



HAL
open science

Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles

Youssef Jouane

► To cite this version:

Youssef Jouane. Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2012. Français. NNT: . tel-00769542

HAL Id: tel-00769542

<https://theses.hal.science/tel-00769542v1>

Submitted on 2 Jan 2013

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.

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

UdS – INSA – ENGEEES

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Micro et nano-électronique, optoélectronique

Spécialité : Dispositifs organiques

par **Youssef JOUANE**

Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles

Soutenue publiquement le 02 octobre 2012

Membres du jury

- Directeur de thèse : M. Yves André CHAPUIS,
Enseignant chercheur (MdC/HDR), Univ. de Strasbourg (France)
- Rapporteur externe : M. Jean-Christian BERNEDE
Docteur, Univ. de Nantes (France)
- Rapporteur externe : M. Bernard RATIER
Enseignant chercheur (PU), Univ. de Limoges (France)
- Examineur: M. Alexander COLSMANN,
Docteur, Karlsruhe Institut für Technologie - KIT (Allemagne)
- Examineur: M. Aziz DINIA,
Enseignant chercheur (PU), Univ. de Strasbourg (France)
- Examineur: M. Thomas Heiser,
Enseignant chercheur (PU), Univ. de Strasbourg (France)

Bloch :

« La matière doit être considérée, comme une entité qualitative, vivante et pleine de possibles »

Averroès :

« La matière contient en elle-même tous les possibles »

Avicenne :

« Quand je grandis, cité ne fut à ma mesure ; quand mon prix s'éleva, je manquai d'acheteurs »

Einstein, Albert :

« La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi »

A mes parents

A ma femme

A ma petite fille Méïssa

A mon frère et mes deux sœurs

A toute ma famille

A Yves André CHAPUIS

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes (InESS) et de l'Institut de Physique et Chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS). Cette thèse m'a permis de travailler au sein d'une équipe pluridisciplinaire, composée de physiciens et chimistes, qui m'ont apporté leurs soutiens scientifiques et techniques, dans la réalisation de ce travail de recherche. Je tiens à remercier chaleureusement toute l'équipe du groupe photovoltaïque ainsi que l'équipe de l'IPCMS et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail de recherche.

Tout d'abord, je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Dr. Yves André CHAPUIS, enseignant-chercheur (Université de Strasbourg), qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie ainsi que son dynamisme tout au long de ma thèse. Toutes ses qualités ainsi que son savoir dans des domaines scientifiques très diversifiés ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. Ces trois années à ses côtés ont été plus qu'enrichissantes.

Je remercie aussi chaleureusement le Professeur Thomas HEISER qui, indirectement, a été un soutien déterminant dans l'accomplissement de ce travail de recherche ; et je le remercie vivement d'avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteur.

J'adresse également mes sincères remerciements au Professeur Aziz DINIA (Université de Strasbourg) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, et en me témoignant son soutien constant, sa disponibilité tout au long de ce travail et de m'avoir éclairé avec ses précieux conseils. De plus, cette collaboration m'a permis de partager avec son équipe de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) son enthousiasme pour la recherche et de son expérience. Mes remerciements vont également à Silviu COLIS, enseignant-chercheur (Université de Strasbourg), pour ses conseils et son implication constante dans ce projet de recherche.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Guy Schmerber, Ingénieur de recherche à l'IPCMS, pour son aide inestimable dans ces travaux de thèse et plus spécifiquement dans l'apport des outils de caractérisation mais également pour sa disponibilité, son soutien et ses pