] Peumans P., Uchida S. and Forrest S. R., Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *Nature (London)* **2003**, 425, 158-162.

Chapitre 2 :

Choix d'une structure et évaluation des accepteurs

2. Choix d'une structure et évaluation des accepteurs	43
2.1. Elaboration de cellules de type Schottky	43
2.1.1. Cellule Schottky à base de dipentyl pérylène (D5P)	43
2.1.1.a. Spectroscopie de photocourant	44
2.1.1.b. Caractéristiques I-V	45
2.1.1.c. Influence de l'épaisseur de D5P sur les paramètres photovoltaïques	48
2.1.2. Autres cellules Schottky dérivés de pérylènes	49
2.1.2.a. Cellule Schottky à base de pérylènes fonctionnalisés	50
2.1.2.b. Cellule Schottky à base de PTCBI	53
2.1.3. Diode Schottky à base d'oligothiophène hybride TET	54
2.1.4. Quenching métallique des excitons	56
2.1.5. Discussions sur le choix de la structure	57
2.2. Cellules D-A à base de phtalocyanine et de pérylènes	59
2.2.1. Cellule D-A de référence : CuPc / C ₆₀	59
2.2.2. Evaluation d'accepteurs dérivés du pérylène couplés à la CuPc	61
2.2.2.a. Diode CuPc / D5P	62
2.2.2.b. Diode CuPc / PTCBI	64
2.2.3. Récapitulatif CuPc / Pérylènes	66
2.3. Conclusion	68
2.4. Références bibliographiques	69

2. Choix d'une structure et évaluation des accepteurs

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur des cellules Schottky à base de dérivés de pérylène (accepteur, type n). Puis nous discuterons du choix de la structure à employer (Schottky ou D-A) pour évaluer efficacement l'influence des propriétés de nouveaux matériaux sur les performances de cellules solaires. L'élaboration d'un protocole expérimental nous permettra d'évaluer efficacement des nouveaux composés.

Deux molécules commerciales, la phthalocyanine de cuivre et le **C₆₀**, seront ensuite testés en structure D-A afin de servir de diode de référence pour le reste de notre étude. Nous avons ensuite effectué une estimation des performances d'accepteurs dérivés du pérylène couplés à la **CuPc**. De cette étude, deux candidats potentiellement efficaces nous sont apparus. Ils seront utilisés dans le chapitre suivant pour l'évaluation des donneurs.

Pour l'évaluation des composés, nous avons réalisé au moins deux séries de dépôt, et par série, nous disposons de trois échantillons portant deux électrodes indépendantes soit six échantillons pour la caractérisation.

Le protocole expérimental est détaillé en annexe, et il peut paraître opportun aux lecteurs de consulter ces pages auparavant.

2.1.Élaboration de cellules de type Schottky

2.1.1.Cellule Schottky à base de dipentyl pérylène (D5P)

Nous avons réalisé, lors d'une même évaporation, des cellules Schottky ITO/PEDOT/**D5P**/Al de 20 et 100 nm d'épaisseur pour la couche de **D5P**. Nous présentons ici les résultats obtenus pour ces films de 20 et 100 nm d'épaisseur, puis les résultats obtenus sur différentes séries d'épaisseurs intermédiaires. La molécule de **D5P** est présentée Figure 2.1. Les spectres d'absorption des films de 20 nm et 100 nm, ainsi que les spectres d'absorption du **D5P** en film et en solution dans le dichlorométhane sont présentés Figure 2.2.

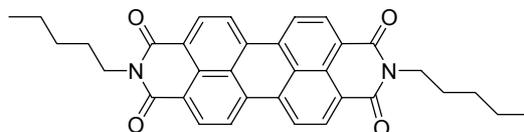


Figure 2.1: **D5P**.

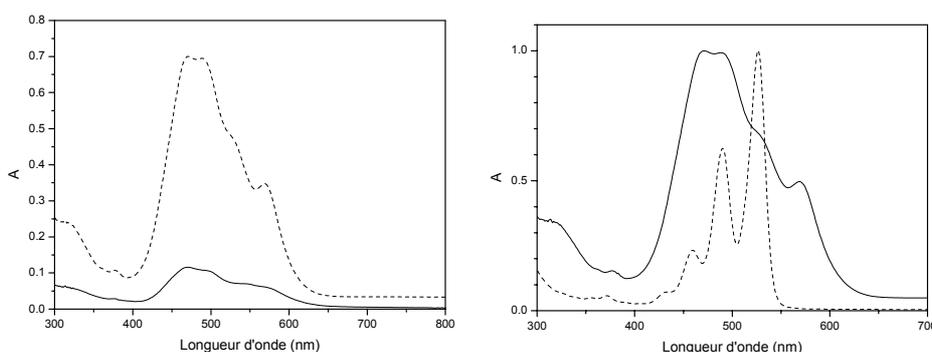


Figure 2.2 : Spectre d'absorption du **D5P** en film d'épaisseur 20 nm (trait plein) et 100 nm (tirets) (gauche) ; Spectre d'absorption en film (trait plein) et en solution (tirets) (droite).

Le spectre d'absorption sur film montre une large bande d'absorption entre 400 et 600 nm avec deux maxima à 489 et 568 nm ainsi que deux épaulements à 471 et 526 nm. En solution dans CH₂Cl₂, les maxima principaux sont à 490 et 526 nm.

2.1.1.a.Spectroscopie de photocourant

La Figure 2.3 présente le spectre d'action de la structure {ITO/PEDOT/**D5P**/LiF/Alu} pour deux épaisseurs de **D5P** : 20 et 100 nm. Pour chaque diode, les mesures sont effectuées à une fréquence de chopper de 100 Hz, et en illuminant côté ITO. Tout d'abord, on remarque que l'EQE augmente d'un facteur 2 quand l'épaisseur du film diminue.

L'allure des spectres est dans les deux cas symbatique, c'est-à-dire en phase avec l'absorption. Cela est compatible avec le caractère n de la molécule de **D5P** [1] et un éclairage côté ITO. En effet un SC-n forme un contact rectifiant (interface active) avec un matériau à travail de sortie élevé comme l'ITO. Le spectre d'EQE du film de 100 nm présente un décalage de photoréponse de 20 nm vers le rouge par rapport à la réponse du film plus mince. Ceci s'explique par l'effet de filtre optique qui fait que pour des couches épaisses, l'EQE est plus grand dans les régions de faible absorption.

Dans des conditions d'éclairage favorable (coté ITO pour un SC-n), le rendement quantique externe approche 0.07% pour le film mince et 0.04% pour le film épais. Dans le cas de la diode épaisse, la région active est restreinte à la longueur de diffusion des excitons dans le **D5P**, elle ne s'étend pas sur toute l'épaisseur du film épais. Dans ce cas, les photons absorbés dans le volume passif sont perdus.

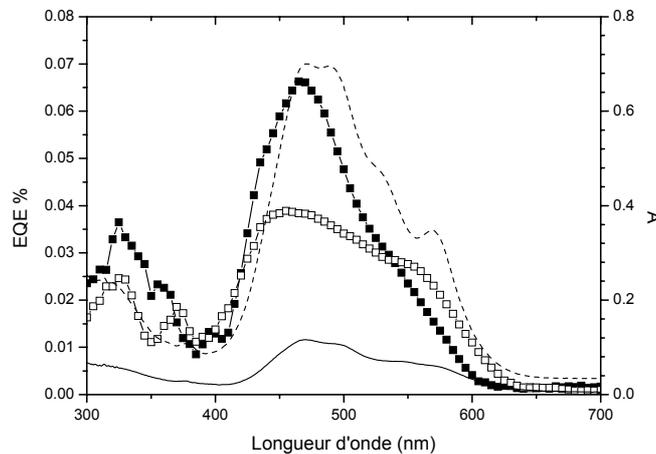


Figure 2.3 : Spectre d'absorption de films de **D5P** d'épaisseur 20 nm (trait plein) et 100 nm (pointillés) et spectre d'action (EQE) par illumination à travers l'ITO de diodes Schottky à base de **D5P** d'épaisseur 20 nm (carré plein) et 100 nm (carré vide).

Nous avons vu dans le chapitre 1 que, pour une jonction Schottky, le photocourant en éclairage monochromatique peut être décrit par l'expression :

$$\text{Eq. 2-1} \quad I_{ph}(\lambda) = e \cdot R_{ph}(\lambda) \cdot \eta_p(\lambda) \cdot T_{ITO}(\lambda) \cdot (1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot W))$$

Avec η_p le nombre de photons absorbés dans la zone active d'épaisseur W , R_{ph} le rendement quantique de photogénération, α le coefficient d'absorption du film et T_{ITO} , la

correction de la transmission de l'ITO. Pour le rendement quantique de photogénération R_{ph} , une valeur moyenne pour toutes les longueurs d'onde simplifie le modèle mathématiquement.

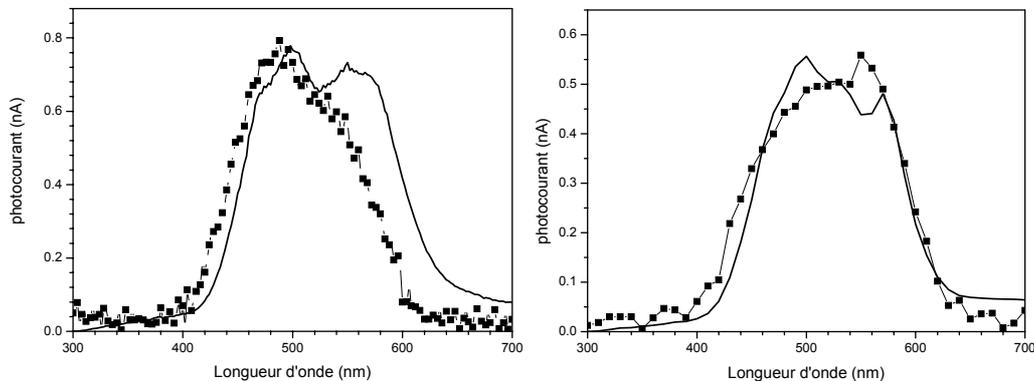


Figure 2.4 : Ajustement théorique (traits pleins) du photocourant mesuré (carré noir) sur les diodes ITO/PEDOT/D5P / LiF/Al de 20 nm (gauche) et 100 nm (droite) d'épaisseur. La longueur de la zone active W est prise égale à 20nm.

Nous avons effectué un ajustement des courbes de photocourant, en considérant une largeur active W de 20 nm dans les deux cas. Pour une diode fine, bien que l'ajustement ne semble pas correspondre aux points expérimentaux après 530 nm, nous obtenons un rendement quantique de photogénération [2] de 0.355%. Le modèle s'applique mieux pour une diode épaisse, et nous obtenons un rendement de 0.045%. Les courbes théoriques sont présentées sur la Figure 2.4. Il semble que le choix d'un rendement quantique externe moyen ne soit pas satisfaisant. Avec l'étude des paramètres PV (J_{sc} et V_{oc}) en fonction de l'éclairement, l'étalement de la zone active sur 20 nm sera retrouvé, approuvant pourtant ce modèle.

2.1.1.b.Caractéristiques I-V

La Figure 2.5 donne les caractéristiques courant-tension de diodes {ITO/PEDOT/D5P /LiF-Al} pour les différentes épaisseurs de D5P : 20 et 100 nm. Les courbes I-V dans l'obscurité pour les deux épaisseurs présentent un profil rectifiant, non symétrique. Le calcul du ratio de courant à +/-1V donne, dans l'obscurité et respectivement sous éclairnement, 70 (resp. 27) pour la diode de 20 nm contre 4500 (resp. 27) pour celle de 100 nm. Suivant notre convention (cathode d'aluminium à la masse), on obtient bien un courant de court-circuit négatif sous éclairnement.

Sous illumination à travers l'électrode d'ITO, l'augmentation du courant sous polarisation inverse montre que le D5P est photoconducteur (troisième quadrant). Le caractère photovoltaïque est visible dans le quatrième quadrant de la caractéristique (Figure 2.5, haut), où la diode délivre une phototension et un photocourant propre. Le tracé semi-logarithmique des caractéristiques I-V de la Figure 2.5 (bas) montre de façon plus visible, le caractère rectifiant de la diode.

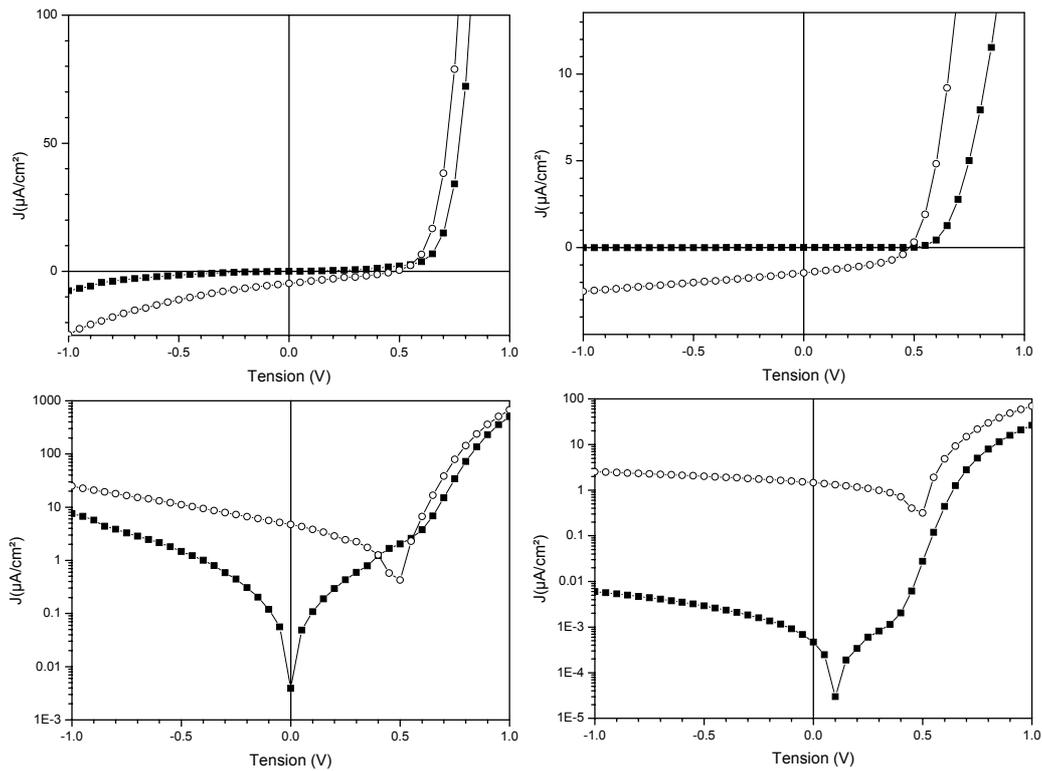


Figure 2.5: Caractéristiques I-V des diodes {ITO/PEDOT/ D5P /LiF-AI} dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairage à $77 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (rond vide) pour une épaisseur de D5P de 20 nm (gauche) et de 100 nm (droite). Tracés semi-logarithmiques des caractéristiques I-V.

Le Tableau 2.1 regroupe les paramètres photovoltaïques des deux cellules. La diode la plus efficace est la diode fine. Elle délivre une densité de courant de court-circuit de $4.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et une tension de circuit ouvert de 0.48 V sous $77 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Le rendement correspondant est alors égal à $8.3 \cdot 10^{-4}\%$.

Tableau 2.1: Paramètres photovoltaïques des diodes {ITO/PEDOT/ D5P 20 nm-100 nm/LiF-AI} sous faible ($2 \text{ mW}/\text{cm}^2$) et fort éclairage ($77 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

2 / 77 mW/cm^2	Voc (V)		Jsc ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		FF		$\eta \%$	
	D5P 20 nm	0.105	0.48	0.16	4.75	0.32	0.28	$2.7 \cdot 10^{-4}$
D5P 100 nm	0.4	0.48	0.04	1.44	0.56	0.44	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$

Le comportement de la diode épaisse en fonction de la puissance lumineuse a déjà été rencontré dans la littérature [3, 4]. Le rendement diminue avec l'augmentation de l'éclairage, car le courant de court-circuit J_{sc} ne suit plus une loi linéaire mais plutôt une loi en puissance $J_{\text{sc}} \propto P_{\text{inc}}^b$ où $b = 0.67 \pm 0.29$ par ajustement des points expérimentaux. Un tel coefficient de puissance $b < 1$ est signe de fortes recombinaisons bimoléculaires des électrons et des trous dans le volume [5], cohérent avec la forte épaisseur de la diode.

Dans le cas de la diode mince, l'évolution du courant de court-circuit est par contre linéaire. Un ajustement des points de la courbe donne $J_{sc} \propto P_{inc}^b$ avec $b = 0.99 \pm 0.03$. Un coefficient de dépendance en intensité de 1 est attendu dans le cas d'une recombinaison géminée des excitons.

Une telle linéarité ne permet pas de conclure l'absence totale de recombinaisons de charges dans le volume ou aux électrodes mais elle montre que le taux de recombinaison est indépendant de la puissance lumineuse..

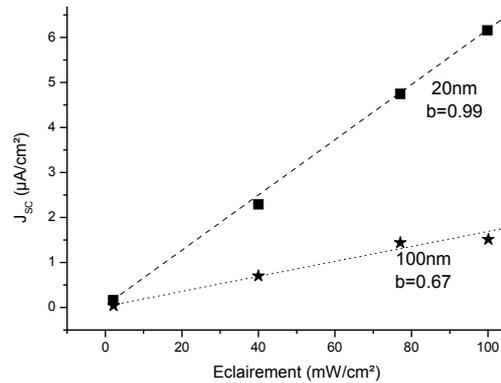


Figure 2.6 : Evolution de la densité de courant en fonction de l'éclairement pour les diodes de 20 et de 100 nm. Ajustement des points expérimentaux par une fonction puissance.

La tension en circuit ouvert augmente très faiblement avec l'éclairement dans les deux cas. Une interpolation des points expérimentaux donne l'évolution de V_{oc} en fonction de l'éclairement de la forme :

$$\text{Eq. 2-2} \quad V_{oc} = V_0 + n \cdot \frac{kT}{q} \cdot \ln(P_{inc})$$

avec V_0 un décalage de tension qui peut être associé au champ interne, et n le coefficient d'idéalité. Cette expression se rapproche de l'équation de Shockley obtenue au chapitre 1 :

$$\text{Eq. 2-3} \quad V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right)$$

On en déduit la valeur du coefficient d'idéalité dans le cas d'une diode mince $n = 3.7$ et dans le cas d'une diode épaisse $n = 1.2$. Un coefficient n supérieur à 1 confirme, outre la non idéalité, qu'il existe des recombinaisons de charges dans la zone de déplétion.

Ayant peu de recombinaisons de charges dans son volume, la diode fine épaisseur présente de meilleures performances que la diode épaisse, surtout à fort éclairement. Un rendement proche de 10⁻³% est atteint sous éclairement à 77 mW/cm². Si on reconsidère le coefficient d'ajustement $b = 0.99$, il se peut que la longueur de diffusion excitonique du **D5P** soit de l'ordre de 20 nm (ou plus mais inférieure à 100 nm). Il n'y aurait donc pas de volume passif pour la diode fine justifiant les meilleures performances obtenues. Les pertes pourraient venir du faible rendement quantique de photogénération et de la mobilité des porteurs de charges.

2.1.1.c. Influence de l'épaisseur de D5P sur les paramètres photovoltaïques

Des différences notables existent entre les deux structures d'épaisseurs différentes. Nous avons donc réalisé différentes cellules d'épaisseurs intermédiaires (25, 50 et 60 nm) afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les paramètres photovoltaïques. Les paramètres photovoltaïques obtenus sur ces structures, réalisées à différents moments, sont rassemblés dans le Tableau 2.2.

Le ratio à +/-1 V augmente avec l'épaisseur (couche de 20 nm mise à part), avec une pente plus forte dans l'obscurité que sous éclairement (Figure 2.7 droite). Pour la plus faible épaisseur (25 nm), la caractéristique I-V devient symétrique, pareille à celle d'une résistance.

Tableau 2.2 : Paramètres photovoltaïques sous faible et fort éclairement et résistances série et shunt pour différentes épaisseurs de D5P : 20, 25, 50, 60 et 100 nm.

Ep. (nm)	V _{oc} (V)		J _{sc} (μA/cm ²)		FF		η % x 10 ⁻⁴	
	2 mW/cm ²	75 mW/cm ²	2 mW/cm ²	75 mW/cm ²	2 mW/cm ²	75 mW/cm ²	2 mW/cm ²	75 mW/cm ²
20	0.105	0.48	0.16	4.75	0.32	0.28	2.7	18.5
25	0.24	0.39	0.38	4.4	0.29	0.25	13	5.7
50	0.63	0.61	0.16	1.54	0.48	0.19	24	2.4
60	0.59	0.73	0.17	2.38	0.32	0.21	16	4.9
100	0.4	0.48	0.04	1.44	0.56	0.44	4.5	4

Ep. (nm)	Obscurité			Eclaircissement (75 mW/cm ²)		
	ratio	R _{série} (kΩ)	R _{shunt} (MΩ)	ratio	R _{série} (kΩ)	R _{shunt} (MΩ)
20	66.6	1.07	2.6	27	1.01	0.37
25	3.5	70.3	5.8	1.17	37.2	0.3
50	6.17	84.1	13.7	1.95	18.6	0.6
60	6.7	82.5	12.4	2.95	44.4	0.7
100	148	21.8	76.6	28	15	3.6

La variation des résistances série et shunt est présentée Figure 2.7. Dans la gamme d'épaisseur étudiée, R_s est quasiment constante (~100 kΩ), voire décroissante avec l'épaisseur. Une étude de diodes plus épaisses (> 200 nm) devrait montrer une augmentation de la résistance série, consistant avec l'augmentation de l'épaisseur de matériau traversé. Sous éclaircissement, R_s diminue puisque plus de porteurs de charges participent au processus de conduction.

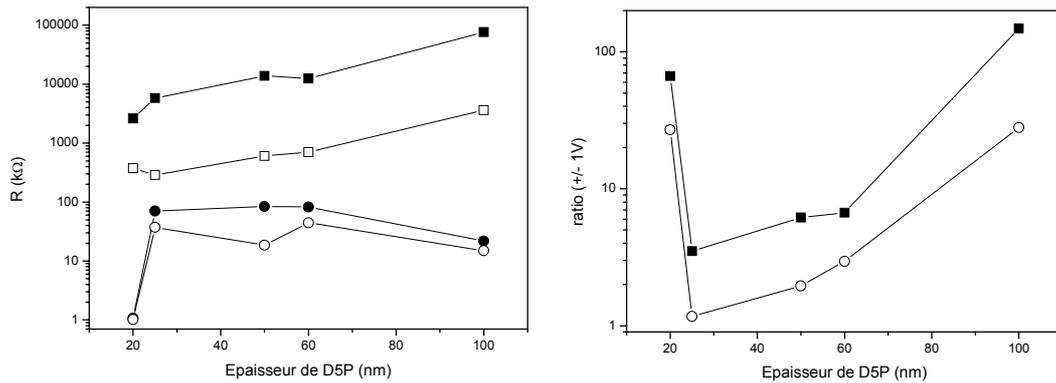


Figure 2.7 : (gauche) Résistances série (rond) et shunt (carré) dans l'obscurité (plein) et sous éclairage (vide) et (droite) ratio de courant à +/- 1V en fonction de l'épaisseur de **D5P**.

La résistance R_{sh} croît avec l'épaisseur dans l'obscurité. Sous éclairage, la résistance de shunt augmente toujours avec l'épaisseur, mais est inférieure d'un facteur 10 à sa valeur dans l'obscurité. R_{sh} est liée aux recombinaisons de porteurs dans la diode. Plus la résistance de shunt est grande, moins on assiste au processus de recombinaison. Le comportement de la résistance R_{sh} est difficile à expliquer, allant à l'encontre d'une augmentation attendue des recombinaisons (donc d'une diminution de R_{sh}) avec l'augmentation de l'épaisseur.

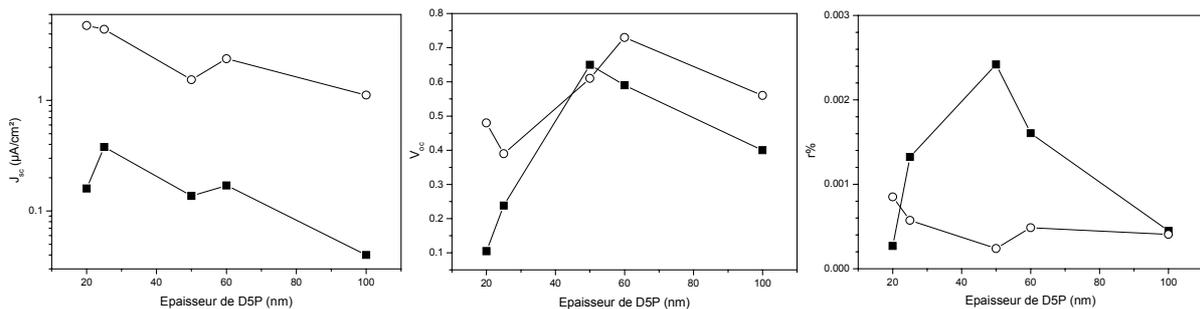
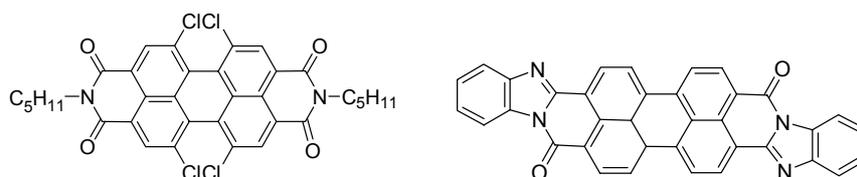


Figure 2.8 : (Gauche) Densité de courant en court-circuit, (Milieu) tension en circuit ouvert et rendement, (Droite) à faible (carré noir) et fort éclairage (rond vide) en fonction de l'épaisseur de D5P.

Une diode mince semble révéler une plus grande photoconductivité sous éclairage qu'une diode épaisse comme l'indiquent les valeurs de J_{sc} sur la Figure 2.8. On note que la tension de circuit ouvert (V_{oc}) présente un maximum pour une couche organique de 50-60 nm d'épaisseur. Le rendement est plus important à faible qu'à fort éclairage et diminue globalement avec l'épaisseur. Ce comportement a déjà été remarqué pour des couches toutefois bien plus épaisses de 0.5 à 2.4 μm [4].

2.1.2. Autres cellules Schottky dérivés de pérylènes

Deux autres dérivés du pérylène présentés sur la Figure 2.9 ont été étudiés en structure Schottky.


 Figure 2.9 : **D5P-4Cl** et **PTCBI**

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques électrochimiques et optiques de ces composés en film et en solution. Le gap optique du composé est un paramètre important pour une diode Schottky, puisqu'il est lié à la tension en circuit ouvert V_{oc} .

Tableau 2.3 : Caractéristiques optiques et électrochimiques des accepteurs dérivés du pérylène.

Composé	Pt de fusion (°C)	λ_{max} sol (nm)	λ_{0-0} sol (nm)	λ_{max} film (nm)	λ_{0-0} film (nm)	Gap optique (eV)	E_{red} (V) vs ECS
D5P	408° (Dec 432°)	526	526	470	570	2.17	-0.604
D5P-4Cl	320° (déc 405°)	518	518	532	532	2.33	-0.38 -0.58
PBCBI	- Déc 500°	570	710	540	660	1.87	-0.7 ($E_{ox}=1.51$)

2.1.2.a. Cellule Schottky à base de pérylènes fonctionnalisés

A partir d'un dérivé chloré du **D5P** (**D5P-4Cl** Figure 2.9), nous avons réalisé une diode de type Schottky afin d'étudier l'influence de groupements fonctionnels sur le cœur du pérylène. Le potentiel de réduction du **D5P-4Cl** en fait un meilleur accepteur que le **D5P**, le niveau LUMO de la molécule de **D5P-4Cl** doit donc descendre par rapport au niveau du **D5P**.

Il apparaît de plus que le gap optique augmente de 0.16 eV avec la fonctionnalisation au cœur du composé. Sous fort éclaircissement, on retrouve cette différence de 0.16 V sur la tension de circuit ouvert des deux composés, en faveur du **D5P-4Cl**. Rappelons ici que pour une structure Schottky, c'est le gap du matériau qui fixe la valeur limite de la V_{oc} .

L'augmentation du gap est un inconvénient dans la mesure où les densités de courant J_{sc} deviennent plus faibles pour le **D5P-4Cl** à fort éclaircissement (inférieures à $1 \mu A/cm^2$). On obtient dès lors, des rendements de conversion inférieurs pour le composé fonctionnalisé ($4 \cdot 10^{-4}$ % pour le **D5P** contre $1.2 \cdot 10^{-4}$ % pour **D5P-4Cl**). Les valeurs des paramètres photovoltaïques des différentes diodes sont regroupées dans le Tableau 2.4.

Le spectre d'EQE donne des valeurs de conversion monochromatique globalement inférieures à celles du **D5P** (maximum de 0.01% à 515 nm pour le **D5P-4Cl** contre 0.04% à 455 nm pour le **D5P**). Cela va dans le même sens et dans les mêmes proportions que le rendement de conversion sous éclaircissement polychromatique.

Tableau 2.4 : Récapitulatif des paramètres photovoltaïques des diodes Schottky à base de **D5P** et de **D5P-4Cl**.

éclairage mW/cm ²	Pot red (V) vs ECS	E _g film (eV)	Ep. (nm)	Voc (V)		Jsc (μA/cm ²)		FF		η % x10 ⁻⁴		EQE % @ λ (nm)
D5P 2 / 77	-0.604 -0.785	2.17	20	0.105	0.48	0.16	4.75	0.32	0.28	2.7	18.5	0.07 465
			100	0.4	0.56	0.04	1.12	0.56	0.42	4.5	4	0.04 455
D5P-4Cl 2.6 / 74.8	-0.383 -0.579	2.33	105	0.85	0.72	0.92	0.65	0.28	0.19	84.2	1.2	0.01 515

Les spectres d'absorption des deux composés évaporés en film de même épaisseur (Figure 2.10), tendent à montrer que les empilements des deux composés sont radicalement différents. Des films de même épaisseur (100 nm) affichent dans un cas une DO au maximum d'absorption de 0.7 pour le **D5P** (à 470 nm) contre une DO de 0.2 (à 532 nm) pour le **D5P-4Cl**.

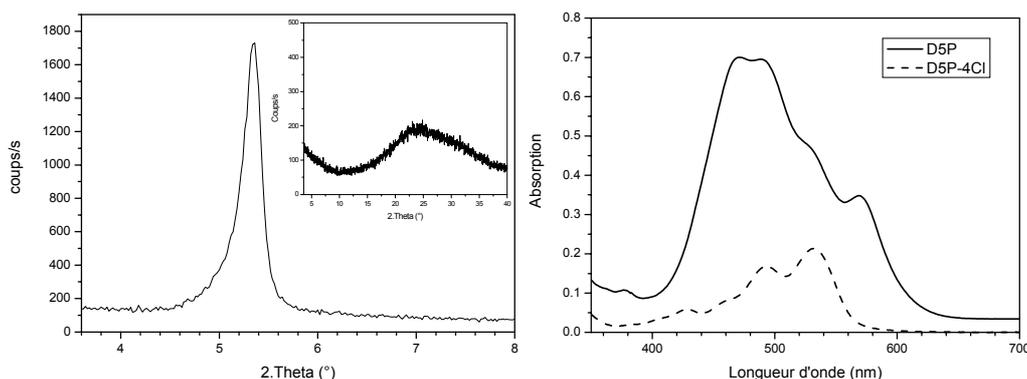


Figure 2.10 : Diagramme de poudre obtenu par diffraction des rayons X sur un film de **D5P** et de **D5P-4Cl** (encart). Spectre d'absorption du **D5P** (trait plein) et du **D5P-4Cl** (traits pointillés) en film de 100 nm d'épaisseur chacun.

Une étude en diffraction des rayons X (voir l'annexe pour les détails de cette technique) sur les deux composés (Figure 2.10) va dans le sens de cette hypothèse et montre la présence d'une structure de couche ordonnée dans le cas du **D5P** et un caractère amorphe dans le cas du **D5P-4Cl**.

Le spectre de diffraction par les rayons X présente pour le **D5P** un unique pic de diffraction à 5.35° correspondant à une $d_{hkl}=1.63$ nm. Si on considère une longueur de 2.18 nm pour la molécule de **D5P**, cela implique un entrelacement des chaînes alkyles des pérylènes comme proposé par Struijk *et al.* [6]. La Figure 2.11 montre les structures cristallines, obtenues en 2003 sur la base de données Cambridge Structural Database (CSD), du **D5P** [7] et d'un composé analogue au **D5P-4Cl** [8] possédant huit atomes de chlore.

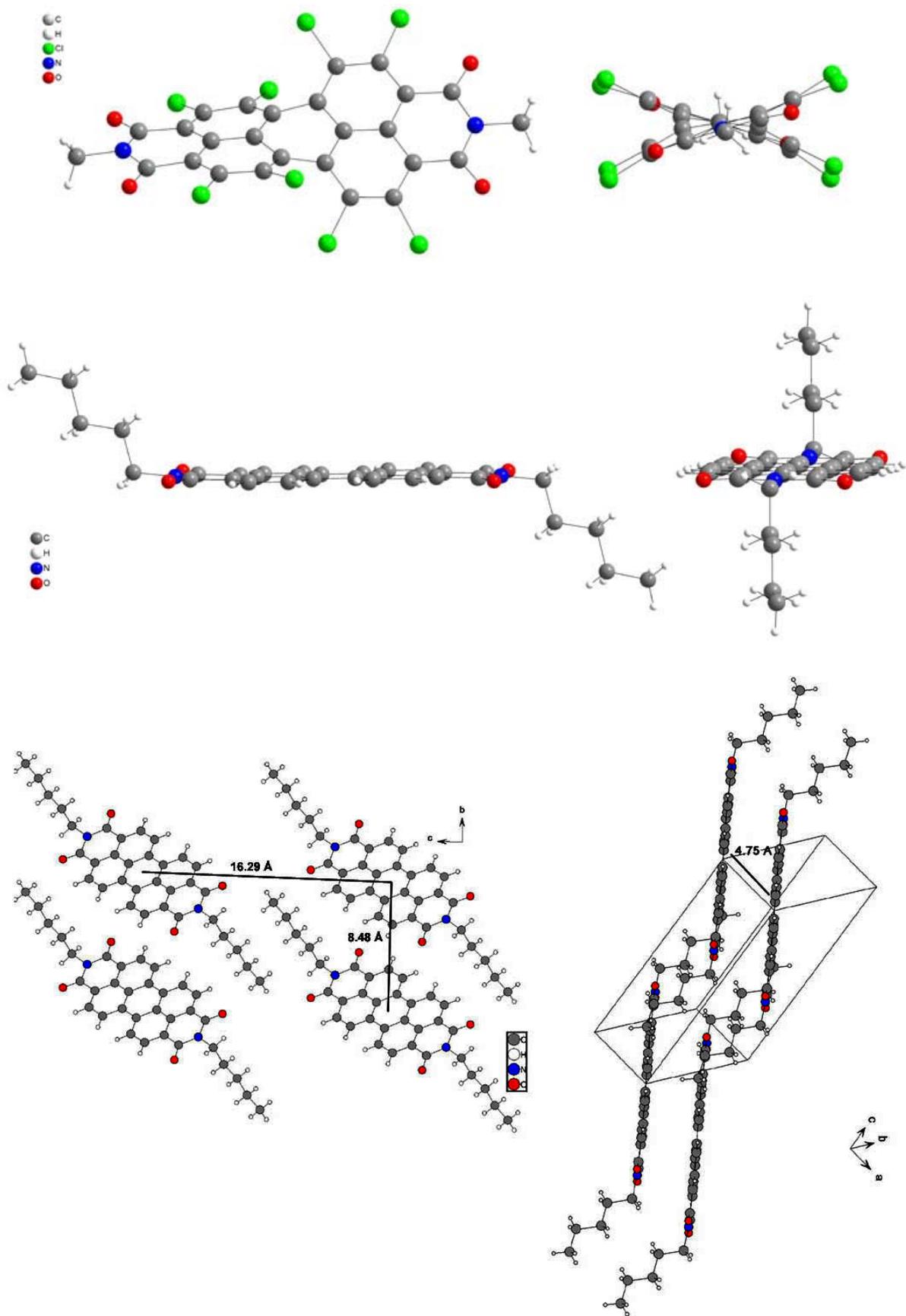


Figure 2.11 : Structures RX du **D5P** (bas, milieu) et d'un analogue du **D5P-4Cl** (haut) obtenues sur la base de donnée CSD.

On remarque une forte torsion (38°) du cœur pérylène après substitution. La distance entre les deux chlores du cœur (0.31 nm) est inférieure au double du rayon de van der Waals du chlore (0.17 nm) [9]. Ils sont donc en contact, et cette gêne stérique provoque la torsion. Cette dernière entraîne un mauvais empilement et probablement une diminution de la mobilité dans le matériau.

2.1.2.b. Cellule Schottky à base de PTCBI

Nous avons enfin réalisé une cellule Schottky à base de **PTCBI** d'épaisseur 20 et 100 nm. Pour chaque épaisseur de film, la DO du **PTCBI** est comparable à celle du **D5P** (Figure 2.12). Le **PTCBI** présente un gap inférieur de 0.3 eV par rapport au **D5P**. C'est par contre un moins bon accepteur que ce dernier d'après le potentiel de réduction donné par Syntec qui commercialise ce pigment (-0.7 V vs ECS in $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:4).

Il est important de noter que ce produit est en fait un mélange de deux isomères cis et trans non séparables. Les tentatives de purification par sublimation entraînée ayant été infructueuses, ce composé a été utilisé tel quel.

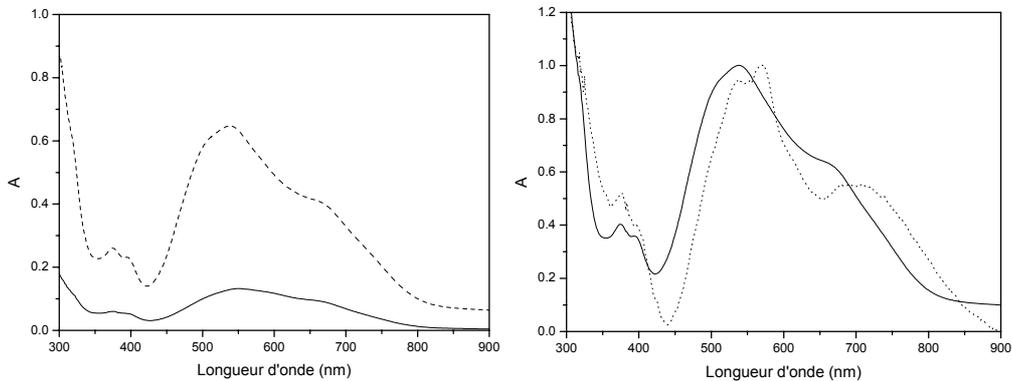


Figure 2.12 : Gauche : Spectre d'absorption en film du PTCBI d'épaisseur 20 nm (trait plein) et 100 nm (tirets); droite : spectre d'absorption en film (trait plein) et en solution (pointillés) dans le CH_2Cl_2 .

La densité de courant J_{sc} mesurée est plus élevée sur une diode mince et augmente avec l'éclairement. Sous $77 \text{ mW}/\text{cm}^2$, la diode fine délivre plus de $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, mais la tension V_{oc} n'atteint que 26 mV, ce qui diminue dramatiquement le rendement. Globalement, la tension V_{oc} augmente avec l'épaisseur et l'éclairement mais reste toujours assez faible.

Les rendements de conversion de la diode épaisse sont de $7.2 \cdot 10^{-3} \%$ et $1.4 \cdot 10^{-3} \%$ à 2 et $77 \text{ mW}/\text{cm}^2$ respectivement. La diode fine affiche un rendement comparable de $1 \cdot 10^{-3} \%$ sous fort éclairement. Ces faibles rendements sont dûs à la faible tension de circuit ouvert.

Le Tableau 2.5 regroupe les performances de conversion photovoltaïque du **PTCBI** avec en référence celle du **D5P**.

On remarque tout d'abord l'influence du gap optique du matériau sur la tension de circuit ouvert de la diode Schottky. Cette influence se vérifie très bien pour ces deux

composés. Une différence de 0.3 eV existe entre le **PTCBI** et le **D5P**, et on retrouve cette même différence entre les tensions V_{oc} mesurées à fort éclairement sur des diodes épaisses.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des paramètres photovoltaïques des diodes Schottky à base de **D5P** et de **PTCBI**.

	Pot Red (V) vs ECS	Gap Optique (eV)	Ep. (nm)	Voc (V)		Jsc ($\mu A/cm^2$)		FF		$\eta \% \times 10^{-4}$		EQE% @ nm
D5P 2 / 77	-0.60 -0.78	2.17	20	0.105	0.48	0.16	4.75	0.32	0.28	2.7	8.3	0.07 465
			100	0.4	0.56	0.04	1.12	0.56	0.42	4.5	4	0.04 455
PTCBI 2 / 77	-0.7 ($E_{ox}=1.51$)	1.87	20	0.0007	0.026	2.8	126	0.25	0.25	0.25	10.6	1.26 500
			100	0.25	0.27	1.6	20	0.36	0.2	72	14	0.37 490

2.1.3. Diode Schottky à base d'oligothiophène hybride TET

Des cellules Schottky à base d'un dérivé d'oligothiophène hybride alternant des unités thiophène et Edot ont été réalisées en structure ITO / SC-p / Al. Le contact rectifiant dans cette configuration est l'aluminium, et l'éclairement se fera côté ITO. Les caractérisations ont été effectuées à l'air et à température ambiante.

Nous présentons ici les résultats obtenus par la structure : ITO / PEDOT / **diH-TET** (125 nm) / LiF / Al (80 nm)

La molécule **diH-TET** (nommée **TET** par commodité) ainsi que les spectres d'absorption en solution et en film sont présentés sur la Figure 2.13.

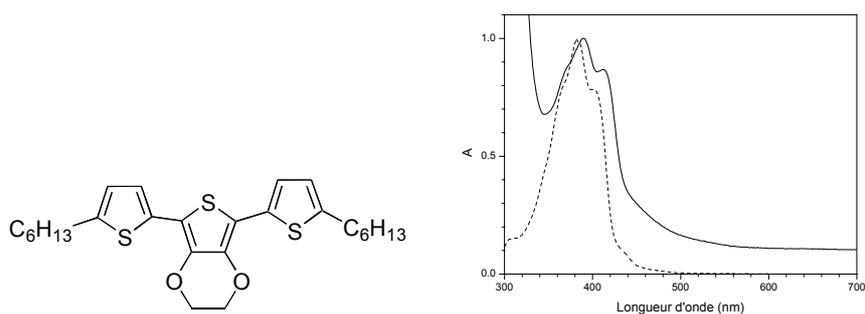


Figure 2.13 : **diH-TET** ; Spectre d'absorption normalisé : en film (trait plein) et en solution dans CH_2Cl_2 (pointillés).

- **Spectroscopie de photocourant**

Le spectre d'EQE (Figure 2.14) n'est pas en phase avec le spectre d'absorption (comportement antibatique), puisque nous éclairons côté ITO, opposé au contact rectifiant. Ceci confirme le caractère p du semiconducteur puisque le contact rectifiant se situe côté aluminium.

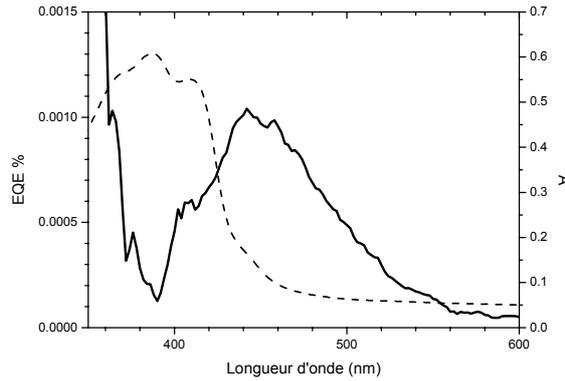


Figure 2.14 : Spectre d'action (EQE) de la diode ITO / PEDOT / **TET** (125 nm) / LiF / Al (trait plein) et spectre d'absorption de la couche de 125 nm de TET (tirets).

En conséquence de l'effet de filtre optique, les rendements d'EQE obtenus sont plus élevés quand l'absorption du film diminue. Le rendement d'EQE maximal approche 1.10^{-3} % à 442 nm.

- **Caractéristique I-V**

Dans l'obscurité, la diode présente un taux de rectification de 5 à +/-2 V, une forte résistance série de 171 k Ω , et une résistance de shunt de 10.9 M Ω .

Sous éclairage polychromatique, la diode délivre une très forte tension de circuit ouvert V_{oc} de l'ordre de 1.2 V. Cette valeur est en accord avec le fait que pour une structure Schottky, la tension V_{oc} n'est pas limitée par la différence de travail de sortie entre les électrodes, mais par le gap du matériau. On remarque en outre que la tension V_{oc} décroît quand l'intensité d'éclairage augmente, ne suivant pas une progression logarithmique avec l'éclairage.

Le photocourant varie de 0.2 à 1.75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec l'éclairage. En traçant l'évolution du courant de court-circuit en fonction de l'éclairage, l'ajustement aux points expérimentaux est du type puissance $J_{sc} \propto P_{inc}^b$ avec $b = 1.05 \pm 0.17$ (Figure 2.16). La présence de recombinaisons est possible, mais le courant reste linéaire.

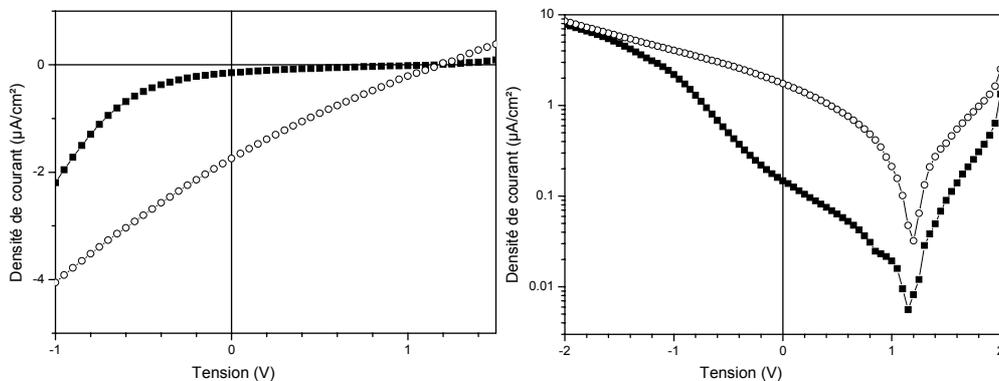


Figure 2.15 : Courbe courant-tension de cellules Schottky à base de **TET** dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairage à 77.4 mW/cm² (cercle blanc). Tracé semi-logarithmique des caractéristiques I-V.

Le rendement de conversion passe de $2.8 \cdot 10^{-3}$ % à 2.4 mW/cm² à $5.8 \cdot 10^{-4}$ % à 77.4 mW/cm² du fait de l'évolution de la tension V_{oc} .

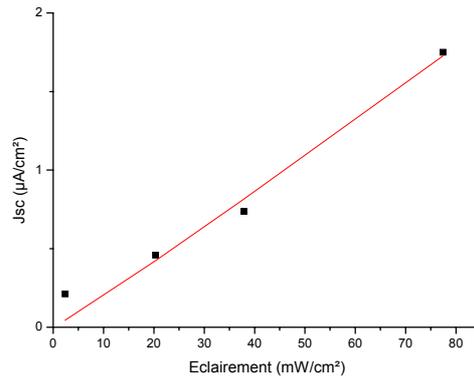


Figure 2.16 : Evolution de la densité de courant J_{sc} en fonction de l'éclairement. Ajustement des points expérimentaux par une fonction puissance.

Le Tableau 2.6 regroupe les paramètres photovoltaïques de la cellule à base de **TET** à faible et fort éclairement.

Tableau 2.6 : Paramètres photovoltaïques sous faible et fort éclairement (2.4 et 77.4 mW/cm²).

	V_{oc} (V)		J_{sc} ($\mu A/cm^2$)		FF		η %		EQE %
									λ nm
TET (125 nm) 2.4 / 77.4	1.28	1.17	0.21	1.75	0.25	0.22	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$ 442

Les valeurs de rendements obtenus à 77mW/cm² sont en accord avec les valeurs relevées dans la littérature. Ainsi, une structure ITO / P3BT (100 nm)/Al sous 100 mW donne par exemple une efficacité de $2.2 \cdot 10^{-4}$ % [10], la même structure avec le 8T (40 nm) sous 100 mW/cm² atteint $7 \cdot 10^{-4}$ % de rendement [11].

2.1.4. Quenching métallique des excitons

Le principal défaut des diodes Schottky réside dans la compétition à l'interface Métal/SC entre le transfert électronique (processus PV) et le transfert d'énergie qui malheureusement prédomine dans ces structures. Le transfert de charge est lié à l'injection de porteurs dans le métal par effet Tunnel. La probabilité de transfert de charge décroît donc de façon exponentielle avec la distance. On peut estimer que la portée du transfert des électrons du SC vers le métal est de l'ordre de 1nm. Cette longueur est très faible comparée à l'épaisseur de la diode. Cela est préjudiciable car le transfert de charges est la voie principale de l'effet photovoltaïque. Le transfert d'énergie est par contre de plus longue portée, puisque il est régi par le transfert de Forster (~10 nm). Un exciton peut ainsi donner avec plus de probabilité son excès d'énergie au métal via un transfert d'énergie que via un transfert de charges.

Il a été montré que le transfert d'énergie non radiatif entre une molécule excitée et un métal est une voie de désexcitation efficace si la molécule est très proche (~20 nm) du métal [12-14]. L'interaction des excitons photogénérés dans un SC avec un métal a été décrite en détail par V. M. Agranovich dans [15]. Les excitons peuvent se désexciter à l'interface Métal/SC en interagissant avec le continuum d'états des électrons de conduction du métal.

Comme les excitons ne sont pas cohérents, puisque leur transport s'effectue par saut, la présence du métal (ou tout autre substrat fortement polarisable) provoque la migration des excitons vers ce métal. La durée de vie des excitons décroît alors remarquablement. Leur désexcitation s'accompagne de la génération de plasmons de surface et de paires électrons-trous dans le métal : c'est l'extinction (quenching) métallique des excitons. Le quenching est particulièrement fort pour les excitons singulets qui suivent le mécanisme dipôle-dipôle de transfert d'énergie non radiatif de l'exciton vers le métal. Le transfert de charges est toujours en compétition, mais pour un exciton singulet, ce dernier processus s'avère être dépassé par le quenching métallique. C'est l'inverse pour les excitons triplets, le transfert d'énergie non radiatif est beaucoup moins probable pour eux.

L'effet du contact métallique sur les excitons peut être conceptualisé en considérant un diélectrique dont les nœuds du réseau seraient occupés par des dipôles oscillants. La fréquence d'oscillation des excitons (ω) est petite par rapport à la fréquence d'oscillation des plasmons métalliques ($\hbar\omega_p = 10$ eV). Les charges électriques images dans le métal créent une force attractive qui diminue l'énergie potentielle de l'oscillateur exciton (énergie d'interaction du dipôle oscillant avec son image électrostatique). La fréquence de l'oscillateur diminue ainsi du fait de la forte densité électronique dans le métal (la distance moyenne entre électrons de conduction dans un métal est de 0.1 nm, contre 1-2 nm pour le rayon de l'exciton) jusqu'à l'extinction complète de l'exciton.

2.1.5. Discussions sur le choix de la structure

Les premières études de composés organiques pour la conversion photovoltaïque ont porté sur des structures de type Schottky. Les revues de G.A. Chamberlain en 1983 [16], de D. Meissner en 1991 [17] et plus récemment de S.R. Forrest en 2003 [18] ont recensé les différentes diodes Schottky sur trois décades. On retiendra entre autres la cellule Ag/Mérocyanine/Al de A.K. Gosh et T. Feng en 1978 [19, 20] de 0.7 % d'efficacité sous 78 mW/cm² et la cellule Au/ZnPc/Al de D. Meissner en 1991 [21] d'efficacité 3.10⁻⁴ % sous 0.1 mW/cm².

La structure de type Schottky est la structure la plus simple à mettre en place, mais on peut se demander si elle est valable pour cribler des matériaux.

Le premier désagrément de la Schottky vient du choix de la face d'éclairement dans une structure ITO/SC/Métal. Pour un SC-p, la jonction Schottky se faisant à l'interface avec l'aluminium, il faudrait éclairer de ce côté pour plus d'efficacité. Mais une électrode d'aluminium de 80 nm est quasiment opaque à la lumière, et le dépôt d'une couche plus fine semi-transparente pose des problèmes d'oxydation et de conductivité. Éclairer côté ITO, c'est subir par contre l'effet de filtre de la couche de SC-p, la zone active étant située à l'électrode opposée. Le choix d'un métal à grand travail de sortie comme l'or a été envisagé, mais les nombreux court-circuits obtenus lors de dépôts d'or et le coût du métal nous ont dissuadé de continuer sur cette voie. Pour un SC-n, la jonction Schottky est côté ITO, donc côté éclairage. Le problème de la transmission est résolu, mais l'effet de filtre est toujours présent pour des épaisseurs de 100 nm.

Le deuxième problème est celui du dopage du composé organique. En effet, c'est souvent grâce au "dopage" par l'oxygène qu'un contact Schottky est réalisé par exemple entre l'aluminium et un SC-p [22]. Malheureusement, le non contrôle du taux de dopage empêche de travailler de façon reproductible.

Le troisième problème des diodes Schottky est la compétition entre transfert de charges et transfert d'énergie à l'interface active évoquée dans le paragraphe précédent. Etant donné les portées des différents transferts, le transfert d'énergie est souvent prédominant dans une structure Schottky. De plus, les principales pertes de ces structures sont aussi dues à la faible longueur de diffusion excitonique et à la recombinaison des porteurs de charges dans le volume passif.

Le choix de la structure hétérojonction D-A permet de s'affranchir de quelques problèmes inhérents à la structure Schottky. Pour une jonction D-A, il est équivalent d'éclairer côté ITO ou côté métal, surtout si les couches sont très minces. Les deux électrodes présentent en effet un caractère ohmique, et la zone active est à l'interface des deux composés donneur et accepteur. En pratique, l'éclairement est effectué côté ITO qui transmet près de 80% de la lumière. Les épaisseurs mises en jeu (de l'ordre de 20 nm pour chaque couche) permettent de plus de diminuer l'effet de filtre, sans toutefois créer des phénomènes d'interférences. Nous avons observé en outre un grand nombre de recombinaisons de charges dans le volume de la diode, pour les diodes épaisses, mais très peu pour les diodes fines. C'est pour cette raison que nous avons décidé de déposer par la suite des films d'épaisseur de l'ordre de 20 nm pour chaque couche [23]. Une structure de type D-A permet enfin d'accorder les spectres d'absorption des deux couches afin de couvrir au mieux le spectre solaire.

Après élaboration et vérification de notre protocole expérimental, nous nous sommes arrêtés sur la structure à hétérojonction D-A suivante :

ITO / PEDOT (30 nm) / **D** (20 nm) / **A** (20 nm) / LiF 0.6 nm / Alu 80 nm.

Elle sera employée tout au long de ce manuscrit sauf indication contraire. Le rôle du PEDOT et du Fluorure de Lithium (LiF) est présenté dans l'annexe expérimentale. Dans le reste de notre étude, nous changerons alternativement le donneur D ou l'accepteur A, mais nous garderons constants les autres éléments de la structures (PEDOT et LiF/Al).

2.2. Cellules D-A à base de phtalocyanine et de pérylènes

2.2.1. Cellule D-A de référence : CuPc / C₆₀

Nous avons opté pour une structure de type D-A afin d'évaluer les propriétés de nouveaux matériaux pour la conversion photovoltaïque. Afin de cribler différents accepteurs, nous avons choisi un donneur type, la phtalocyanine de cuivre (**CuPc**), et un accepteur type le **C₆₀**. La structure de la diode de référence obtenue suit celle du protocole initialement défini.

La Figure 2.17 présente les spectres d'absorption de chaque couche composant la cellule de référence ainsi que celui de la double couche. La phtalocyanine possède une bande de transfert de charge située autour de 650 nm.

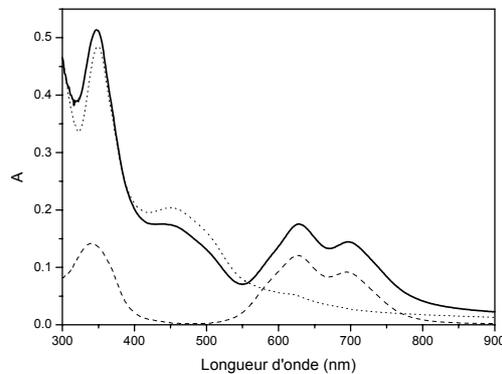


Figure 2.17 : Spectre d'absorption de la couche de **CuPc** de 20 nm (tirets), de la couche de **C₆₀** de 20 nm (pointillés) et de la double couche (continu).

Les spectres de rendement quantique (EQE) ont été réalisés à une fréquence de chopper de 100 Hz, en illumination côté donneur (**CuPc**) à travers l'ITO.

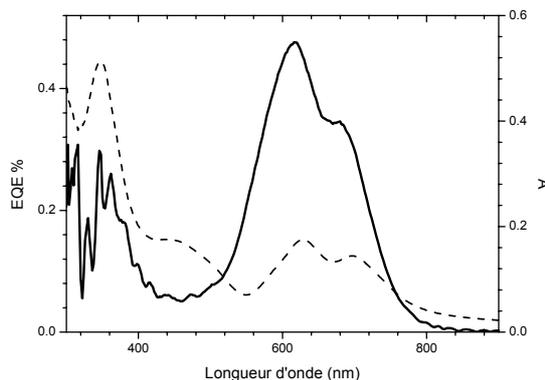


Figure 2.18 : Spectre d'action (EQE à gauche, IQE à droite) par illumination à travers l'ITO de la diode de référence (trait plein). Spectre d'absorption du film de CuPc-C₆₀ en pointillés.

Par illumination côté ITO, on remarque que le spectre d'action (Figure 2.18) est superposable au spectre d'absorption de la double couche **CuPc/C₆₀**. Les spectres d'absorption du **C₆₀** et de la **CuPc** étant semblable avant 400 nm, il est difficile de connaître la contribution de chaque couche. La contribution commune de la **CuPc** et du **C₆₀** visible

après 400 nm, est dominée par la contribution de la bande de transfert de charges de la **CuPc** autour de 650 nm. Le rendement externe maximum est de 0.47% à 618 nm, soit au maximum d'absorption de la **CuPc**.

Les caractéristiques I-V de la diode sont données sur la Figure 2.19. De la caractéristique dans l'obscurité, on extrait la valeur des résistances série (256 Ω) et shunt (57 kΩ) ainsi que le ratio à +/-1 V égal à 11. Le courant d'obscurité présente une rectification modeste du fait de la faible valeur de la résistance de shunt.

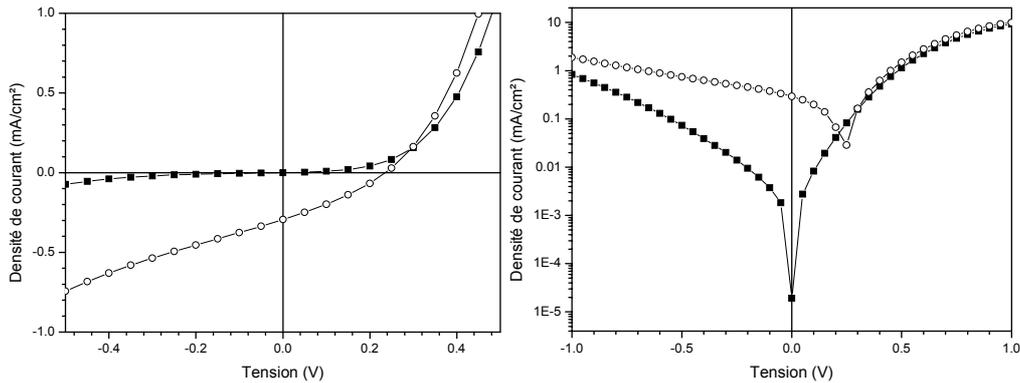


Figure 2.19 : Caractéristiques I-V de la diode de référence {ITO/PEDOT/ **CuPc** / **C₆₀** /LiF-Al} dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairciment à 100 mW /cm² (rond vide) et le tracé semi-logarithmique correspondant.

Le Tableau 2.7 regroupe les paramètres photovoltaïques de la diode de référence sous faible et fort éclairciment. A 100 mW/cm², la diode délivre une densité de courant de 0.29 mA/cm² sous une tension de 0.24 V. Le rendement calculé est de 2.2 10⁻² %.

Tableau 2.7 : Paramètres photovoltaïques de la diode de référence {ITO/PEDOT/ **CuPc** / **C₆₀** /LiF-Al} sous faible (2.1 mW/cm²) et fort éclairciment (100 mW/cm²).

	Voc (V)		Jsc (μA/cm ²)		FF		η %	
	CuPc / C₆₀ 2.1 / 100	0.087	0.24	6.7	293.9	0.29	0.31	8 10 ⁻³

Sous éclairciment, le courant de court-circuit varie linéairement avec l'éclairciment incident de 2 à 100 mW/cm². Plus précisément, on peut ajuster les points expérimentaux de la courbe Figure 2.20 avec l'expression $J_{sc} \propto P_{inc}^b$.

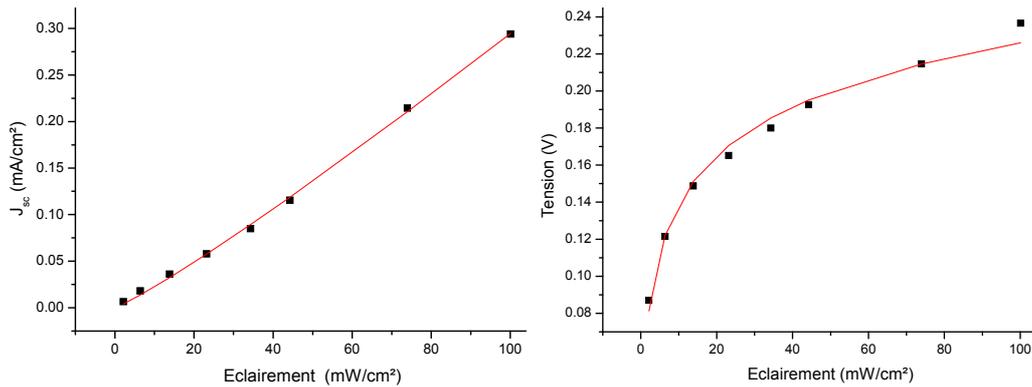


Figure 2.20 : Evolution de la densité de courant J_{sc} et de la tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'éclairement. Ajustement des points expérimentaux par une fonction puissance ou logarithme.

On obtient le coefficient $b = 1.11 \pm 0.02$. La présence de recombinaison est possible, mais le courant reste linéaire, voire légèrement superlinéaire, par rapport à l'éclairement [5].

La tension de court-circuit augmente aussi avec l'éclairement, mais plus doucement (Figure 2.20). Un ajustement des points expérimentaux par une fonction logarithme donne l'expression suivante : $V_{oc} = 0.05 + 0.037 \cdot \ln(E)$ (0.037 +/- 0.0018)

Si on ignore le très faible offset de 0.05 V obtenu, cette expression est très proche de l'équation de type Shockley écrite au chapitre I: $V_{oc} = \frac{nkT}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right)$

On en déduit la valeur du coefficient d'idéalité $n = 0.05/(e/kT) = 0.74$.

P. Peumans et S.R. Forrest ont publié en 2001 des rendements de 3.6% sous AM1.5 (150 mW/cm²), jamais égalés à l'heure actuelle, à partir d'une structure **CuPc/C₆₀** où une couche de bathocuproïne (BCP) a été intercalée entre l'hétérojonction D-A et la cathode d'argent [24]. La tension V_{oc} est doublée (0.58 V) par rapport à notre diode incorporant le LiF en lieu et place de la BCP.

Les différences de rendements obtenus dans les deux cas peuvent s'expliquer aussi par les différences de surfaces de cellules : 0.32 cm² (diamètre 6 mm) dans notre cas et 0.008 cm² (diamètre 1 mm) dans le cas de S.R. Forrest. Une étude à paraître effectuée au sein de l'ERT, tend à montrer l'augmentation des rendements avec la diminution des surfaces actives [25].

Nous avons réalisé quelques cellules PV sur ce modèle sans toutefois retrouver les performances de l'article. Nous sommes restés par la suite sur la structure de notre protocole expérimental sans insister davantage sur ce point.

2.2.2. Evaluation d'accepteurs dérivés du pérylène couplés à la CuPc

Dans le cadre de notre étude d'oligothiophènes donneurs, nous avons cherché deux candidats accepteurs parmi des dérivés de pérylènes. Nous présentons ici l'étude complète des deux pérylènes choisis, ainsi qu'un récapitulatif de tous les autres dérivés testés.

2.2.2.a. Diode CuPc / D5P

Ce composé a déjà été étudié en structure Schottky. Nous l'avons couplé au donneur **CuPc**, d'origine commerciale (Aldrich). La diode réalisée garde la même structure que celle de référence :

ITO / pEDOT (30 nm) / **D** : **CuPc** (20 nm) / **A** : **D5P** (20 nm) / LiF 0.6 nm / Alu 80 nm.

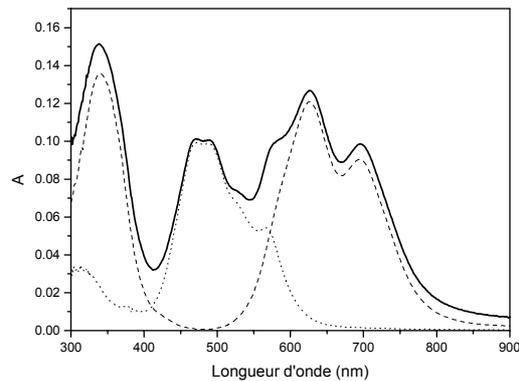


Figure 2.21 : Spectre d'absorption de la couche de **CuPc** de 20 nm (tirets), de la couche de **D5P** de 20 nm (pointillés) et de la double couche (continu).

Les spectres d'absorption des couches de **CuPc**, **D5P** et de la double couche sont présentés sur la Figure 2.21.

- **Spectroscopie de photocourant**

Les spectres d'EQE ont été mesurés sur cette diode par éclairage côté ITO (Figure 2.22). Le spectre d'EQE est symbatique au spectre d'absorption de la double couche. La contribution de chaque couche est visible, et nous obtenons 8% de rendement quantique externe au pic d'absorption du **D5P** (470 nm) et 10.6% pour la **CuPc** à 615 nm.

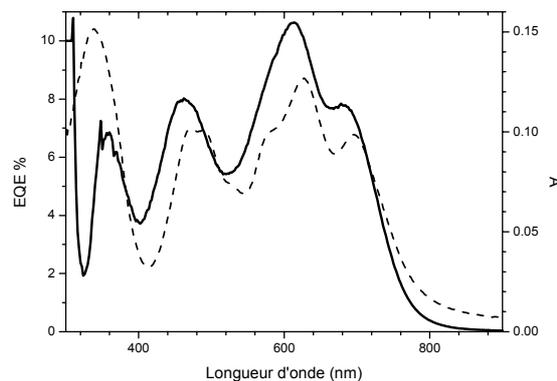


Figure 2.22 : Spectre d'action (EQE à gauche, IQE à droite) par illumination à travers l'ITO de la diode CuPc/D5P (trait plein). Spectre d'absorption du film de **CuPc/D5P** en pointillés.

- **Caractéristiques I-V**

Les caractéristiques I-V de la diode ont été effectuées dans l'obscurité et sous éclairage à faible (2.5 mW/cm²) et fort éclairage (100.7 mW/cm²) et sont présentées

Figure 2.23. Dans l'obscurité, la diode présente un très fort ratio de rectification à +/-1 V égale à 2300. Les résistances mesurées sur la courbe sont quasi idéales : $R_s = 82 \Omega$ et $R_{sh} = 1.3 M\Omega$. L'effet de l'illumination est remarquable, et semble être une simple addition du photocourant à la caractéristique I-V dans l'obscurité. Notons que la forme de la courbe est aussi due à la forte valeur du facteur de forme FF qui varie de 0.54 à 0.48 suivant l'éclairement.

Sous 100 mW/cm^2 , la diode délivre une densité de courant de court-circuit de 2.2 mA/cm^2 , et une tension de circuit ouvert de 0.44 V . Le rendement de conversion est alors égal à 0.46% . Sous faible éclairissement (2.5 mW/cm^2), ce rendement monte à 0.62% . Toutes ces données sont regroupées dans le Tableau 2.8.

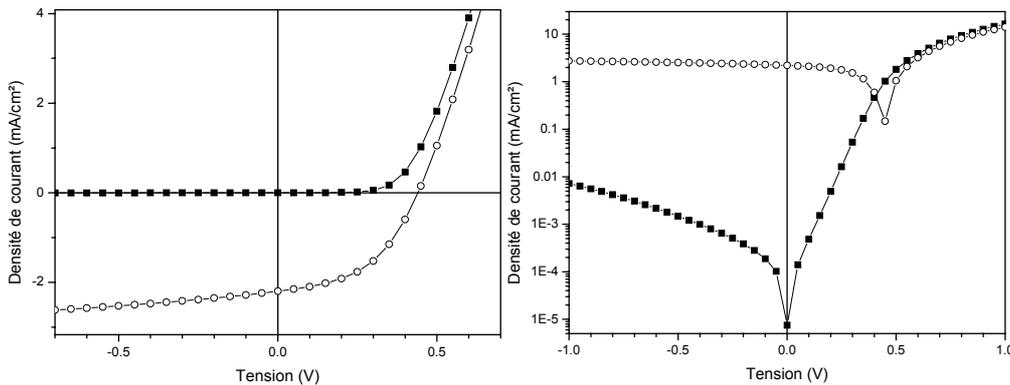


Figure 2.23 : Caractéristiques I-V de la diode {ITO/PEDOT/ **CuPc** / **D5P** /LiF-Al} dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairissement à 100 mW/cm^2 (rond vide) et le tracé semi-logarithmique correspondant.

En variant l'éclairissement (Figure 2.24), on obtient une variation en puissance de la densité de courant en fonction de la puissance incidente de la forme : $J_{sc} \propto P_{inc}^b$ avec $b = 0.8 \pm 0.02$.

La tension varie de façon logarithmique suivant l'expression $V_{oc} = 0.33 + 0.025 \cdot \ln(E)$ (0.025 ± 0.001). Le coefficient d'idéalité calculé est de 1, consistant avec les valeurs de résistances et de FF obtenus.

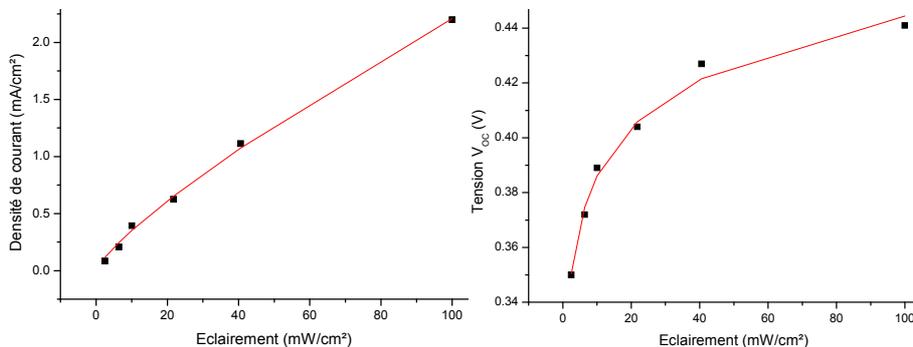


Figure 2.24 : Evolution de la densité de courant J_{sc} et de la tension en circuit ouvert V_{oc} en fonction de l'éclairissement. Ajustement des points expérimentaux par une fonction puissance ou logarithme.

Tableau 2.8 : Paramètres photovoltaïques de la diode {ITO/PEDOT/ **CuPc** / **D5P** /LiF-Al} sous faible (2.5 mW/cm²) et fort éclairciment (100.7 mW/cm²).

	Voc (V)		Jsc (μA/cm ²)		FF		η %	
	2.5	100.7	2.5	100.7	2.5	100.7	2.5	100.7
CuPc / D5P	0.35	0.44	82.1	2205	0.54	0.48	0.62	0.46

Un rendement de 1.1% a été obtenu par S.R. Forrest sur une structure ITO/ **CuPc** (15 nm) / **PTCBI** (6 nm) / BCP:PTCBI 15 nm) /Ag (80 nm) [26]. La couche de bathocuproïne (BCP) joue, d'après les auteurs, le rôle de couche tampon pour l'évaporation de l'aluminium et de couche de blocage des excitons. Il n'y aurait donc plus d'extinction des excitons à l'électrode d'argent. Les tensions V_{oc} sont légèrement supérieures à celles mesurées dans notre cas, peut être grâce à la présence de la couche de BCP, comme nous l'avons vu dans le cas de la diode **CuPc/C₆₀** des mêmes auteurs. Les différences de surface active expliqueraient encore ici les différences de rendements obtenus.

2.2.2.b.Diode CuPc / PTCBI

Nous avons réalisé ici la structure proposée par S. R. Forrest, sans la couche de BCP, souhaitant rester dans le cadre de notre protocole expérimental. La structure est la suivante :

ITO / pEDOT (30 nm) / **D** : **CuPc** (20 nm) / **A** : **PTCBI** (20 nm) / LiF 0.6 nm / Alu 80 nm.

Le spectre d'absorption est montré sur la Figure 2.25. Les deux composés donnent une contribution commune dans la gamme 550-650 nm et y affichent une densité optique de 0.3. Il sera difficile d'apprécier l'apport de chacun de ces composés dans le spectre d'action.

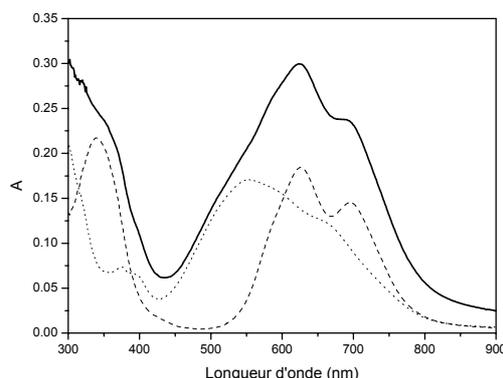


Figure 2.25 : Spectre d'absorption de la couche de **CuPc** de 20nm (tirets), de la couche de **PTCBI** de 20 nm (pointillés) et de la double couche (continu).

- **Spectroscopie de photocourant**

Le spectre d'action de la Figure 2.26 (EQE) culmine à 16% à 616 nm et est supérieur à 10% sur la gamme commune des deux composés (550-650 nm).

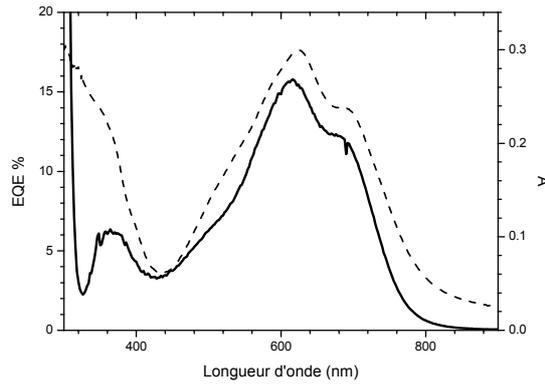


Figure 2.26 : Spectre d'action (EQE) par illumination à travers l'ITO de la diode CuPc/PTCBI (trait plein). Spectre d'absorption du film de **CuPc/PTCBI** en pointillés.

• **Caractéristiques I-V**

Les caractéristiques I-V de la diode dans l'obscurité et sous éclairage sont tracées sur la Figure 2.27. La rectification dans l'obscurité est de 1500 à +/-1 V. Les résistances série et shunt sont respectivement de 54 Ω et 0.2 MΩ dans l'obscurité.

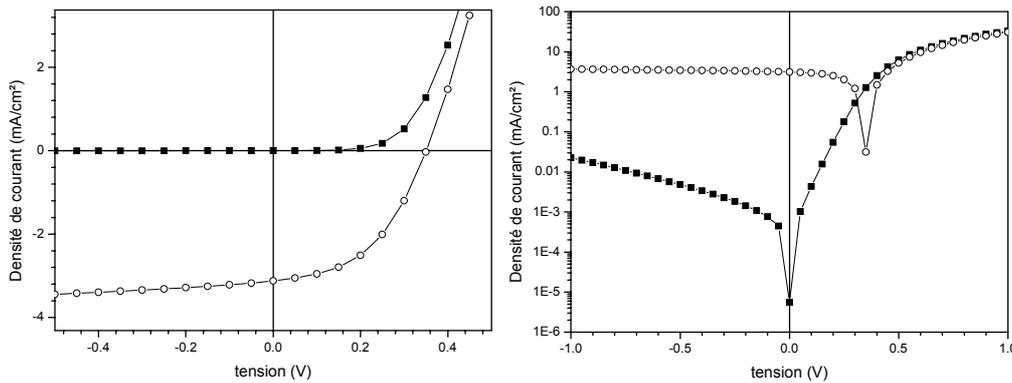


Figure 2.27 : Caractéristiques I-V de la diode de référence {ITO/PEDOT/ **CuPc** / **PTCBI** /LiF-Al} dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairage à 100 mW/cm² (rond vide) et le tracé semi-logarithmique correspondant.

Sous fort éclairage (101,6 mW/cm²), la diode délivre une densité de courant en court-circuit de 3.1 mA/cm² et une tension de circuit ouvert de 0.35 V. Le rendement associé dépasse 0.5 %.

En variant l'éclairage, on obtient une variation en puissance de la densité de courant en fonction de la puissance incidente de la forme : $J_{sc} \propto P_{inc}^b$ avec $b = 0.83 \pm 0.04$. La tension varie de façon logarithmique suivant l'expression $V_{oc} = 0.22 + 0.028 \times \ln(E)$ avec 0.028 ± 0.002 . Le coefficient d'idéalité est de 1.14.

Tableau 2.9 : Paramètres photovoltaïques de la diode {ITO/ PEDOT/ **CuPc** / **PTCBI** /LiF-Al} sous faible (2.35 mW/cm²) et fort éclairage (101.6 mW/cm²).

	Voc (V)		Jsc (μA/cm ²)		FF		η %	
	2.35	101.6	90.8	3110	0.43	0.47	0.415	0.505
CuPc / PTCBI								
2.35 / 101.6	0.25	0.35	90.8	3110	0.43	0.47	0.415	0.505

Par comparaison au **D5P** et dans des conditions d'épaisseurs semblables, le **PTCBI** donne de meilleures performances sous éclairage polychromatique et à fort éclairage, grâce à son fort coefficient d'absorption (DO de 0.1 pour le **D5P** contre 0.2 pour le **PTCBI** pour une épaisseur de 20 nm chacun).

2.2.3.Récapitulatif CuPc / Pérylènes

Différents accepteurs dérivés du pérylène ont été évalués en hétérojonction D-A associés à la **CuPc**, notre donneur de référence.

Le Tableau 2.10 regroupe l'ensemble des paramètres photovoltaïques pour différentes diodes **CuPc**-accepteur dérivées du pérylène testées. Les valeurs de rendements externes ainsi que les rendements des conversions sous éclairage polychromatique sont donnés sans correction de la transmission de l'ITO.

L'ensemble de ces résultats résumés dans le Tableau 2.10 amène aux conclusions suivantes.

La plupart des accepteurs dérivés du pérylène permettent d'atteindre des efficacités supérieures à celles de la diode de référence. Ce résultat est sans doute lié au fait que ces molécules plates sont plus adaptées à la réalisation de jonctions D/A en couches minces que le **C₆₀**.

Même si l'efficacité en lumière blanche atteint déjà des valeurs de rendement convenables (0.6%), des rendements quantiques externes de conversion plus élevés (voisins de 15%) peuvent être obtenus à partir de ce type d'accepteur.

Enfin, la substitution du cœur pérylène semble conduire à une diminution importante de l'efficacité en raison probablement de problèmes d'empilement.

Sur la base de ces résultats, deux accepteurs seront pris pour référence : le **D5P** et le **PTCBI**. Ils seront utilisés par la suite en couple avec les donneurs oligothiophènes.

Tableau 2.10 : Récapitulatif des diodes **CuPc** / Accepteurs dérivés du pérylène testées. Paramètres photovoltaïques extraits des caractéristiques courant-tension et des spectres d'EQE.

CuPc	Chemical Structure	Gap Film (eV)	E _{red} (V) /ECS	V _{oc} (V)		J _{sc} (μA/cm ²)		η %		EQE % @ λ nm
C₆₀ 2.1/100		1.7	-0.6	0.087	0.24	6.7	293.9	0.008	0.022	0.47 618
Tang[27] 75mW/cm ²				0.45		2300		0.95		
D5P 2.5/100.7		2.2	-0.60	0.35	0.44	82.1	2205	0.62	0.46	10.7 612
PTCBI 2.35/101.6		1.9	-0.7	0.25	0.35	90.8	3110	0.41	0.505	15.5 616
D5P-4Cl 3.1 / 77		2.3	-0.38	0.24	0.35	59	1370	0.17	0.19	6.6 616
P4 2.4/101.8		1.55	-0.91	0.29	0.37	27.6	938	0.085	0.16	5 618
P5 2.23/102		2.21	-0.74	0.42	0.62	18.1	355	0.103	0.046	3.82 608
P6 2.56/100		2.3	-0.53	0.25	0.38	43.4	750	0.098	0.045	7.6 612
P7 2.43 / 100		2.06	-0.78	0.60	0.86	1.83	53	0.017	0.012	0.36 596
P8 2.7/101.5		2.36	-0.57	0.59	0.95	0.27	47.5	0.0014	0.0074	0.84 615
P9 2.4/102.7		2.18	-0.44	0.66	0.86	0.15	20	0.0011	0.002	0.26 612

2.3.Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les résultats obtenus sur des cellules Schottky à base de dérivés de pérylène (accepteur, type n) ou d'oligothiophènes (donneur, type p). Après une discussion sur le choix de la structure à employer (Schottky ou D-A) pour le criblage de nouveaux matériaux pour la conversion PV, nous avons opté pour une structure de type hétérojonction D-A. Deux composés commerciaux, la phthalocyanine de cuivre (**CuPc**) et le **C₆₀**, nous ont servi de référence pour le reste de notre étude. Une évaluation d'accepteurs dérivés du pérylène couplés à la **CuPc** a été réalisée pour finalement distinguer deux candidats à fort potentiel PV.

Dans le chapitre suivant, l'évaluation des donneurs dérivés d'oligothiophène sera basée sur ces deux accepteurs et le **C₆₀**.

2.4. Références bibliographiques

- [1] Horowitz G., Kouki F., Spearman P., Fichou D., Nogues C., Pan X. and Garnier F., Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242-245.
- [2] Louffy R. O. and Sharp J. H., Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanine I : Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells., *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1211-1217.
- [3] Simon J. and André J. J. *Molecular semiconductors : Photoelectrical Properties and Solar Cells*; Springer: New York, **1985**.
- [4] Louffy R. O., Sharp J. H., Hsiao C. K. and Ho R., Phthalocyanine organic solar cells. Indium/x-metal free phthalocyanine Schottky barriers, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 5218-5230.
- [5] Meier H. In *Organic Semiconductors, Chapter 9 : Photoconductivity in organic solids - Intensity dependence*; Verlag-Chemie: Weinheim, 1974; p 317.
- [6] Struijk C. W., Sieval A. B., Dakhorst J. E. J., van Dijk M., Kimkes P., Koehorst R. B. M., Donker H., Schaafsman T. J., Picken S. J., van de Craats A. M., Warman J. M., Zuilhof H. and Sudhölter E. J. R., Liquid crystalline perylene diimides : architecture and charge carrier mobilities, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057-11066.
- [7] Hadicke E. and Graser F., Structures of eleven perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 189.
- [8] Sadrai M., Bird G. R., Potenza J. A. and Schugar H. J., A charge-transfer complex of benzene with a highly twisted perylene derivative, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 637-640.
- [9] Bondi A., van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [10] Nunzi J. M., Sicot L., Senten C. and Fiorini C. In *Photonics West*, SPIE ed.: San Jose, CA (USA), **1998**; Vol. 3281-17.
- [11] Videlot C., El Kassmi A. and Fichou D., Photovoltaic properties of octithiophene-based Schottky and p/n junction cells: Influence of molecular orientation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 69-82.
- [12] Chance R. R., Prock A. and Silbey R., Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces, *Adv. Chem. Phys.* **1978**, *37*, 1-65.
- [13] Becker H., Friend R. H., Lux A. and Holmes A. B., PL and EL quenching due to thin metal films in conjugated polymers and polymer LEDs, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1289-1290.
- [14] Kuhnke K., Becker R., Epple M. and Kern K., C₆₀ Exciton Quenching near Metal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 3246-3249.
- [15] Agranovich V. M. and Galanin M. D. *Electronic excitation energy transfert in condensed matter*, North Holland Publishing: Amesterdam, **1982**.
- [16] Chamberlain G. A., Organic solar cells: a review, *Solar Cells* **1983**, *8*, 47-83.
- [17] Wöhrle D. and Meissner D., Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129-138.

- [18] Peumans P., Yakimov A. and Forrest S. R., Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3693-3723.
- [19] Ghosh A. K. and Feng T., Merocyanine organic solar cells, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982-5989.
- [20] Morel D. L., Ghosh A. K., Feng T., Stogryn E. L., Purwin P. E., Shaw R. F. and Fishman C., High-efficiency organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 495-497.
- [21] Siebentritt S., Günster S. and Meissner D., Junction effects in phthalocyanine thin film solar cells, *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 1173-1176.
- [22] Chamberlain G. A. and Cooney P. J., Photoelectric properties of Aluminium/copper phthalocyanine/gold photovoltaic cells, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 66, 88-94.
- [23] Petritsch K. and Friend R. H., Ultrathin organic photovoltaic devices, *Synth. Met.* **1999**, 102, 976.
- [24] Peumans P. and Forrest S. R., Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126-128.
- [25] Troadec D., de Bettignies R. and Nunzi J. M., à paraître **2003**.
- [26] Peumans P., Bulovic V. and Forrest S. R., Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650-2652.
- [27] Tang C. W., Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183-185.

Chapitre 3 :

Evaluation de nouveaux donneurs dérivés
d'oligothiophènes hybrides

3. Evaluation de nouveaux donneurs dérivés d'oligothiophènes	71
3.1. Evaluation de donneurs dérivés d'oligothiophènes hybrides	71
3.1.1. Evaluation de dérivés du terthiophène	71
3.1.1.a. Hétérojonction 3T/D5P	73
3.1.1.b. Hétérojonction terthiophènes/D5P	74
3.1.1.c. Influence de l'accepteur sur la série des terthiophènes	75
3.1.2. Hétérojonctions à base de dérivés du quaterthiophène	77
3.1.2.a. Hétérojonction ETTE/D5P	78
3.1.2.b. Hétérojonction quaterthiophènes / D5P	79
3.1.2.c. Influence de l'accepteur sur la série des quaterthiophènes	79
3.1.3. Hétérojonctions à base de dérivés du quinquethiophène	81
3.1.3.a. Hétérojonction EETEE / D5P	82
3.1.3.b. Hétérojonction quinquethiophènes / D5P.....	83
3.1.3.c. Influence de l'accepteur sur la série des quinquethiophènes.....	83
3.2. Evaluation de nouveaux donneurs plans et ramifiés dérivés d'oligothiophènes	85
3.2.1. Analyse comparative d'hétérojonction D-A.....	86
3.2.1.a. Spectroscopie de photocourant	88
3.2.1.b. Caractéristique courant-tension	89
3.3. Conclusion	91
3.4. Références bibliographiques	92

3. Evaluation de nouveaux donneurs dérivés d'oligothiophènes

Les protocoles d'élaboration et de caractérisation des cellules mis au point dans le chapitre précédent ont été appliqués dans cette dernière partie à l'évaluation de nouvelles séries de donneurs dérivés d'oligothiophènes hybrides synthétisés par le groupe Systèmes Conjugués Linéaires de Jean Roncali. Les cellules ont été réalisées en hétéronjonction bi-couches en utilisant comme accepteurs les molécules issues du chapitre précédent : le **D5P** (ou l'équivalent commercial **D13P**), le **PTCBI** ou le **C₆₀**.

Pour l'évaluation des nouveaux donneurs, nous n'avons pu réaliser qu'une unique évaporation par composé, avec toujours trois échantillons par série pour la caractérisation. Le coût de ces matériaux, aussi bien en temps qu'en argent, a imposé cette réalisation à essai unique. L'analyse comparative des résultats dans une même famille de produits en a pâti quelque peu.

Nous allons tout d'abord présenter les travaux effectués sur les donneurs dérivés d'oligothiophènes linéaires de longueurs de chaînes croissantes, puis sur des donneurs plans, rigides et étoilés très prometteurs.

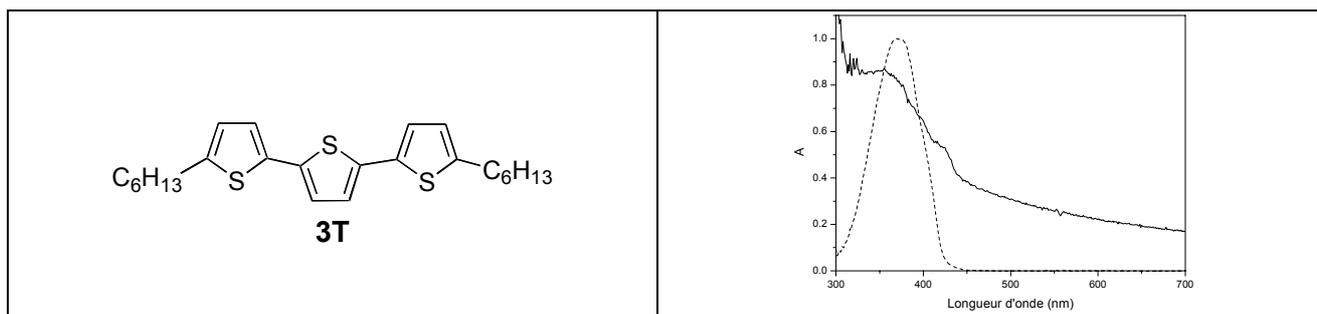
3.1. Evaluation de donneurs dérivés d'oligothiophènes hybrides

Trois séries d'oligomères de longueur de chaîne croissante (terthiophène, quaterthiophène et quinquethiophène) ont été étudiées. Nous allons présenter pour chaque série d'oligothiophènes les caractéristiques optiques et électrochimiques des composés, dans un premier temps, puis les caractéristiques électriques et de conversion photovoltaïque d'un représentant de la série. Enfin, nous ferons un récapitulatif donnant l'ensemble des paramètres photovoltaïques des oligothiophènes de la série couplés à différents accepteurs : **D5P**, **PTCBI** et **C₆₀**.

3.1.1. Evaluation de dérivés du terthiophène

Le Tableau 3.1, ci-dessous, donne les spectres d'absorption en film (traits pleins) et en solution dans le dichlorométhane (tirets) et les formules des donneurs dérivés du terthiophène utilisés.

Tableau 3.1: Série des dérivés du terthiophène étudiés ; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution (pointillés).



Série des dérivés du terthiophène étudiés ; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution (pointillés)

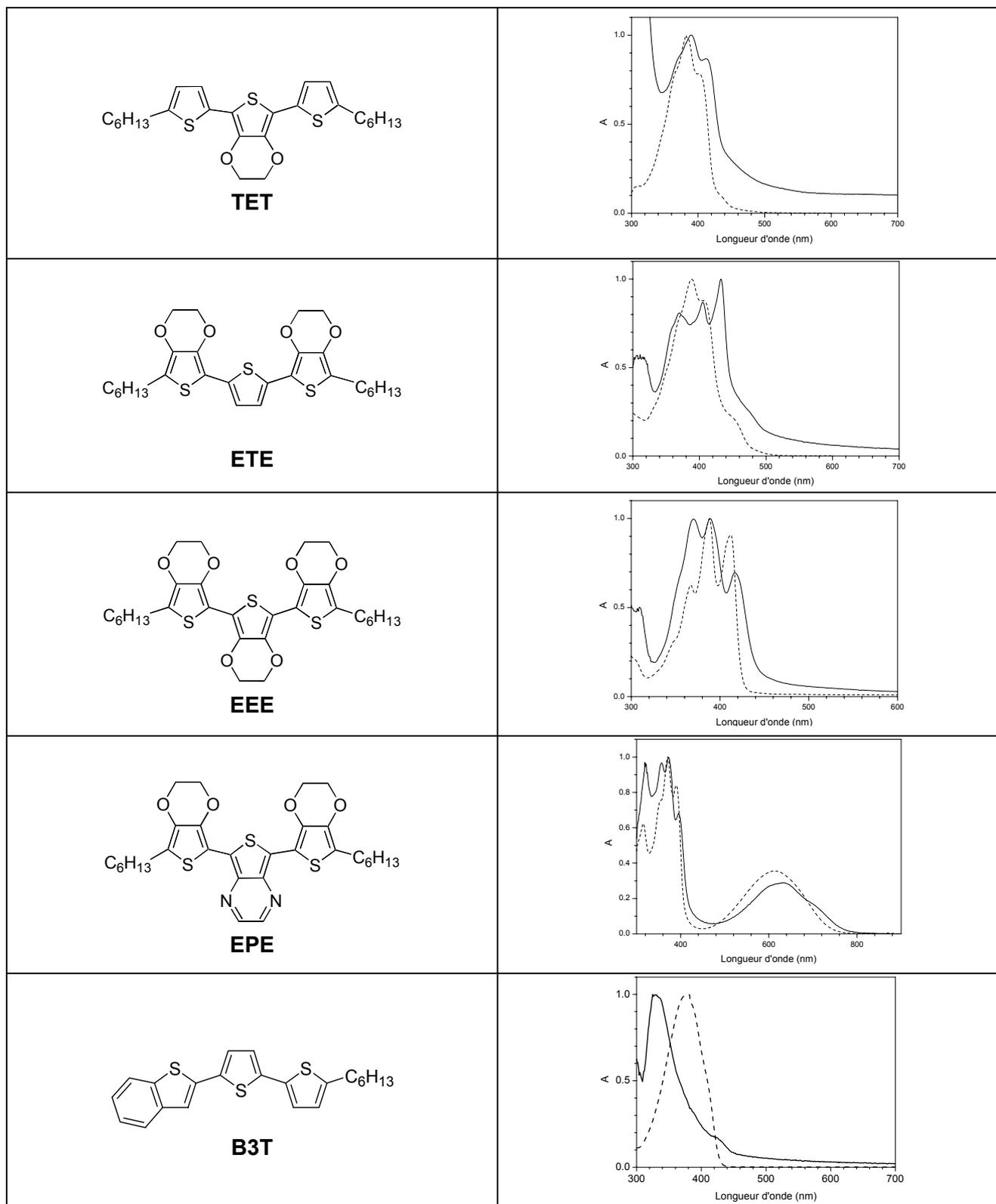


Tableau 3.2 : Caractéristiques des dérivés du terthiophène

Composé	Pt de fusion (°C)	λ_{\max} sol (nm)	λ_{00} (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_{ox} (V) vs ECS
3T	76	372	400	354	0.91
TET	45	382	402	390	0.70
ETE	105	388	406	432	0.57
EEE	200	388	412	389	0.34
EPE	242	371	390 (615 ct)	372	0.49
B3T	134-135	379	406	329	1.14

Le Tableau 3.2 réunit les principales données optiques et électrochimiques des terthiophènes étudiés. Comme attendu, le remplacement progressif du thiophène par l'EDOT produit un déplacement bathochrome du maximum d'absorption de 372 à 388 nm ce qui traduit une réduction du gap HOMO-LUMO. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution du potentiel d'oxydation qui montre que la réduction du gap résulte essentiellement d'une montée du niveau de la HOMO. Le remplacement d'une des deux chaînes hexyl du **3T** par un benzène, permet de fortement augmenter le potentiel d'oxydation et la température de fusion du composé résultant **B3T**.

Ces effets sont également observés dans le cas de l'introduction du cycle pyrazine pour lequel on note par ailleurs l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire à 615 nm due à un transfert de charge intramoléculaire.

3.1.1.a.Hétérojonction 3T/D5P

La Figure 3.1 représente le spectre d'absorption et le spectre d'action d'une cellule **3T/D5P**. La double couche absorbe moins de 15 % de la lumière incidente (dans la gamme 350-600 nm). Le spectre d'EQE donne dans la zone d'absorption du **3T** des valeurs de rendements externes supérieures à 1% (0.95% à 354 nm, 1.08% à 424 nm) et approchant 2% au maximum d'absorption du **D5P**.

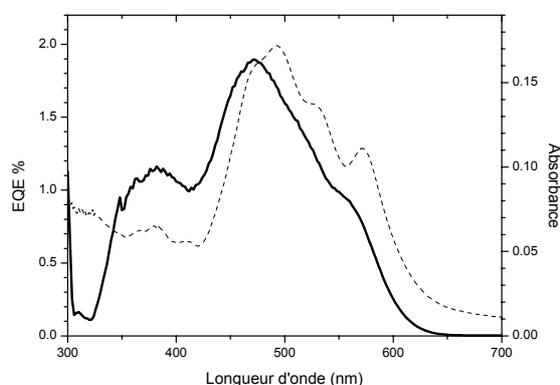


Figure 3.1 : Spectre d'EQE de la cellule **3T/D5P** (traits continu épais). Spectre d'absorption (axe de droite) de la double-couche (en tirets)

Les caractéristiques I-V des cellules dans l'obscurité et sous éclairage sont présentées ci-dessous (Figure 3.2). La cellule présente un ratio de rectification dans l'obscurité de 500 à +/- 1 V. Sous éclairage, la cellule développe une tension en circuit ouvert (V_{oc}) élevée de 0.76 V et une densité de courant en court-circuit de 0.14 mA/cm². Le calcul du rendement donne alors une valeur de 0.034 % sous 100 mW/cm².

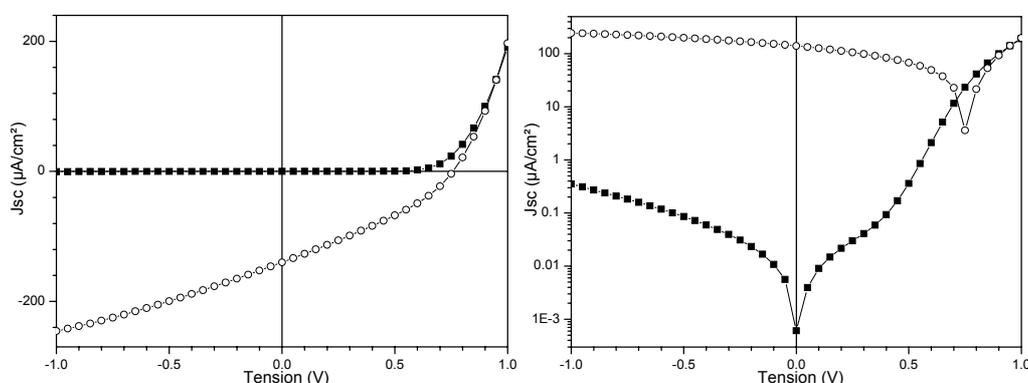


Figure 3.2 : (Gauche) Courbes I-V de cellules **3T/D5P** dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairage à 100 mW/cm² (rond vide). (Droite) Tracé semi-logarithmique des caractéristiques I-V.

3.1.1.b. Hétérojonction terthiophènes/D5P

La comparaison des résultats réunis dans le Tableau 3.3 avec les données du Tableau 3.2 montre comme attendu, que la tension de circuit ouvert diminue avec le potentiel d'oxydation de la molécule. En effet, la diminution du potentiel d'oxydation de la molécule et du gap du matériau entraîne une montée du niveau HOMO du matériau. Le niveau LUMO de l'accepteur restant fixe, la tension V_{oc} diminue par conséquence.

Tableau 3.3 : Récapitulatif des structures terthiophène / **D5P** ou **D13P**

Composé Intensité mW/cm ²	V_{oc} (V)		J_{sc} ($\mu A/cm^2$)		η %		EQE % @ λ (nm)	E_{ox} (V) vs ECS
CuPc 2.5 / 100.7	0.35	0.44	82.1	2205	0.62	0.46	10.7 612	0.93 [1]
3T 2.8 / 100	0.61	0.76	6.4	139.8	0.057	0.034	1.1 424	0.91
TET 2.4 / 100	0.82	0.99	0.28	11.2	0.0022	0.0017	0.91 390	0.70
ETE 2.4 / 100	0.52	0.62	1.53	30.2	0.011	0.004	0.29 405	0.57
EEE 2.1 / 100	0.23	0.36	4.05	158.9	0.021	0.024	1.3 370	0.34
EPE 2.1 / 100	0.24	0.36	0.96	24.6	0.0032	0.0019	0.14 396	0.49
B-3T / D13P 1.9 / 100	0.54	0.76	0.82	95.5	0.011	0.034	0.084 329	1.14

D'autre part, on note que les courants de court-circuit les plus élevés sont obtenus avec les molécules de structure conjuguée homogène : **3T**, **EEE** ou encore **B3T**, molécules qui conduisent ainsi aux valeurs les plus élevées du rendement de conversion.

3.1.1.c. Influence de l'accepteur sur la série des terthiophènes

Nous avons étudié l'influence de l'accepteur sur la série des donneurs dérivés du terthiophène. Nous avons ainsi couplé les différents donneurs de cette série au **C₆₀** et au **PTCBI**. Le Tableau 3.4 regroupe, pour chaque donneur, les paramètres photovoltaïques de chaque cellule réalisée.

La tension de circuit ouvert augmente dans cette série en passant du **PTCBI** au **C₆₀** (déjà observé dans [2, 3]) et encore plus avec le **D5P**.

Les niveaux LUMO du **C₆₀** (4.5 eV, [2]) et du **PTCBI** (4.7 eV, [3]) donnés par la littérature sont en accord avec la diminution de la tension V_{oc} en passant du **C₆₀** au **PTCBI**, quand ceux-ci sont couplés à un même donneur. En effet, pour une diode D-A, la tension V_{oc} est limitée soit par la différence d'énergie HOMO(D) - LUMO(A) soit par la différence de travaux de sortie des électrodes.

Par les valeurs de tension mesurées, le niveau LUMO du **D5P** devrait être supérieur à celui du **PTCBI** ou du **C₆₀** et inférieur au travail de sortie de l'aluminium (4.2 eV) car le contact Accepteur/Al est ohmique.

Les faibles tensions observées avec le **PTCBI** peuvent être expliquées par le fait que ce dernier est un mélange non purifié de ses deux formes cis et trans.

Le rendement de conversion maximal a été obtenu sur une diode **TET/C₆₀**. La diode, éclairée sous 100mW/cm², délivre une densité de courant de 0.677 mA/cm² en court-circuit et une tension de circuit ouvert de 0.53 V. Les rendements approchent 0.1 % en polychromatique sous 100 mW/cm² et 5.7% en monochromatique (à 390 nm). A notre connaissance, cette cellule à base de **TET/C₆₀** est parmi les plus efficaces jamais obtenues à partir d'oligomères courts, de la famille des terthiophènes.

Tableau 3.4: Comparaisons des performances des dérivés de terthiophènes couplés à trois accepteurs. Pour chaque composé, les intensités lumineuses sont indiquées en mW/cm² à faible / fort éclairage.

	A	V _{oc} (V)		J _{sc} (μA/cm ²)		FF		η %		EQE % (nm)
CuPc / C₆₀ 2.1 / 100	-	0.087	0.24	6.7	293.9	0.29	0.31	0.008	0.022	0.47 618
3T 2.7 / 99.8	C60	0.385	0.447	17.2	113.3	0.18	0.12	0.044	0.0061	4.9 424
3T 2.8 / 100	D5P	0.61	0.76	6.4	139.8	0.41	0.32	0.057	0.034	1.1 424
3T 2 / 100	PTCBI	0.055	0.20	5.11	116.1	0.268	0.33	0.0038	0.0077	0.57 424
TET 2.56 / 103	C60	0.32	0.53	21.5	677.3	0.26	0.27	0.07	0.094	5.73 390
TET 2.4 / 100	D5P	0.82	0.99	0.28	11.2	0.23	0.15	0.0022	0.0017	0.91 390
TET 2.3/ 99.6	PTCBI	0.15	0.30	0.22	5.55	0.23	0.22	0.00033	0.00037	0.82 390
ETE 2.56 / 100.3	C60	0.11	0.26	2	50.4	0.313	0.306	0.0027	0.004	0.46 405
ETE 2.4 / 100	D5P	0.52	0.62	1.53	30.2	0.32	0.22	0.011	0.004	0.29 405
ETE * 1.92 / 99.8	D13P	0.48	0.64	0.89	30.22	0.405	0.55	0.009	0.011	0.29 405
ETE 2.3 / 99.8	PTCBI	0.33	0.47	4.48	25.8	0.16	0.12	0.01	0.0015	1.16 405
EEE 2.05 / 100	C60	0.22	0.38	1.58	44.8	0.31	0.23	0.0053	0.0039	0.26 370
EEE 2.1 / 100	D5P	0.23	0.36	4.05	158.9	0.48	0.42	0.021	0.024	1.3 370
EEE - / -	PTCBI	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPE 2.6 / 100	C60	0.18	0.34	1.79	34.8	0.26	0.19	0.0032	0.0022	0.1 396
EPE 2.1 / 100	D5P	0.24	0.36	0.96	24.6	0.29	0.22	0.0032	0.0019	0.14 396
EPE 2.56 / 99.8	PTCBI	0.10	0.26	1.87	42.9	0.24	0.16	0.0018	0.0018	0.31 396
B-3T - / -	C60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-3T* 1.9 / 100	D13P	0.54	0.76	0.82	95.5	0.46	0.464	0.011	0.034	0.084 329
B-3T - / -	PTCBI	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.1.2. Hétérojonctions à base de dérivés du quaterthiophène

La même méthodologie a été appliquée à l'élaboration et à la caractérisation de cellules utilisant des dérivés hybrides du quaterthiophène comme donneur.

Tableau 3.5 : Série des dérivés du quaterthiophène étudiés; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution (pointillés).

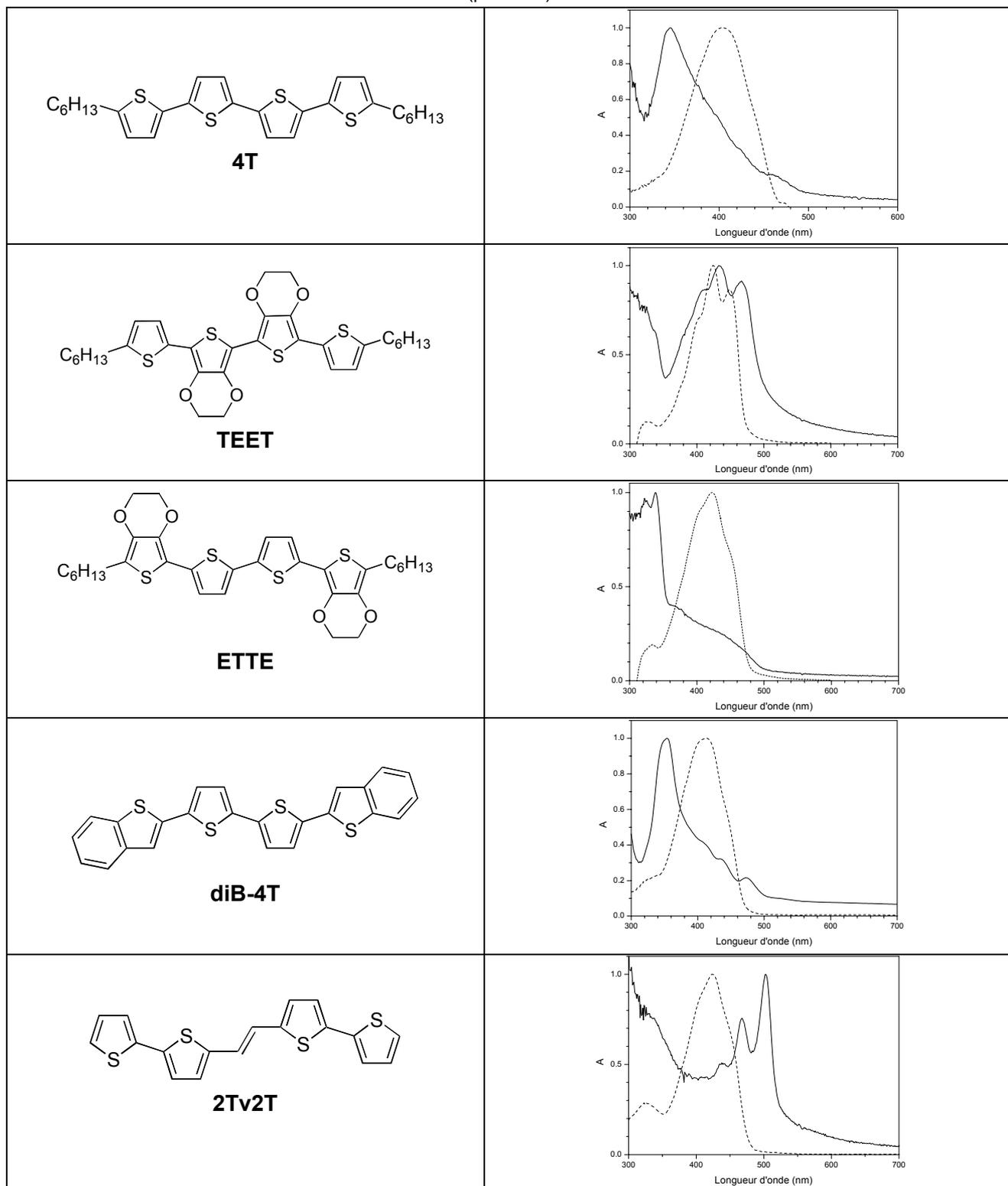


Tableau 3.6 : Caractéristiques optiques et électrochimiques des quaterthiophènes

Composé	Pt de fusion (°C)	λ_{\max} sol (nm)	λ_{00} (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_{ox} (V) Vs ECS
4T	152	402	438	354	0.81
TEET	180	425	449	433	0.45
ETTE	126	422	448	338	0.53
diB-4T	329	414	440	354	0.98
2Tv2T	190 (déc.)	422	446	503	0.84

Le Tableau 3.6 regroupe les caractéristiques optiques et électrochimiques des quaterthiophènes. Comme dans le cas précédent, l'introduction de l'EDOT dans la chaîne décale le maximum d'absorption vers le rouge. L'incorporation de groupes benzéniques permet d'augmenter le potentiel d'oxydation et le point de fusion de la molécule.

3.1.2.a.Hétérojonction ETTE/D5P

Les spectres d'absorption et d'action d'une cellule **ETTE/D5P** sont présentés ci-dessous, Figure 3.3. La double couche absorbe environ 30% de la lumière incidente au maximum (DO = 0.15). Le spectre d'EQE montre un maximum de 0.8% à 420 nm et un rendement de 0.3 % au maximum d'absorption du **ETTE** (379 nm).

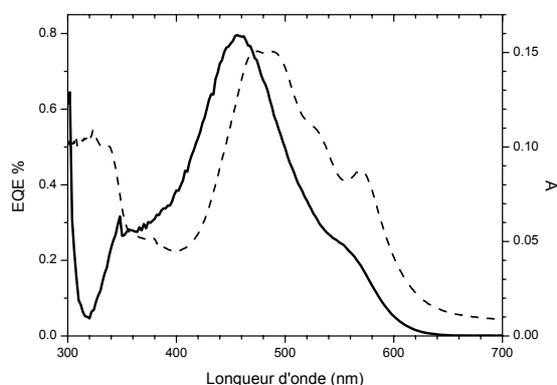


Figure 3.3 : Spectre d'EQE d'une cellule **ETTE/D5P** (Trait continu épais). Le spectre en tirets correspond à l'absorption de la cellule (axe de droite).

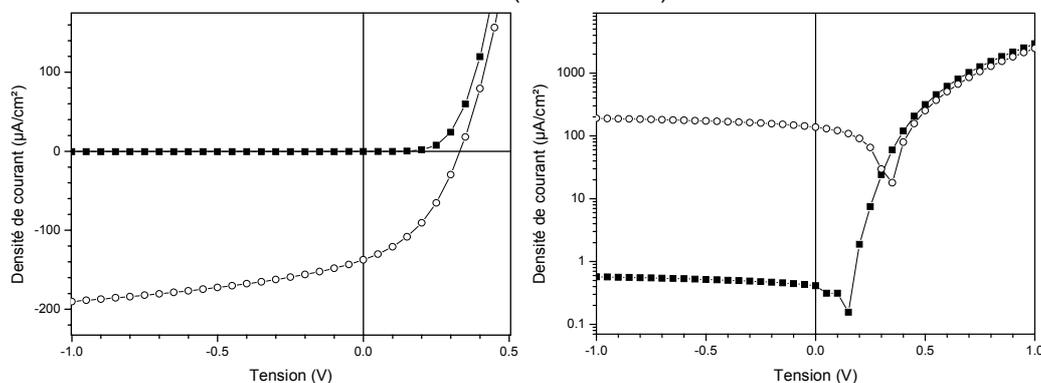


Figure 3.4 : (Gauche) Courbe courant-tension d'une cellule **ETTE/D5P** dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairciment à 100 mW/cm² (rond vide). (Droite) Tracé semi-logarithmique des caractéristiques I-V.

La caractéristique I-V de cette cellule (Figure 3.4) dans l'obscurité montre un ratio de rectification de 5.10^3 à ± 1 V. Sous éclairage, la cellule développe une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0.33 V et une densité de courant en court-circuit de $140 \mu A/cm^2$. Sous $100 mW/cm^2$ le rendement de conversion est de 0.018%.

3.1.2.b.Hétérojonction quaterthiophènes / D5P

Tout comme pour les terthiophènes, la tension de circuit ouvert V_{oc} diminue avec le potentiel d'oxydation du donneur.

Tableau 3.7 : Récapitulatif des structures **T4 / D5P** ou **D13P**(*)

Composé Intensité mW/cm ²	V_{oc} (V)		J_{sc} ($\mu A/cm^2$)		η %		EQE % λ (nm)	E_{ox} (V) vs ECS
4T 2.3 / 101	0.31	0.46	1.67	50.2	0.0076	0.0078	0.90 354	0.81
TEET 2.5 / 102	0.17	0.39	2.44	80.6	0.0063	0.009	0.42 408	0.45
ETTE 2 / 100	0.20	0.33	4.3	137.4	0.018	0.018	0.31 379	0.53
diB-4T* 1.92 / 100	0.76	1.01	10.8	73.9	0.038	0.072	11.7 354	0.98
2TV2T* 1.92 / 99.8	0.41	0.55	12.2	441.2	0.14	0.06	4.5 468	0.84

Dans la série des quaterthiophènes, la meilleure conversion photovoltaïque est obtenue par le couple **2TV2T / D13P** qui affiche un rendement de 0.14% à $2 mW/cm^2$ et 0.06% à $100 mW/cm^2$. Le rendement d'EQE correspondant est de 4.5% à 468nm, maximum d'absorption du **2TV2T**. Ce rendement EQE est maximum pour le **diB-4T** qui approche 12% de rendement monochromatique à 354nm.

Le **diB-4T** et le **2TV2T**, molécules conjuguées à structure homogène, donnent des rendements plus élevés. L'incorporation de groupe benzénique permet d'augmenter le potentiel d'oxydation et par là même, la tension de circuit ouvert.

3.1.2.c.Influence de l'accepteur sur la série des quaterthiophènes

Nous avons étudié l'influence de l'accepteur sur la série des donneurs dérivés du quaterthiophène. Comme pour les terthiophènes, nous avons couplé les différents donneurs de cette série au **C₆₀** et au **PTCBI** et regroupé dans le Tableau 3.8 les paramètres photovoltaïques de chaque cellule réalisée.

Dans la série des 4T, on ne retrouve pas l'évolution des tensions de circuit ouvert avec le changement d'accepteur, remarquée sur la série de 3T. D'autres séries d'évaporation auraient parfois été nécessaires, mais les faibles quantités de produit ne nous autorisaient qu'une seule tentative. Ainsi, on aurait pu s'attendre que le **PTCBI**, grâce à son absorption jusqu'à 700 nm,

délivre de plus fortes densités de courant que les autres accepteurs. Seul la cellule **TEET/PTCBI** de cette série semble suivre cette hypothèse. La diode délivre en court-circuit une forte densité de courant de 0.375 mA/cm². Malgré la faible tension de circuit ouvert (0.39 V), le rendement de conversion atteint 0.05% sous 100 mW/cm². Le rendement est supérieur aux valeurs obtenues avec le **C₆₀** ou le **D5P**.

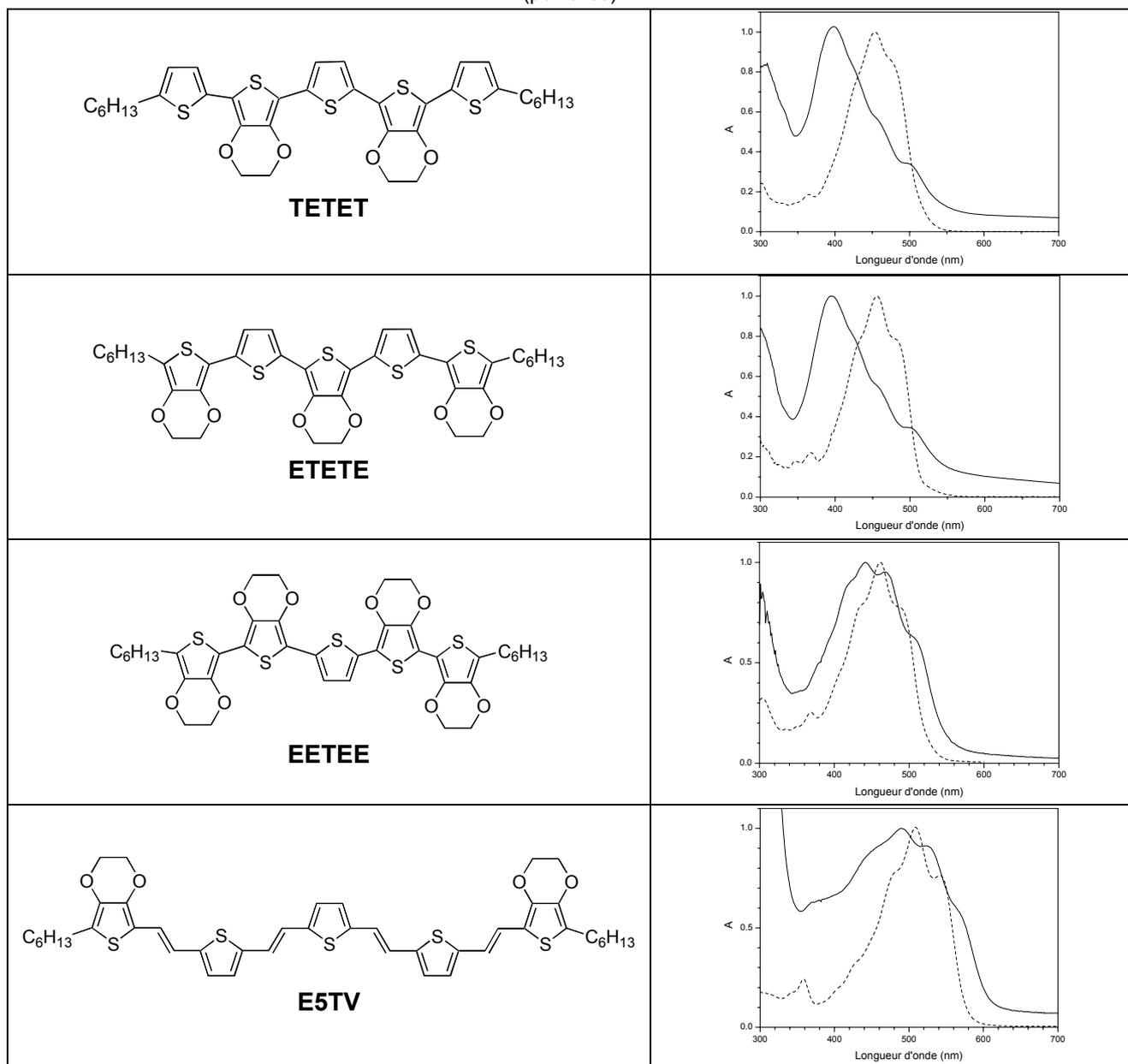
Tableau 3.8: Comparaisons des performances des dérivés de quaterthiophènes couplé à trois accepteurs. Pour chaque composé, les intensités lumineuses sont indiquées en mW/cm² à faible / fort éclairement.

	Accepteur	V _{oc} (V)		J _{sc} (μA/cm ²)		FF		η %		EQE % (nm)
CuPc / C₆₀ 2.1 / 100	-	0.087	0.24	6.7	293.9	0.29	0.31	0.008	0.022	0.47 618
4T 1.8 / 101.7	C60	0.26	0.39	6.05	134.2	0.40	0.41	0.035	0.021	0.41 354
4T 2.3 / 101	D5P	0.31	0.46	1.67	50.2	0.34	0.34	0.0076	0.0078	0.9 354
4T 2.43 / 101.8	PTCBI	0.53	0.53	1.47	41.5	0.39	0.40	0.0125	0.008	0.6 354
TEET 2.43 / 101.1	C60	0.35	0.53	6.73	138.6	0.36	0.21	0.035	0.015	0.72 408
TEET 2.5 / 102	D5P	0.17	0.39	2.44	80.6	0.38	0.30	0.0063	0.009	0.42 408
TEET 2.3 / 100	PTCBI	0.18	0.39	10.5	374.7	0.33	0.34	0.027	0.049	1.13 408
ETTE 2.1 / 99.8	C60	0.28	0.36	2.2	37.4	0.25	0.20	0.0073	0.0027	0.91 379
ETTE 2 / 100	D5P	0.20	0.33	4.3	137.4	0.41	0.39	0.018	0.018	0.31 379
ETTE 2.3 / 99.8	PTCBI	0.12	0.25	1.1	54.5	0.27	0.23	0.0015	0.0031	0.53 379
diB-4T 2.1 / 100	C60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diB-4T 1.92 / 100	D13P	0.76	1.01	10.8	73.9	0.089	0.096	0.038	0.072	11.7 354
diB-4T - / -	PTCBI	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2TV2T 1.9 / 100	C60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2TV2T 1.92 / 99.8	D13P	0.41	0.55	12.2	441.2	0.57	0.23	0.14	0.06	4.5 468
2TV2T - / -	PTCBI	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.1.3. Hétérojonctions à base de dérivés du quinquethiophène

Enfin, nous avons appliqué notre méthodologie à l'élaboration et à la caractérisation de cellules utilisant des dérivés hybrides du quinquethiophène comme donneur.

Tableau 3.9 : Série des dérivés du quinquethiophène étudiés; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution (pointillés).



Comme le montrent les données du Tableau 3.10, l'incorporation d'EDOT produit une diminution du potentiel d'oxydation de la molécule, et un déplacement bathochrome du maximum d'absorption. Cela implique donc que la réduction du gap provient de l'augmentation du niveau de la HOMO.

Tableau 3.10 : Caractéristiques optiques et électrochimiques des quinquethiophènes

Composé	Pt de fusion (°C)	λ_{\max} sol (nm)	λ_{00} (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_{ox} (V) Vs ECS
TETET	188	452	478	398	0.46
ETETE	214	455	481	393	0.4
EETEE	225	462	490	442	0.22
E5TV	158	508	540	490	0.47

3.1.3.a. Hétérojonction EETEE / D5P

Les spectres d'absorption et d'action d'une cellule **EETEE/D5P** sont présentés ci-dessous. La double couche absorbe au maximum 50% de la lumière incidente (dans la gamme 350-600 nm). Le spectre d'EQE donne des valeurs de rendements externes relativement élevées de l'ordre de 5 % dans la gamme à 440-550 nm.

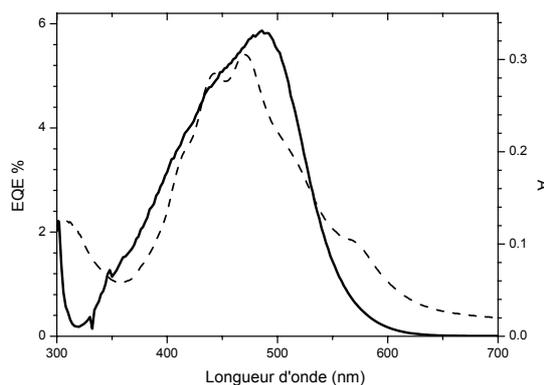


Figure 3.5 : Spectre d'EQE de cellule **EETEE/D5P** (trait continu épais). Spectre d'absorption (axe de droite) de la double couche (en tirets)

Les caractéristiques I-V des cellules dans l'obscurité et sous éclairage sont présentées ci-dessous.

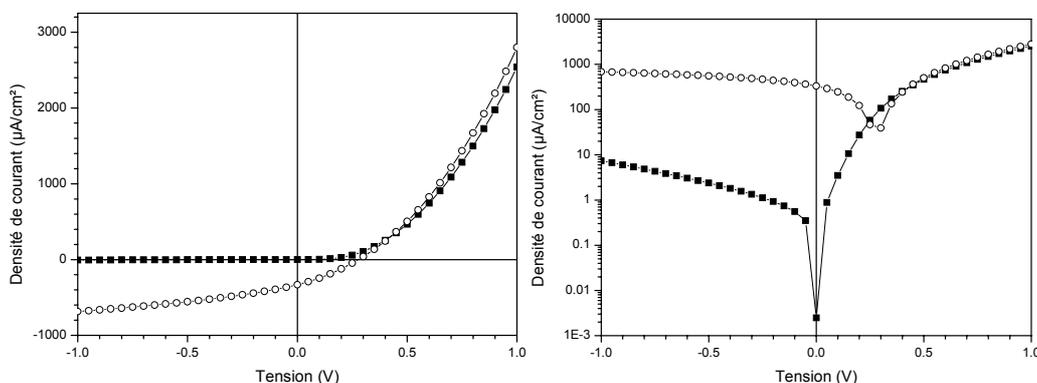


Figure 3.6 : Courbe courant-tension de cellules **EETEE/D5P** dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairement à 100 mW/cm² (rond vide). Tracé semi-logarithmique des caractéristiques I-V.

La cellule donne un ratio de rectification dans l'obscurité de 3.10^2 à +/-1 V. Sous éclairement, la cellule développe une tension en circuit ouvert (V_{oc}) de 0.28 V et une densité de courant en court-circuit de 332 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le calcul du rendement donne alors sous 100 mW/cm² la valeur de 0.029 %

3.1.3.b.Hétérojonction quinquethiophènes / D5P

Pour les quinquethiophènes, la tension de circuit ouvert V_{oc} ne semble pas se corrélérer de manière nette avec les potentiels d'oxydation, contrairement à ce qui a été observé pour les dérivés à chaînes plus courtes.

Tableau 3.11 : Récapitulatif des structures quinquethiophènes / **D5P** .

Composé Intensité mW/cm ²	V_{oc} (V)		J_{sc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		η %		EQE % λ (nm)	E_{ox} (V) vs ECS
TETET 2.17 / 101.6	0.043	0.17	5.4	86.8	0.0026	0.0033	0.78 398 1.54 456	0.46
ETETE 1.4 / 101.6	0.039	0.16	2.06	29.8	0.0017	0.001	0.3 395	0.4
EETEE 2.8 / 100	0.14	0.28	13.9	332.2	0.028	0.029	4.06 422	0.22
E5TV 2.56 / 101.1	0.4	0.55	7.8	228.5	0.064	0.05	1.2 490	0.47

En revanche, dans le cas des systèmes hybrides EDOT-thiophène, il semble que les densités de courant soient plus élevées que celles obtenues avec les chaînes plus courtes. Ce résultat pourrait être lié à une meilleure absorption du spectre solaire.

3.1.3.c.Influence de l'accepteur sur la série des quinquethiophènes

Nous avons enfin étudié l'influence de l'accepteur sur la série des donneurs dérivés du quinquethiophène. Comme pour les deux séries précédentes, nous avons couplé les différents donneurs de cette série au **C₆₀** et au **PTCBI**. Le Tableau 3.12 regroupe, pour chaque donneur, les paramètres photovoltaïques de chaque cellule réalisée.

On remarque, plus clairement que pour la série des 3T, que les densités de courant les plus fortes apparaissent pour les diodes couplées au **PTCBI**. Par contre, les tensions de circuit ouvert des diodes couplées à ce composé sont toujours les plus faibles, diminuant ainsi les rendements correspondants.

Tableau 3.12: Comparaison des performances des dérivés de quinquethiophènes couplés à trois accepteurs. Pour chaque composé, les intensités lumineuses sont indiquées en mW/cm² à faible / fort éclairage.

	A	V _{oc} (V)		J _{sc} (μA/cm ²)		FF		η %		EQE % (nm)
CuPc / C₆₀ 2.1 / 100	-	0.087	0.24	6.7	293.9	0.29	0.31	0.008	0.022	0.47 618
TETET 1.8 / 102.1	C60	0.23	0.42	2.54	44	0.23	0.17	0.0075	0.0031	0.39 398
TETET 2.17 / 101.6	D5P	0.04	0.17	5.4	86.8	0.26	0.23	0.0026	0.0033	0.78 398
TETET 2.43 / 101.4	PTCBI	0.07	0.225	2.4	52.2	0.24	0.19	0.0017	0.0022	0.42 398
ETETE 1.92 / 99.9	C60	0.07	0.20	0.86	23.3	0.3	0.36	0.00094	0.0017	0.22 395
ETETE 1.4 / 101.6	D5P	0.039	0.16	2.06	29.76	0.25	0.224	0.0017	0.001	0.3 395
ETETE 2.7 / 100.7	PTCBI	0.006	0.072	2.58	113.7	0.25	0.25	0.00014	0.002	0.2 395
EETEE 2.4 / 101.3	C60	0.37	0.63	6	146.6	0.31	0.23	0.029	0.021	1.28 422
EETEE 2.8 / 100	D5P	0.14	0.28	13.9	332.2	0.40	0.31	0.028	0.029	0.3 395
EETEE 2.8 / 101.2	PTCBI	0.06	0.21	19.2	537.7	0.29	0.27	0.012	0.03	0.2 395
E5TV 2.43 / 100.3	C60	0.18	0.42	8.22	138.4	0.28	0.25	0.017	0.015	0.41 490
E5TV 2.56 / 101.1	D5P	0.40	0.55	7.84	228.5	0.52	0.40	0.064	0.05	1.2 490
E5TV 2.56 / 100.3	PTCBI	0.025	0.31	13.36	419.7	0.25	0.26	0.0033	0.034	1.6 490

3.2. Evaluation de nouveaux donneurs plans et ramifiés dérivés d'oligothiophènes.

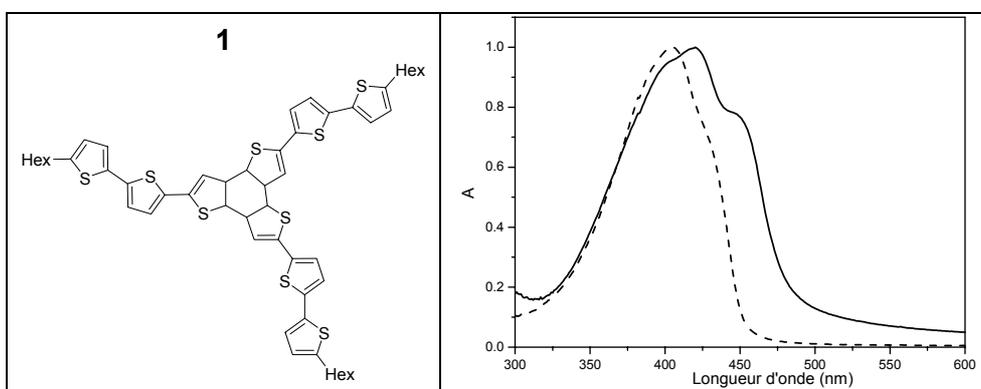
Il est bien connu qu'une orientation verticale des chaînes π -conjuguées à la surface d'un substrat favorise une grande mobilité de trou dans les transistors organiques [4-7]. Inversement, pour une conversion PV efficace, il est nécessaire d'absorber une plus grande partie de la lumière incidente et donc, que le moment dipolaire du chromophore soit perpendiculaire à la direction de la lumière incidente et donc parallèle à la surface du substrat.

Ce problème a été analysé par D. Fichou *et al.* [8] qui ont montré que l'alignement de molécules d'oligothiophènes parallèlement à la surface du substrat produisait une amélioration substantielle des efficacités de conversion des cellules PV. Il est généralement admis qu'une structure plane favorise la mobilité excitonique nécessaire à l'obtention d'une bonne efficacité quantique de conversion et de fortes densités de courant. Les résultats obtenus avec les phthalocyanines ou les hexabenzocoronenes l'illustrent très bien [9, 10].

Nous allons rapporter ici les résultats obtenus par des cellules solaires basées sur un nouveau système π -conjugué dans lequel trois chaînes d'oligothiophènes linéaires (nT) sont connectées à un cœur central, plan et rigide de trithiènebenzène. En utilisant le **D13P** comme accepteur et couche de transport d'électrons, nous avons mené une analyse comparative de la réponse spectrale et de l'efficacité de conversion de deux séries de cellules solaires à hétérojonction D-A où le composé **1** ainsi que le composé linéaire de référence **B3T** ont été utilisés comme donneurs et transporteurs de trous.

Le Tableau 3.13 regroupe les formules chimiques des composés **1** et **B3T** ainsi que leurs spectres d'absorption en solution dans le dichlorométhane et déposés sur substrat de verre par évaporation. Le Tableau 3.14 rassemble leurs propriétés optiques et électrochimiques.

Tableau 3.13 : Série des dérivés en étoiles **1** et du composé linéaire **B3T** ; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution dans le dichlorométhane (Tirets).



Série des dérivés en étoiles **1** et du composé linéaire **B3T** ; Spectres d'absorption en film (solide) et en solution dans le dichlorométhane (Tirets).

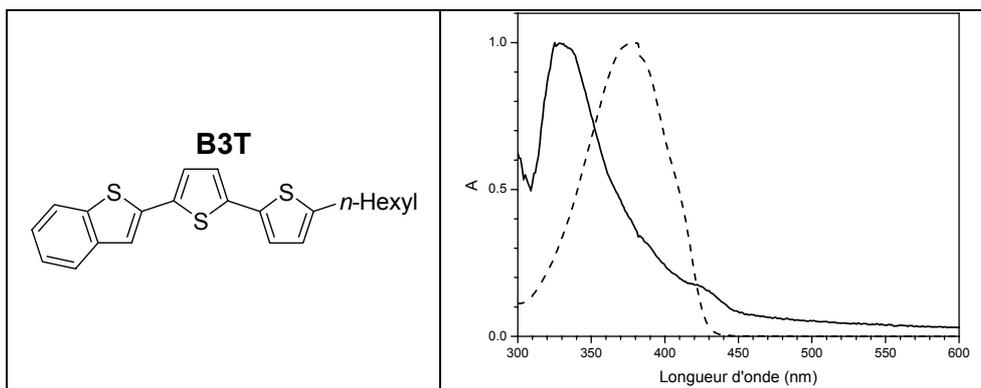


Tableau 3.14: Caractéristiques optiques et électrochimiques de l'étoiles **1** et du composé linéaire **B3T**.

Composé	Pt de fusion (°C)	λ_{\max} sol (nm)	λ_{00} (nm)	λ_{\max} film (nm)	E_{ox} (V) vs ECS
1	158	405	426	420	0.9
B3T	134-135	379	406	329	1.14

3.2.1. Analyse comparative d'hétérojonction D-A

La synthèse des composés **1** et **B3T** a été réalisée dans le groupe SCL par Yohann Nicolas. Ces composés fondent à 158 et 130°C respectivement, et peuvent donc être déposés par évaporation sous vide sans dégradation. Une étude par thermogravimétrie montre qu'en fait, le produit **1** ne se décompose qu'au dessus de 420°C.

La comparaison des spectres d'absorption en solution des composés **1** et **B3T** montre un déplacement bathochrome du maximum d'absorption λ_{\max} de 379 nm (3.27 eV) pour le composé linéaire **B3T** à 405 nm (3.06 eV) pour le composé étoilé **1**. Ce déplacement vers le rouge est signe que les effets combinés de la planéité et de la rigidification du cœur central mènent à un accroissement significatif de la délocalisation des électrons π , associé à une diminution du gap HOMO-LUMO. La diminution du potentiel d'oxydation de **1** (0.9 contre 1.14 V vs ECS pour **B3T**) va encore plus dans le sens de cette conclusion. De plus, la comparaison du déplacement électrochimique (0.24 V) et du déplacement du λ_{\max} vers le rouge (0.21 eV) montre que la réduction du gap HOMO-LUMO de **B3T** à **1** résulte essentiellement d'une montée du niveau de la HOMO.

La comparaison des spectres en solution et en film des composés **1** et **B3T** révèle deux comportements totalement différents. Ainsi, pour le composé linéaire, le passage de la solution à l'état solide s'accompagne d'un déplacement hypsochrome du λ_{\max} à 319 nm et de l'émergence d'une faible nouvelle transition à 417 nm. Le splitting de l'état excité singulet déjà observé pour les

nT et les oligothiénylènevinylènes (nTV) [4-7] a été attribué aux interactions excitoniques entre molécules adjacentes en organisation serrée. A la fois pour les nT et les nTV, ces caractéristiques spectrales sont associées à une orientation verticale des molécules à la surface du substrat [8]. A l'opposé, la comparaison des spectres en solution et à l'état solide du composé **1** montre un déplacement vers le rouge du λ_{\max} de 405 à 420 nm et l'émergence d'une structure fine vibrationnelle. Ces caractéristiques spectrales sont fortement réminiscentes de celles observées pour le nT ou le nTV où les molécules sont orientées parallèlement à la surface du substrat.

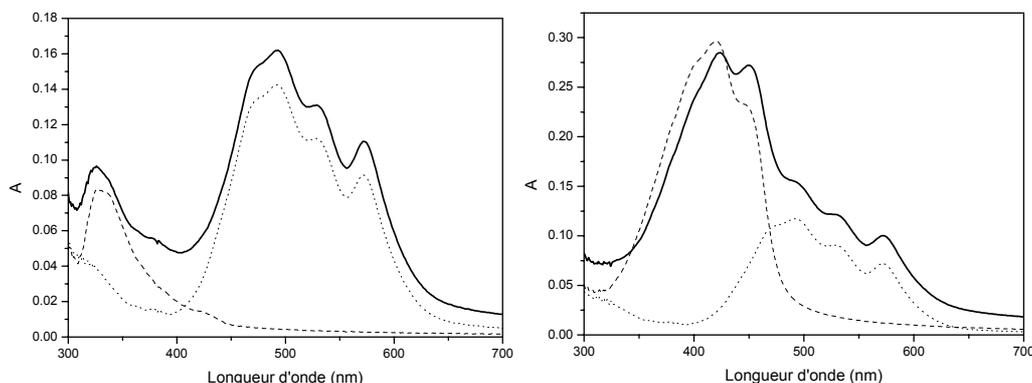


Figure 3.7 : Spectre d'absorption de la double couche des composés **B3T** (gauche) et **1** (droite) avec l'accepteur **D13P**. Les tirets et les pointillés sont les spectres d'absorption des composés **1** (et **B3T**) et **D13P** respectivement.

De plus, bien que les films des deux composés aient la même épaisseur (20 nm), l'absorption du film du composé **1** à λ_{\max} est trois fois plus grande que celle du composé **B3T** (0.3 à 420 nm contre 0.1 à 320 nm respectivement, voir Figure 3.7).

Ces différences considérables sur l'allure des spectres et sur les coefficients d'absorption suggèrent fortement que si la molécule linéaire **B3T** adopte une orientation verticale par rapport au substrat, comme les nTs, le composé étoilé **1** s'oriente préférentiellement de façon horizontale sur le substrat d'ITO.

Une ultime confirmation de ces hypothèses est donnée par les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur des films de 40 nm de chacun des composés. Le diagramme obtenu pour **B3T** révèle une structure de couches ordonnées (Figure 3.8). A partir de ces pics de diffraction bien résolus, une distance entre monocouche de 2.14 nm a été mesurée. Dans l'hypothèse d'une structure chimique complètement linéaire, la comparaison de ce résultat à la longueur de chaîne calculée (2.1 nm) confirme que la molécule adopte une orientation quasi-verticale par rapport au substrat. A l'opposé, le diagramme RX du composé **1** ne présente aucun pic de diffraction à l'exception d'une bande assez large et de faible intensité. Bien que cela indique que le film soit essentiellement amorphe, le faible pic à 23.12° pourrait correspondre à la distance entre deux plans moléculaires (0.38 nm). Des travaux sont en cours pour confirmer cette conclusion.

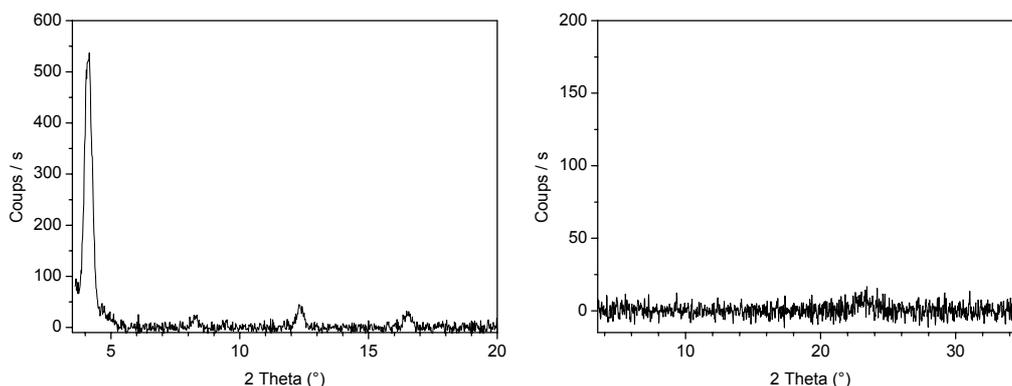


Figure 3.8 : Diagramme de diffraction des rayons X des films de 40 nm des composés **B3T** (gauche) et **1** (droite) évaporé ; Bruit de fond soustrait.

3.2.1.a.Spectroscopie de photocourant

Les spectres d'action des deux cellules ont été réalisés sous éclairage monochromatique. Le spectre d'efficacité quantique externe (EQE, Figure 3.9) de la cellule à base du composé linéaire **B3T** montre un maximum de 0.6% à 480 nm qui correspond au maximum d'absorption de l'accepteur **D13P** et une valeur de 0.4 % à λ_{max} de **B3T** (320 nm). Pour le composé étoilé **1**, la cellule montre une bien meilleure efficacité de conversion, puisque l'EQE atteint la valeur de 17% au λ_{max} (420 nm) et décroît à 6-7 % dans la région où l'absorption de l'accepteur est prédominante. Ces résultats montrent clairement que les différences de propriétés optiques remarquées entre les deux composés donneurs ont une conséquence très importante sur l'efficacité des cellules solaires correspondantes.

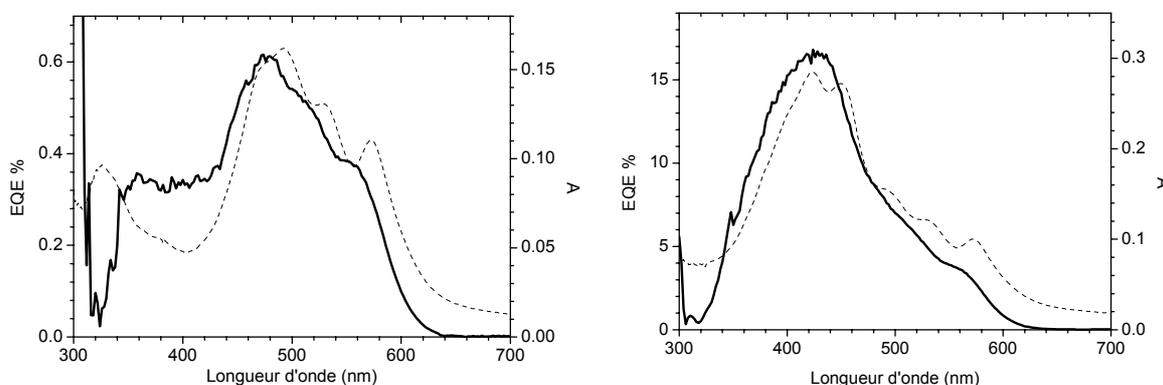


Figure 3.9 : Spectre d'efficacité quantique externe (trait plein) des cellules solaires sous illumination monochromatique. A gauche, le donneur linéaire **B3T**, et à droite le donneur étoilé **1**. En tirets, les spectres d'absorption de la double couche D-A correspondante .

Afin d'optimiser les performances des cellules basées sur le composé étoilé **1**, nous avons analysé les effets de l'épaisseur de la couche de donneur **1**, l'épaisseur de la couche d'accepteur **D13P** restant constante et égale à 20 nm. La Figure 3.10 montre les spectres d'EQE de trois cellules PV d'épaisseur $d = 13, 20$ et 40 nm. Les réponses spectrales montrent clairement que les meilleurs résultats sont obtenus avec les diodes PV les plus fines. Dans ce cas, un EQE maximum de 18% à 420 nm est obtenu pour le film d'épaisseur $d=13$ nm, diminuant à 17% puis 11% pour $d = 20$ et 40 nm respectivement. Cette décroissance de l'EQE suggère que l'efficacité est limitée

par la longueur de diffusion excitonique du donneur **1**, et que cette longueur est au moins égale à 13 nm.

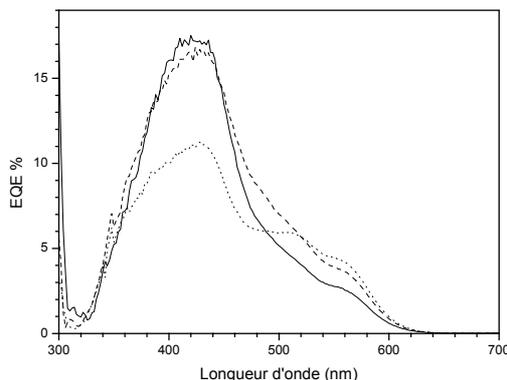


Figure 3.10 : Effet de l'épaisseur (d) de la couche du donneur étoilé **1** sur l'EQE de l'hétérojonction D-A avec le **D13P** comme accepteur (20 nm). Trait plein: $d = 13$ nm, tirets: $d = 20$ nm et pointillés: $d = 40$ nm.

3.2.1.b. Caractéristique courant-tension

Les efficacités de conversion en puissance des différentes cellules ont été déterminées sous éclairage polychromatique à faible (1.9 mW/cm^2) et forte (77 mW/cm^2) intensité lumineuse. Le Tableau 3.15 résume les principaux paramètres photovoltaïques extraits des différentes cellules PV. La cellule basée sur le composé linéaire **B3T** exhibe un faible ratio de rectification dans l'obscurité de 31 à ± 1 V. Les pentes de la caractéristique I-V à 0 et 1 V donnent les valeurs $13.5 \text{ M}\Omega$ et $18.7 \text{ k}\Omega$ pour les résistances de shunt R_{sh} et série R_s .

Tableau 3.15 : Paramètres photovoltaïques de différentes cellules PV sous faible et forte intensité lumineuse (1.92 et 77 mW/cm^2). Les épaisseurs du donneur **1** sont : **1a**, 13 nm; **1b**, 20 nm et **1c**, 40 nm. Correction de la transmission incluse (80%).

	Voc (V)		Jsc ($\mu\text{A/cm}^2$)		FF		η %	
	1.92 mW/cm^2	77 mW/cm^2	1.92 mW/cm^2	77 mW/cm^2	1.92 mW/cm^2	77 mW/cm^2	1.92 mW/cm^2	77 mW/cm^2
1a	0.82	0.85	47.85	1340	0.56	0.53	1.14	0.78
1b	0.78	0.864	53	1350	0.59	0.51	1.27	0.77
1c	0.77	0.89	38.42	969	0.525	0.515	0.81	0.57
B3T	0.54	0.74	0.82	95.5	0.46	0.46	0.011	0.042

Sous faible éclairage (1.92 mW/cm^2), le dispositif développe une tension de circuit ouvert de 0.54 V et un courant de court-circuit de $0.8 \mu\text{A/cm}^2$. La tension V_{oc} et la densité de courant J_{sc} montent respectivement à 0.74 V et $95.5 \mu\text{A/cm}^2$ à l'intensité de 77 mW/cm^2 . Dans ce cas, le facteur de forme est de 0.46 alors que le rendement de conversion global augmente de 0.011 à 0.042 %.

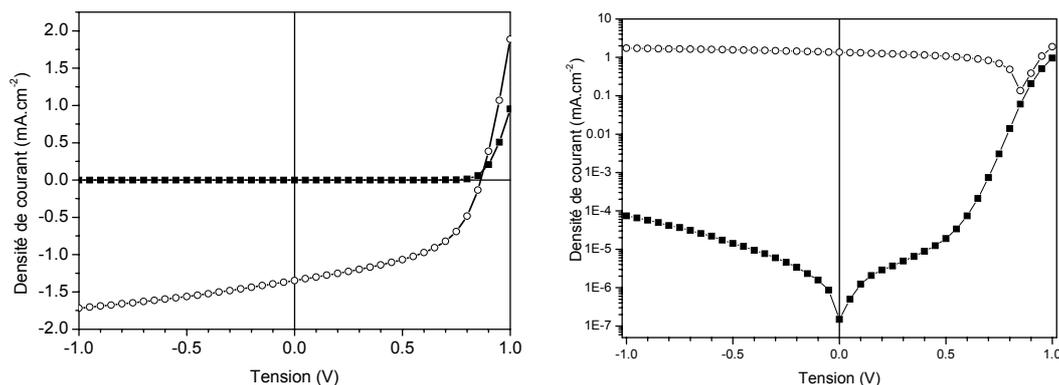


Figure 3.11 : Caractéristiques courant-tension de la cellule basé sur une couche de 20nm du donneur **1** et de l'accepteur **B3T** dans l'obscurité (carré noir) et sous éclairciment 77mW/cm² (cercle vide).

La Figure 3.11 montre les caractéristiques courant–tension des dispositifs basés sur le composé étoilé **1**. Dans l'obscurité, la cellule exhibe une excellente rectification (ratio $>10^4$ à ± 1 V) et des valeurs de résistances R_{sh} et R_s de 0.26 M Ω et 110 Ω respectivement. Sous 77 mW/cm² d'intensité, la cellule délivre une V_{oc} de 0.86 V et un J_{sc} de 1.35 mA/cm². Des facteurs de forme de 0.59 et 0.51 ont été déterminés sous des intensités de 1.9 et 77 mW/cm² respectivement.

Les résultats obtenus sur les diodes d'épaisseurs différentes sont consistants avec les réponses spectrales et montrent que la plus grande efficacité est obtenue pour des épaisseurs $d \leq 20$ nm. Sous ces conditions, les cellules délivrent des V_{oc} supérieures à 0.85 V, des FF plus grands que 0.5 et des efficacités de conversion globale d'environ 0.8%. Si on applique une correction due aux réflexions et transmission du substrat d'ITO, estimées ici à 20% dans le visible [11-13], l'efficacité de la cellule approche les 1%. Ces caractéristiques placent cette cellule parmi les plus efficaces jamais obtenus à partir d'oligomères π -conjugué de type transporteur de trou.

3.3.Conclusion

Trois séries d'oligomères conjugués de longueur de chaîne croissante ont été utilisées comme semi-conducteur organique de type p (donneur) pour la réalisation d'hétérojonctions.

Les résultats obtenus indiquent que les cellules photovoltaïques correspondantes développent une tension de circuit ouvert plus importante pour les oligomères plus courts à potentiel d'oxydation élevé. Cependant, ces composés présentent une absorption beaucoup trop limitée du spectre solaire. L'allongement de la chaîne conjuguée permet, en réduisant le gap, d'aboutir à une meilleure couverture du spectre solaire, ce qui semble conduire à une augmentation des densités de courant de court-circuit. Toutefois, cette amélioration n'est obtenue qu'au prix d'une diminution de la tension de circuit ouvert.

Les premiers résultats obtenus sur les oligomères comportant des groupes benzéniques en bout de chaîne montrent une augmentation significative de la tension de circuit ouvert. Ces premiers résultats ouvrent peut-être une voie vers la conception de systèmes conjugués susceptibles de représenter un bon compromis entre couverture du spectre solaire et tension de sortie.

Enfin, un oligothiophène plan étoilé a été synthétisé et utilisé en tant que matériau actif pour des cellules solaires à hétérojonction bicouches. Les données optiques et de diffraction des rayons X obtenues sur films évaporés sont consistantes avec une orientation préférentiellement verticale, par rapport au substrat, des molécules linéaires alors que le composé étoilé adopterait une orientation horizontale plus favorable pour des cellules solaires PV efficaces.

Ce comportement, associé à la délocalisation des électrons π inhérent au cœur de trithiènebenzène, mène à une considérable amélioration des performances des cellules PV correspondantes. Ces résultats préliminaires prometteurs fournissent de nouvelles incitations de recherches sur l'ingénierie des semi-conducteurs organiques pour la conversion photovoltaïque.

3.4. Références bibliographiques

- [1] Zhu L., Tang H., Harima Y., Kunugi Y., Yamashita K., Ohshita J. and Kunai A., A relationship between driving voltage and the highest occupied molecular orbital level of hole-transporting metallophthalocyanine layer for organic electroluminescence devices, *Thin Solid Films* **2001**, 396, 214-219.
- [2] Peumans P. and Forrest S. R., Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126-128.
- [3] Peumans P., Bulovic V. and Forrest S. R., Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650-2652.
- [4] Dimitrakopoulos C. D. and Malenfant P., Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99-117.
- [5] Garnier F., Yassar A., Hajlaoui R., Horowitz G., Deloffre F., Servet B., Ries S. and Alnot P., Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716-8721.
- [6] Videlot C., Ackermann J., Blanchard P., Raimundo J. M., Frère P., Allain M., de Bettignies R., Levillain E. and Roncali J., Field-effect Transistors based on Oligothiénylenevinylenes: from Solution pi-Dimers to High Mobility Organic Semi-conductors, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 306-310.
- [7] Katz H. E., Lovinger A. J. and Laquindanum J. G., α,ω -Dihexylquaterthiophene: A Second Thin Film Single-Crystal Organic Semiconductor, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 457-459.
- [8] Videlot C., El Kassmi A. and Fichou D., Photovoltaic properties of octithiophene-based Schottky and p/n junction cells: Influence of molecular orientation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 69-82.
- [9] Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R. H. and MacKenzie J. D., Self-organized discotic liquid crystals for High-Efficiency organic photovoltaics, *Science* **2001**, 293, 1119-1122.
- [10] Wöhrle D. and Meissner D., Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129-138.
- [11] Jenekhe S. A. and Yi S., Efficient photovoltaic cells from semiconducting polymer heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2635-2637.
- [12] Bach U., Lupo D., Comte P., Moser J. E., Weissortel F., Salbeck J., Spreitzer H. and Grätzel M., Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature (London)* **1998**, 395, 583-585.
- [13] Arici E., Sariciftci N. S. and Meissner D., Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 165-171.

Conclusion

L'élaboration de cellules photovoltaïques basées sur des semi-conducteurs organiques constitue un problème complexe qui implique de disposer de compétences très diverses : chimie de synthèse, physico-chimie, science des matériaux, physique des solides technologies et caractérisation des composants.

Compte tenu des faibles performances des cellules solaires organiques étudiées aux cours des vingt dernières années, la plupart des travaux sur ce thème ont concerné essentiellement des aspects liés aux problèmes fondamentaux posés par le fonctionnement des cellules. Si ces travaux ont conduit à des avancées importantes tant en ce qui concerne la compréhension des processus élémentaires mis en jeu que l'amélioration de l'efficacité des cellules, la perspective aujourd'hui réelle d'aboutir à échéance de quelques années à des cellules utilisables dans le cadre d'applications ciblées (supports souples, durée de vie limitée) implique nécessairement la mise au point de nouveaux semi-conducteurs organiques spécifiquement conçus pour la conversion photovoltaïque. Cependant, toute démarche dans ce sens implique à son tour de disposer de protocoles d'élaboration et de caractérisation des cellules susceptibles de fournir des informations suffisamment fiables pour permettre un retour efficace vers la conception et l'optimisation des matériaux actifs. C'est dans ce cadre général que se situent les travaux réalisés au cours de cette thèse.

La première partie de ce travail a été consacrée à la mise au point des conditions expérimentales d'élaboration de cellules photovoltaïques organiques et des techniques de caractérisation de leur réponse spectrale et de leur efficacité sous irradiation polychromatique.

Les limitations inhérentes aux cellules de type Schottky, nous ont conduit à opter pour un prototype de référence de type hétérojonction donneur-accepteur utilisant la phthalocyanine de cuivre comme donneur et le fullerène C_{60} comme accepteur. Ce type de cellule déjà largement développée dans la littérature nous a ainsi permis, en retrouvant un certain nombre de résultats déjà connus, de démontrer la validité de notre protocole d'élaboration et de caractérisation des cellules.

Au cours de la seconde partie de ce travail, les acquis de cette première étape ont été utilisés pour l'évaluation d'une série de matériaux accepteurs, ce qui nous a permis de sélectionner deux accepteurs qui ont été utilisés en priorité pour le reste de l'étude.

Enfin, l'ensemble des résultats acquis au cours des deux premières étapes nous ont permis d'aborder dans des conditions favorables l'évaluation des différentes séries de nouveaux donneurs conjugués dérivés d'oligothiophènes hybrides de longueur de conjugaison croissante.

L'analyse des caractéristiques des hétérojonctions correspondantes sous irradiation mono- et polychromatique nous a permis de préciser l'influence de certaines des

caractéristiques électroniques intrinsèques des molécules et des matériaux correspondants (potentiel d'oxydation, écart HOMO-LUMO) sur les caractéristiques électriques des cellules.

Cette première tentative d'étude systématique a contribué à la conception et à la synthèse de nouveaux donneurs issus d'oligothiophènes à structure en étoile. L'analyse de la structure et des propriétés optiques des cellules correspondantes a permis de mettre en évidence le rôle majeur de la géométrie de la molécule sur la structure des couches minces sublimées et, par là même, sur les performances des cellules. Ces nouveaux matériaux, nous ont ainsi permis de réaliser des hétérojonctions qui figurent parmi les plus efficaces obtenues jusqu'à présent à partir de systèmes conjugués dérivés du thiophène.

Enfin, les différents enseignements tirés de cette étude montrent clairement que des progrès décisifs dans la conversion photovoltaïque organique devraient pouvoir être accomplis grâce à une démarche concertée associant la chimie de synthèse, la science des matériaux et la technologie des composants.

Annexe Expérimentale

A. Annexe expérimentale.....	95
A.1. Elaboration des cellules.....	95
A.1.1. L'électrode d'ITO	95
A.1.2. Nettoyage de l'ITO et des plaques de verre.	96
A.1.3. Evaporation sous vide	97
A.1.4. Traitement des électrodes : PEDOT et LiF.....	99
A.1.5. Post traitement des cellules solaires.	100
A.2. Caractérisations des dépôts.....	100
A.2.1. Mesure de l'épaisseur des couches.	100
A.2.2. Spectroscopie d'absorption UV :	100
A.2.3. Diffraction des rayons X par les films minces évaporés	101
A.3. Caractérisations des cellules.....	102
A.3.1. Caractéristiques Courant-Tension	102
A.3.2. Spectroscopie de photocourant :	103
A.4. Synthèses des composés	106
A.5. Références bibliographiques.....	107

A. Annexe expérimentale

Nous avons présenté, pour les composés dérivés du pérylène ou commerciaux, les meilleures performances obtenues sur différentes séries d'échantillons. Pour une série, composée de trois échantillons porteurs de deux électrodes indépendantes, nous avons donné la caractéristique courant-tension et le spectre de photocourant d'une même cellule de la série. Pour les composés dérivés d'oligothiophènes, une unique évaporation des composés a pu, en général, être réalisée. Les résultats présentés proviennent alors de la plus performante des cellules de la série.

La conception de cellules a fait l'objet d'une période d'essai et d'optimisation pour chaque étape de leur réalisation. Il en a été de même pour les méthodes de caractérisation et d'étude de phénomènes physiques mis en jeu dans de tels dispositifs.

La réalisation de cellules photovoltaïques à partir de petites molécules est basée principalement sur la technique de l'évaporation sous vide. Aussi bien les matériaux organiques que les métaux d'électrodes sont déposés de cette manière. D'autres techniques de dépôt existent, et seront abordés dans ce chapitre. Cette annexe fera l'inventaire des techniques et des protocoles suivis pour la réalisation de cellules photovoltaïques.

A.1. Elaboration des cellules

Nous avons commencé par réaliser des cellules de type Schottky, à partir de SC de type p ou n, mais toujours avec une cathode d'aluminium. Les essais infructueux de dépôts d'or (courts-circuits très fréquents) et surtout l'arrêt des structures Schottky au profit des hétérojonctions D-A, nous ont conforté dans l'utilisation de l'aluminium précédé d'une couche de fluorure de lithium (LiF).

Pour chaque évaporation sous vide d'un matériau organique, des plaques de verre de référence sont placées dans le dispositif en vue de la caractérisation par spectroscopie UV-visible. Un système de cache permet de plus d'évaporer chaque constituant sur une plaque de verre particulière.

A.1.1. L'électrode d'ITO

L'ITO est un semi-conducteur composé d'un mélange de In_2O_3 (90%) et de SnO_2 (10%) dont le gap optique est de l'ordre de 3.7 eV, ce qui le rend semi transparent (absorption au dessous de 350 nm). Comme le montre la Figure A.1, il transmet 77% de la lumière entre 300 et 900 nm, et 82.4% entre 400 et 900 nm. La position du niveau de Fermi de l'ITO est peu uniforme selon les fournisseurs et les procédés utilisés, mais nous avons utilisé la valeur communément admise de 4.8 eV [1]. Les plaques d'ITO sont réalisées par un procédé de pulvérisation magnétron de Solems qui spécifiait en 2001 une résistance superficielle de $40 \Omega/\square$ pour une épaisseur de 55 nm et $50 \Omega/\square$ pour 100 nm en 2002. L'ITO recouvre sur une épaisseur de 50-100 nm une plaque de verre de 20x25 mm et de 1 mm d'épaisseur. Les plaques sont tout d'abord gravées afin de dessiner deux plots de contact et l'anode.

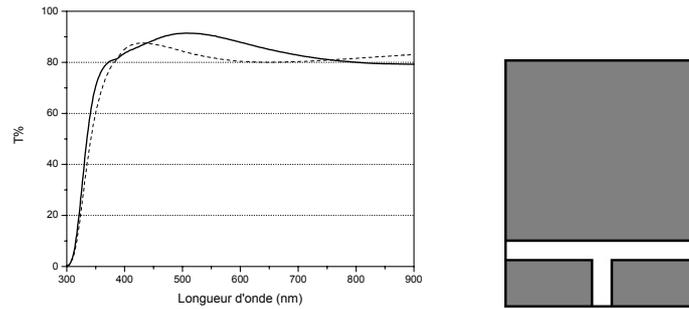


Figure A.1 : Spectre en transmission d'une plaque d'ITO (pointillés) et d'une couche de 30 nm de PEDOT sur ITO (trait continu). Schéma d'une plaque d'ITO après gravure.

La gravure se fait à l'acide chlorhydrique 37% pendant 30 min sans chauffage, en protégeant l'ITO par de l'adhésif d'électricien résistant à l'acide. On peut aussi utiliser certains adhésifs de bureau translucides, chauffer l'acide à 50-60°C et ainsi diminuer le temps de gravure à 3 minutes. On obtient les plaques suivantes schématisées sur la Figure A.1.

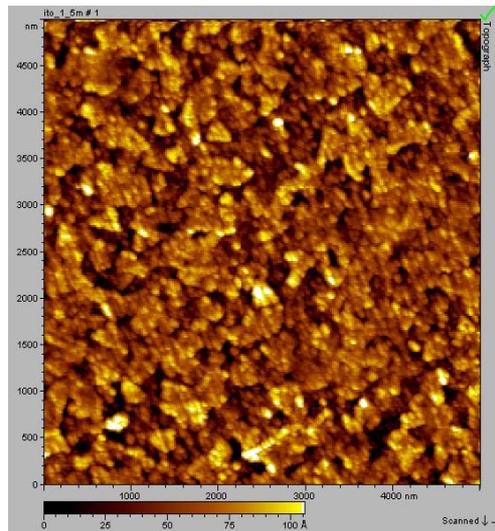


Figure A.2 : Scan AFM d'une plaque d'ITO. L'échelle de couleur donne la topographie de la surface.

La rugosité moyenne des plaques d'ITO a été mesurée par analyse d'images AFM d'une plaque d'ITO propre (Figure A.2). La rugosité moyenne calculée sur une surface de 5x5 μm est de 22 Å, et le plus grand écart (pic à creux) est de 140 Å.

A.1.2. Nettoyage de l'ITO et des plaques de verre.

Le nettoyage des lames de verre et d'ITO est une étape de grande importance permettant l'adhérence des matériaux organiques déposés par la suite [2]. Un soin particulier est porté à cette étape et aux stockages des lames de verres et d'ITO.

La première étape utilise l'action conjuguée d'ultrasons et de détergent. Un premier bain des lames est réalisé dans le bac à ultrasons avec les détergents Deconex ou TFD4 (Hydroxyde de Potassium de $c < 5\%$) utilisé dans la décontamination de la radioactivité. Suivent quatre rinçages à l'eau déionisée (provenant d'un purificateur Millipore) de 10

minutes chacun. Pour l'ITO, le traitement continue par deux bains successifs de 10 min dans l'éthanol puis l'acétone.

La deuxième étape est le séchage en étuve à 120 °C pendant une demi-heure.

La troisième étape est le traitement par UV-Ozone de l'ITO. Pour cela, nous utilisons le UVO-Cleaner (modèle 42-220) de Jelight Company, Inc. Ce traitement UV-O3 permet de nettoyer la surface de nos substrats de toute trace de contaminants organiques. Il permet d'autre part de baisser le travail de sortie de l'ITO [3, 4], et d'améliorer la mouillabilité des composés déposés par la suite. Cette dernière étape est effectuée juste avant l'utilisation proprement dite des plaques d'ITO.

A.1.3.Évaporation sous vide

Pour obtenir des films minces de matériaux organiques, nous utilisons un évaporateur à simple alimentation et à double creuset permettant d'atteindre un vide de 10^{-6} - 10^{-7} mBar. Le vide est assuré par une pompe à huile (primaire) et une pompe turbomoléculaire (secondaire). Le produit organique est placé dans des creusets de tantale ou molybdène et chauffé par effet Joule (courant jusqu'à 200 A sous 5 ou 10 V) jusqu'à son point d'évaporation. Les échantillons sont disposés sur un porte substrat à 20 cm à la verticale des creusets.

Un système de masques permet de déposer le produit sur l'électrode arrière et non sur les plots de contact, ainsi que sur les trois lames de référence (SC-p, SC-n et la double couche SC-n/SC-p). Un autre cache permet de protéger l'ensemble des échantillons des fractions légères présentes dans le produit au début du chauffage. Le dépôt est contrôlé par une microbalance à quartz. Les vitesses d'évaporation sont autour de 0.1 nm/s pour les produits organiques et les épaisseurs sont typiquement de 100 nm pour les structures Schottky et de 20 nm pour chaque couche composant une structure p-n.

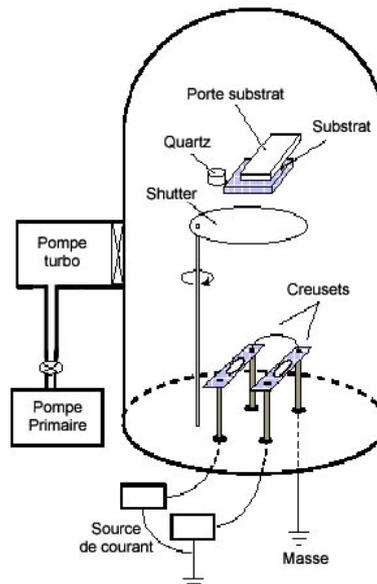


Figure A.3 : Schéma de principe d'un évaporateur sous vide.

Le dispositif doit être remis à l'air pour changer les deux creusets organiques par le creuset d'aluminium (Al) et effectuer l'évaporation de l'électrode métallique. Celle-ci est évaporée à travers un masque en forme d'haltère permettant d'obtenir deux électrodes sur l'échantillon de surface 0.28 cm^2 (0.32 cm^2 en prenant en compte le canal). L'épaisseur de la couche est de 80 nm pour l'aluminium. La vitesse de dépôt est au minimum de 0.4 nm/s.

La prise de contact vers le système de mesure se fait par soudure à l'indium directement sur l'ITO, ou par contact direct par des pinces crocodiles.

Une autre technique de dépôt est celle dite "à la tournette". Il consiste à déposer quelques gouttes (0.25 mL) de polymère en solution sur le substrat et de les étaler par centrifugation.

L'épaisseur du film dépend plus fortement de la concentration de polymère dans le solvant que des paramètres de vitesse et d'accélération de la tournette. On donne généralement la courbe de l'épaisseur des films en fonction de la concentration de polymère en g/L et pour des paramètres de tournette fixés. L'épaisseur suit une loi en $d \propto \frac{c^2}{\sqrt{\Omega}}$ où Ω est la vitesse de la tournette et c la concentration de la solution.

La première étape est le dépôt du fluide sur le substrat. Il peut être effectué à l'aide d'une pipette pasteur ou d'une seringue munie d'un filtre (0.45 à 1 μm). Il est préférable de déposer la solution en "escargot", rapidement et en ayant soin de couvrir tout le substrat.

La deuxième étape est l'accélération de la plaque jusqu'à la vitesse de rotation désirée. C'est l'étape d'étalement sur le substrat. Elle déterminera l'épaisseur du film. La dernière étape est celle de l'évaporation du solvant. Cette phase de séchage s'effectue à vitesse constante supérieure à celle d'étalement, et le film ne diminue plus en épaisseur. Toute trace de solvant disparaît après passage au four à 95 °C pendant une heure et lors de la mise sous vide du bâti d'évaporation.

Durant tout le dépôt, une cloche en pyrex referme le dispositif pour éviter un dépôt de poussière sur le film.

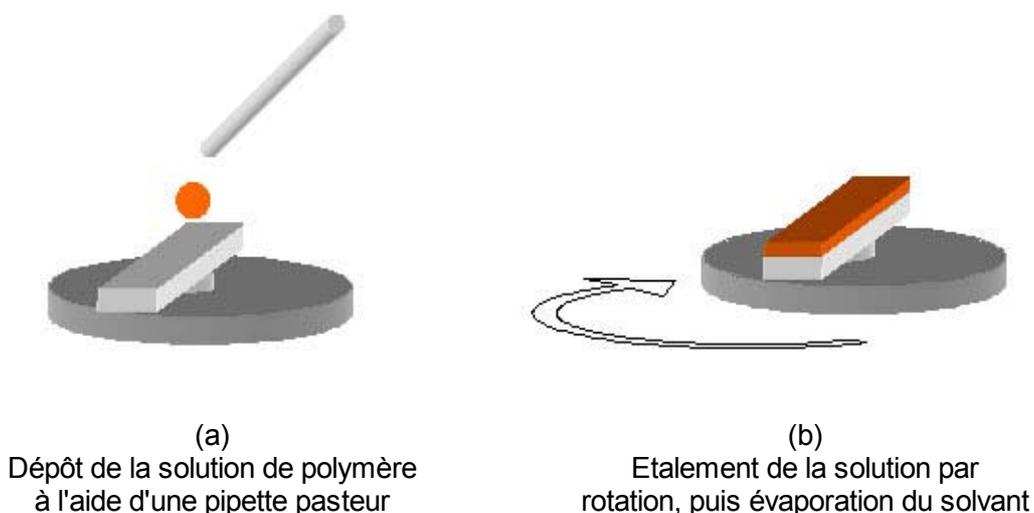


Figure A.4 : Présentation de la technique de spin coating

A.1.4. Traitement des électrodes : PEDOT et LiF.

Compte tenu du rôle majeur des interfaces électrodes/matériau actif dans les performances des cellules, chacune de ces électrodes fait l'objet d'un prétraitement spécifique [5-7].

L'ITO est généralement utilisé comme anode car il est conducteur, semi transparent et présente un travail de sortie relativement grand. Mais la difficulté de trouver une uniformité de caractéristiques entre fournisseurs d'ITO, nous a poussé à utiliser une anode polymère, comme le PEDOT : PSS (poly(éthylènedioxythiophène) : poly(styrene sulfonate, Baytron P®) ou le polyaniline (PANI) [8].

Nos électrodes d'ITO sont recouvertes d'un film de PEDOT : PSS déposé à la tournette. Les paramètres de tournette ont été fixés afin d'obtenir des couches de 30 nm d'épaisseur, ce qui permet de lisser les défauts de surface de l'ITO.

Le PEDOT est un polymère conjugué qui peut être déposé par spin-coating à partir d'une solution aqueuse. Les résistivités du PEDOT déposé sur plaque de verre et d'une plaque d'ITO ont été mesurées par la technique quatre pointes. On trouve typiquement $1.5 \cdot 10^{-5} \Omega/\square$ pour le PEDOT contre $20 \Omega/\square$ pour l'ITO. Par contre, une couche de PEDOT déposée sur une plaque d'ITO possède la même résistivité que l'ITO [9, 10].

Il a été montré de plus que le dépôt de PEDOT entre la couche active et l'ITO, permet un alignement des niveaux énergétiques de la couche active avec le niveau de vide du PEDOT.

Dès lors, la barrière à l'injection de trous dans la couche active est déterminée non pas par le travail de sortie de l'ITO mais par le travail de sortie du PEDOT [11, 12]. Le PEDOT permet donc d'augmenter le travail de sortie côté ITO à 5.2 eV.

Tableau A.1 : Travail de sortie de différents matériaux.

Matériau	Travail de sortie (eV)
ITO	4.5-5.14 eV sans traitement [3]
PEDOT [13]	5.2-5.3 eV [12, 14]
Aluminium	4.0-4.2 eV
Or	5.1 eV
Argent	4.3 eV
Calcium	2.8 eV

Un désavantage connu de l'ITO est la diffusion d'Indium sous forme de chlorure d'Indium InCl_3 dans la couche de PEDOT lors du recuit [4, 15, 16]. On obtient une distribution homogène de concentration en atome de 1%, se réduisant à 0.1 at.% si le substrat est porté à plus haute température lors du recuit du PEDOT. Ce recuit est nécessaire pour faire disparaître l'eau résiduelle du PEDOT. En effet, l'eau provoque une gravure de l'ITO par protonation, due à l'environnement acide du PSS (acide sulfonique) et favorise donc la diffusion de l'Indium.

Contrairement à l'Indium, l'aluminium ne diffuse pas dans la couche active et ceci quelque soit la vitesse de dépôt (de 1 nm/s à 10 nm/s) mais présente une grande rugosité de surface [16]. Il faut toutefois penser qu'augmenter la vitesse de dépôt signifie aussi

augmenter la température du creuset, risquant ainsi l'échauffement excessif des couches organiques.

L'évaporation de l'électrode d'aluminium est précédée du dépôt d'une fine couche fine de fluorure de lithium (LiF) de 0.5 nm d'épaisseur entre le matériau organique et l'aluminium.

Plusieurs processus tentent d'expliquer pourquoi le LiF améliore l'efficacité des cellules photovoltaïques [17]:

- Diminution du travail de sortie de l'aluminium
- Dissociation du LiF et dopage chimique de la couche active
- Formation d'une couche de dipôles orientés menant à un offset du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium
- Protection de la couche organique contre les atomes d'aluminium pendant l'évaporation.

A.1.5.Post traitement des cellules solaires.

Afin d'améliorer les performances globales des cellules solaires, des traitements après production peuvent leur être appliquées. Les traitements sont généralement thermiques (recuit) ou électriques (application d'un champ électrique externe) ou une combinaison des deux [18]. L'utilisation d'un porte substrat régulé en température permet d'obtenir les mêmes effets qu'un recuit postérieur.

A.2.Caractérisations des dépôts

A.2.1.Mesure de l'épaisseur des couches.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées au moyen d'un Talystep. A partir de ces mesures et des paramètres de réglage de la balance à quartz issus de la littérature, nous avons pu étalonner la balance à quartz de l'évaporateur pour l'aluminium, l'or, le LiF et la CuPc. Pour les autres produits organiques, une densité volumique de 1.5 g/cm³ a été choisie systématiquement, et nous nous sommes fiés aux données d'épaisseurs du quartz.

Une dispersion de 10% sur les épaisseurs a été mesurée sur une même évaporation dépendant de la position des échantillons par rapport au creuset. La même dispersion se retrouve entre deux évaporations successives.

A.2.2.Spectroscopie d'absorption UV :

Les spectres d'absorption sont réalisés au moyen d'un spectromètre UV-Visible-Infrarouge (Perkin Elmer Lambda 19). Ils sont effectués sur les lames de référence en verre sur lesquelles ont été déposés les films minces organiques. Ils sont utilisés pour déterminer la quantité de lumière absorbée par ces couches, ou pour déterminer la transmission des différentes électrodes.

L'absorption (A), la transmission (T) et la réflexion (R) sont reliées par :

Eq. A-1
$$A + T + R = 1$$

La densité optique ou absorbance (DO), mesurée par l'appareil, est définie par :

Eq. A-2
$$DO = \log \frac{I_0}{I} \text{ et } I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I l'intensité transmise par l'échantillon, α le coefficient d'absorption [cm^{-1}] du composé organique et d l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux.

Dans l'hypothèse $R = 0$, on peut exprimer A par rapport à la DO du film ou le coefficient d'absorption du matériau par :

Eq. A-3
$$A = 1 - 10^{-DO} = 1 - e^{-\alpha d}$$

En combinant les équations précédentes et en connaissant d , on peut déterminer le coefficient d'absorption du matériau α :

Eq. A-4
$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha d}{2.3} \text{ et } \alpha = \frac{2.3 DO}{d}$$

A.2.3. Diffraction des rayons X par les films minces évaporés

Nous avons systématiquement réalisé un spectre de diffraction X des films minces évaporés afin d'en extraire une possible structure cristalline. L'appareil utilisé est un diffractomètre utilisant la méthode dite de « Bragg-Brentano » en mode θ - 2θ ($\theta_{\min} = 1.8^\circ$). La source de rayon X est ainsi fixe, l'échantillon tourne sur lui-même à une vitesse angulaire donnée et le détecteur tourne autour du même axe à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon.

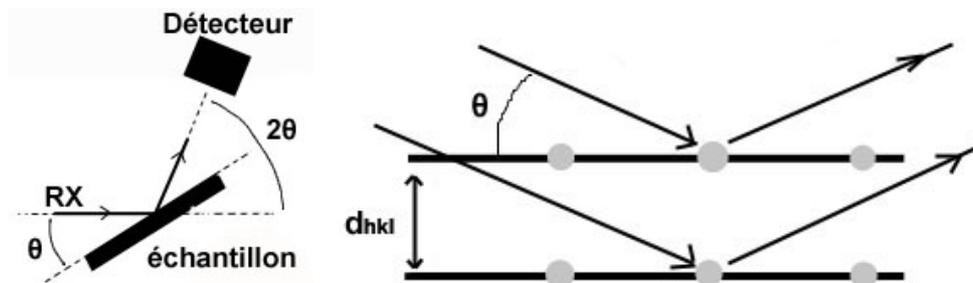


Figure A.5 : Schéma de principe de la diffraction par les rayons X ; Plans réticulaires et notations.

La loi de Bragg donne la condition de diffraction pour une série de plans parallèles (plans réticulaires), et s'exprime par :

Eq. A-5
$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance (en Å) entre deux plans réticulaires (pas forcément deux plans d'atomes), θ l'angle d'incidence des rayons X de longueur d'onde λ (1.5406 Å pour le Cu) et n l'ordre de diffraction.

La distance d_{hkl} est définie à partir des paramètres de maille et du type de plan choisi (défini par les indices de Miller hkl), on peut ainsi relier la position des raies de diffraction (θ) à la géométrie du réseau diffractant (paramètres de maille a,b,c).

A.3.Caractérisations des cellules

A.3.1.Caractéristiques Courant-Tension

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été réalisées en mesurant le courant généré par la cellule PV en fonction de la tension appliquée entre ses deux électrodes. Les caractéristiques sont réalisées dans l'obscurité et sous éclairage. Nous disposons d'un simulateur solaire Solar Constant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS) équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques. Le simulateur permet d'obtenir une source lumineuse dont la courbe de distribution spectrale est très proche du spectre solaire global pour une masse d'air de AM1.5 (norme ASTM E927). Le spectre de la lampe comparé au spectre solaire est présenté Figure A.6. Un jeu de filtres neutres (grilles métalliques) permet de varier l'éclairement de 1 mW/cm² à 100 mW/cm², éclairement maximal. La puissance incidente est mesurée à l'emplacement de l'échantillon par un puissance-mètre Melles Griot 13PEM001.

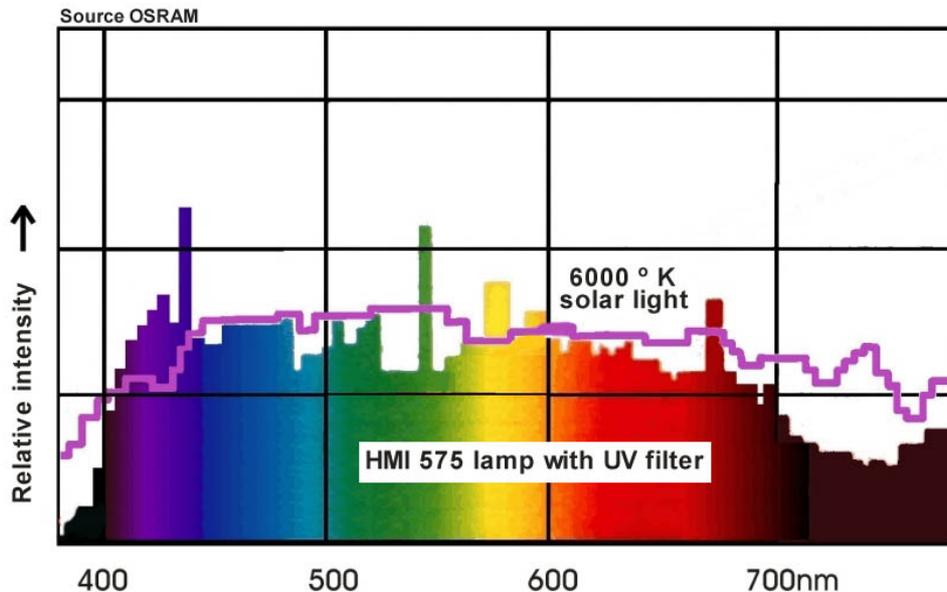


Figure A.6 : Spectre de la lampe HMI-575 du simulateur solaire.

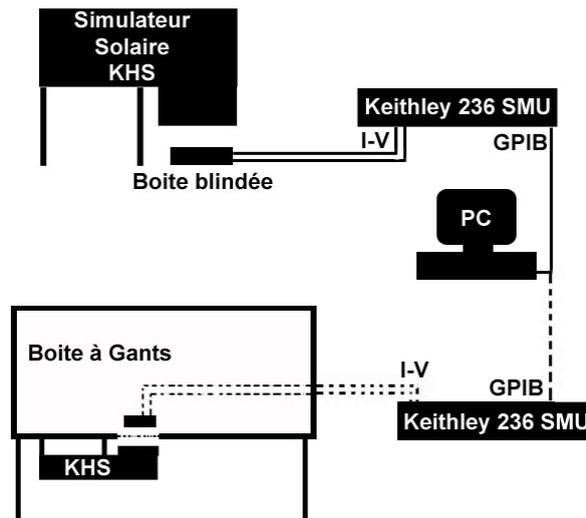


Figure A.7 : Schéma de mesure des caractéristiques courant-tension

L'échantillon, placé sous le faisceau dans une boîte blindée pouvant être étanche à la lumière, est connecté à la boîte par deux fiches bananes soudées préalablement sur l'ITO. Le boîtier est ensuite relié à l'unité de Source et Mesure Keithley 236. Un ordinateur relié au Keithley236 permet l'acquisition et le traitement des données.

Le programme réalisé sous Labview permet de corriger les courants obtenus de la surface de la diode et donc de tracer la densité de courant J (A/cm^2) en fonction de la tension appliquée. Une autre partie du programme donne accès aux paramètres photovoltaïques principaux (J_{sc} , V_{oc} , FF, η et les résistances série et shunt) par une régression polynomiale de la courbe obtenue. La majeure partie des mesures a été réalisée à l'air et à température ambiante, sauf en fin de thèse où elles ont été réalisées en boîte à gants. Le simulateur a été alors fixé sous la boîte à gants, et éclairait l'échantillon à travers une fenêtre en quartz. Les connexions électriques sont pratiquées par des passages étanches de type BNC, et le contact sur l'échantillon est pris à l'aide de pinces crocodiles. Les caractéristiques ont été effectuées entre +1 V et -1 V (et jusqu'à +/-2 V pour certaines structures Schottky) avec un pas de 0.05 V à 0.01 V tous les 500 ms, et en moyennant 16 lectures de courant pour une mesure.

A.3.2.Spectroscopie de photocourant :

Cet appareillage permet de déterminer le rendement quantique externe de conversion photons/électrons (EQE). Cette expérience permet la caractérisation de la nature du transport (électron ou trou) et de la jonction (p ou n, localisation) [19-21].

Le système de spectroscopie (Figure A.9) comprend un monochromateur Acton SpectraPro150, une source lumineuse, et une sortie par fibre optique. La source de lumière est une lampe Tungstène Halogène de 250 W (modèle TS-428-DC) d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2.5 μm . Elle est alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10. La distribution spectrale de la lampe est présentée Figure A.8.

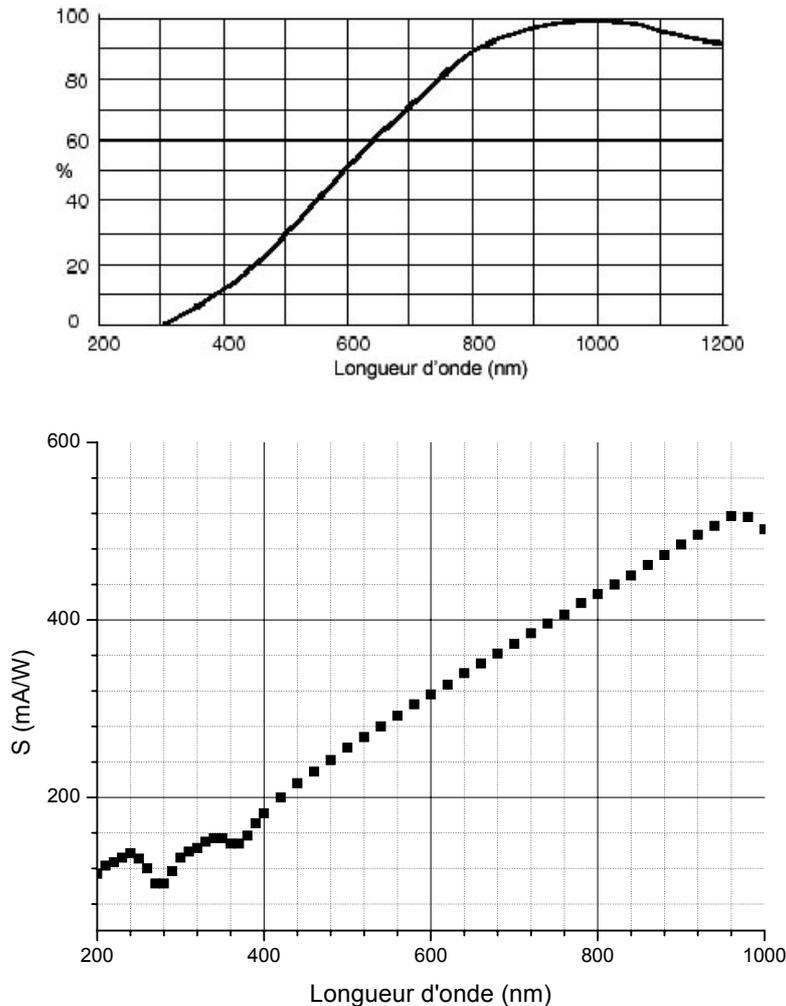


Figure A.8 : Distribution spectrale de la lampe Tungstène ; Réponse spectrale de la photodiode en mA/W en fonction de la longueur d'onde.

La lumière polychromatique est dispersée par un réseau de diffraction de type Czerny Turner en ses différentes composantes monochromatiques. Nous disposons d'une tourelle de deux réseaux de 300 tr/mm et 600 tr/mm blazés à 500 nm. Le faisceau monochromatique est récupéré en sortie par une fibre optique (fibre multimode de 1000 μm , connecteur SMA).

Une lame séparatrice permet de diviser le faisceau en deux parties. La première est dirigée vers une photodiode de référence (Hamamatsu S2281) et la seconde est utilisée pour irradier l'échantillon. Le faisceau d'excitation est modulé à l'aide d'un modulateur de lumière (Perkin Elmer 197E) à une fréquence de quelques dizaines de Hertz (typiquement 80 ou 100 Hz), et illumine finalement l'électrode d'aluminium par la face arrière (ITO) de l'échantillon PV. La mesure du courant de court circuit est effectuée par un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir de l'effet de la lumière parasite.

Sur la Figure A.9, on remarque que la photodiode de référence est placée avant le chopper. Dans cette configuration, la réponse de la diode est connectée au convertisseur Analogique Digital ADC1 du Perkin Elmer 7225, qui n'est pas synchronisée. Malgré les précautions prises pour calfeutrer le banc optique, la puissance lumineuse reçue par la

photodiode peut être majorée par le bruit lumineux extérieur, et donc minorer les rendements.

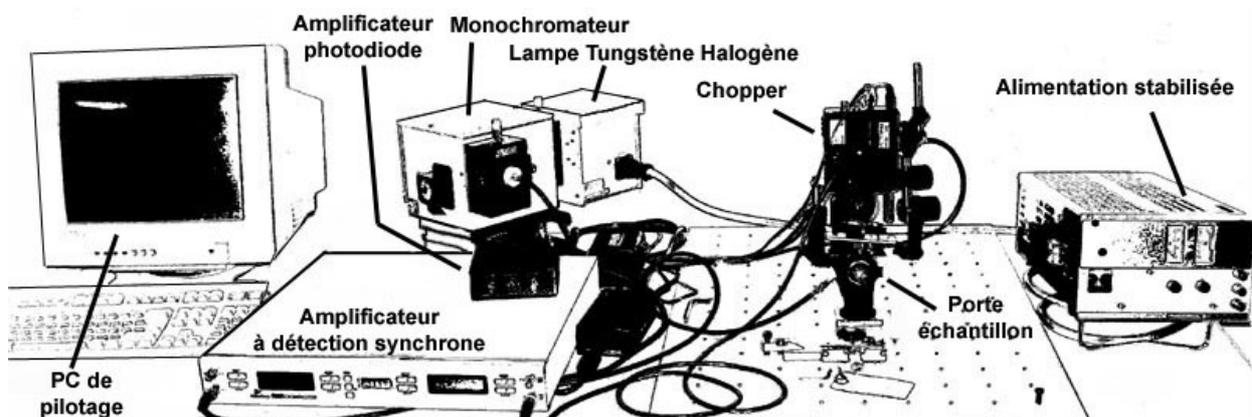
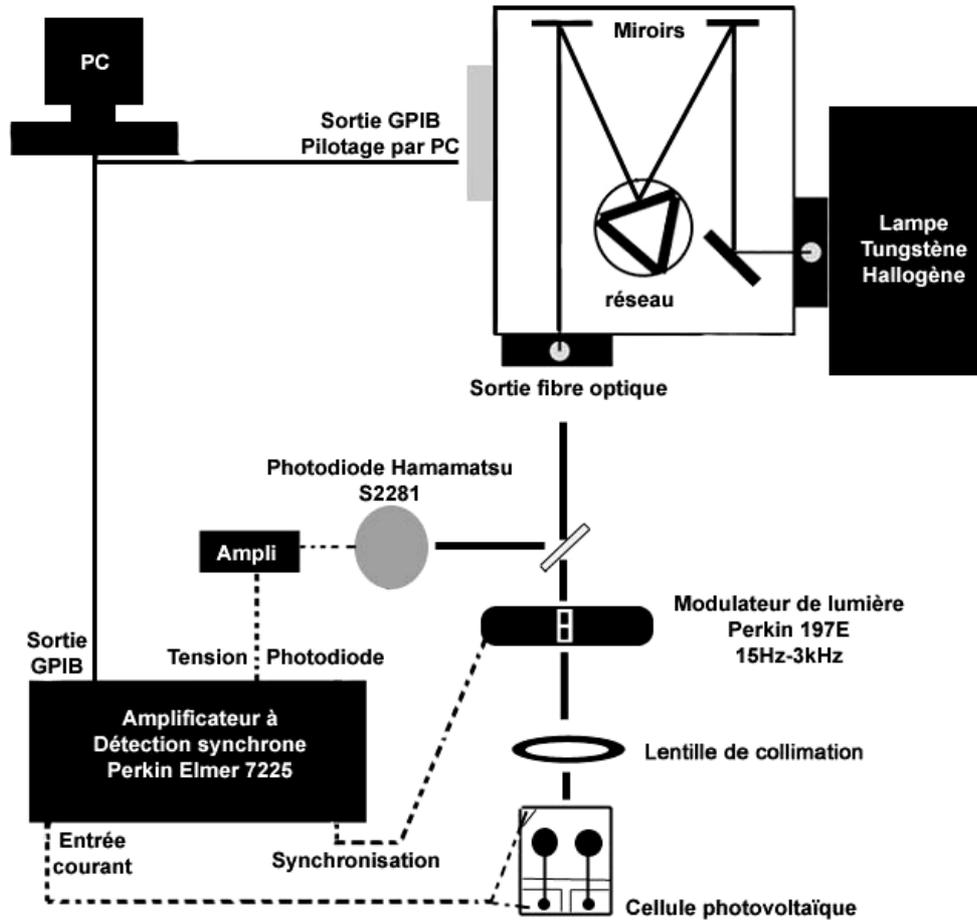


Figure A.9 : Schéma de mesure du photocourant et de l'EQE en fonction de la longueur d'onde. Esquisse de l'installation.

La meilleure configuration serait de connecter la sortie de la photodiode à l'entrée de tension synchronisée du Perkin Elmer 7225. La mesure de la tension de sortie de la photodiode serait ainsi modulée et exempte de bruit. Des problèmes d'espace sur le banc optique nous empêche pour l'instant d'installer cette configuration, d'autant plus que le banc est désormais à l'intérieur de la boîte à gant. Des essais sont en cours.

Le pilotage des instruments et l'acquisition des données sont réalisés par une interface programmée sous LabView5.1. Nous obtenons une première courbe de photocourant en fonction de la longueur d'onde ainsi que le spectre d'action de la cellule. Le programme calcule et trace le spectre d'EQE correspondant en mesurant l'intensité lumineuse reçue par la diode de référence pour chaque longueur d'onde. Le programme tient compte de la réponse spectrale de la photodiode et des pertes dues à la lame séparatrice (transmission, et rapport de séparation des faisceaux). Les mesures sont effectuées de 300 nm à 900 nm, avec un pas de 2 nm. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant (échantillonnage de 16 lectures, avec une constante de temps de l'amplificateur de 100 ms).

A.4.Synthèses des composés

Les composés étudiés dans ce manuscrit ont été synthétisés dans différents groupes du laboratoire IMMO .

La synthèse des dérivés du pérylène, réalisée par Lara Perrin, a fait l'objet d'une thèse de l'université d'Angers sous la direction de Pietrick Hudhomme intitulée "Synthèse et caractérisation de matériaux organiques dérivés du pérylène pour la conversion photovoltaïque" soutenue le 24 Septembre 2003.

La synthèse des dérivés d'oligothiophènes linéaires a été réalisée dans le groupe Systèmes Conjugués Linéaires (SCL) par Mathieu Turbiez et a fait l'objet d'une thèse de l'université d'Angers sous la direction de Pierre Frère intitulée "Nouveaux systèmes conjugués linéaires intégrant des motif 3,4-ethylenedioxythiophène (EDOT) : synthèse et étude des propriétés électroniques" soutenue le 13 Novembre 2003.

La synthèse des dérivés d'oligothiophènes ramifiés a été réalisée par Yohann Nicolas, doctorant sous la direction de Philippe Blanchard du groupe SCL.

L'électrochimie des différents composés a été réalisé par les chimiste eux-mêmes ou par Yucel Sahin et Eric Levillain (pérylènes). Les conditions expérimentales peuvent varier d'un produit à l'autre, mais toutes les valeurs de potentiels ont été rapporté à l'électrode au calumel saturé (ECS).

A.5. Références bibliographiques

- [1] Park Y., Choong V., Gao Y., Hsieh B. R. and Tang C. W., Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2699-2701.
- [2] Kim J. S., Cacialli F., Granstrom M., Friend R. H., Johansson N., Salaneck W. R., Daik R. and Feast W. J., Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 111-112.
- [3] Kim J. S., Lagel B., Moons E., Johansson N., Baikie I. D., Salaneck W. R., Friend R. H. and Cacialli F., Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 311-314.
- [4] Olivier J., Servet B., Vergnolle M., Mosca M. and Garry G., Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum: Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 87-89.
- [5] Radhakrisnan S., Unde S. and Mandale A. B., Source of instability in solid state polymeric electrochromic cells the deterioration of indium tin oxide electrodes, *Mater. Chem. Phys.* **1997**, *48*, 268-271.
- [6] Cacialli F., Kim J. S., Brown T. M., Morgado J., Granström M., Friend R. H., Gigli G., Cingolani R., Favaretto L., Barbarella G., Daik R. and Feast W. J., Surface and bulk phenomena in conjugated polymers devices, *Synth. Met.* **2000**, *109*, 7-11.
- [7] Arias A. C., Granstrom M., Petritsch K. and Friend R. H., Organic photodiodes using polymeric anodes, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 953-954.
- [8] Karg S., Scott J. C., Salem J. R. and Angelopoulos M., Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 111-117.
- [9] Bantikassegn W. and Inganäs O., Electronic properties of junctions between aluminum and doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Thin Solid Films* **1997**, *293*, 138-143.
- [10] Zhang F., Johansson M., Andersson M. R., Hummelen J. C. and Inganäs O., Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 662-665.
- [11] Kugler T. and Salaneck W. R., Chemical species at polymer/ITO interfaces: consequences for the band alignment in light-emitting devices, *C.R. Acad. Sci., Ser. IV: Phys., Astrophys.* **2000**, *1*, 409-423.
- [12] Brown T. M., Kim J. S., Friend R. H., Cacialli F., Daik R. and Feast W. J., Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679-1681.
- [13] Armes S. P. and Corradi R., Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synth. Met.* **1997**, *84*, 453-454.
- [14] Greczynski G., Kugler T. and Salaneck W. R., Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films* **1999**, *354*, 129-135.

[15] de Jong M. P., Simons D. P. L., Reijme M. A., van IJzendoorn L. J., Denier van der Gon A. W., de Voigt M. J. A., Brongersma H. H. and Gymer R. W., Indium diffusion in model polymer light-emitting diodes, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 1-6.

[16] van Duren J. K. J., Loos J., Morrissey F., Leewis C. M., Kivits K. P. H., van IJzendoorn L. J., Rispens M. T., Hummelen J. C. and Janssen R. A. J., In-situ compositional and structural analysis of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 665-669.

[17] Brabec C. J., Shaheen S. E., Winder C. and Sariciftci N. S., Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288-1290.

[18] Padinger F., Rittberger R. S. and Sariciftci N. S., Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85-88.

[19] Pettersson L. A. A., Roman L. S. and Inganäs O., Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 487-496.

[20] Rostalski J. and Meissner D., Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 37-47.

[21] Meinhardt G., Gruber D., Jakopic G., Geerts Y., Papousek W. and Leising G., Photocurrent action spectroscopy in organic photovoltaic cells, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1593-1594.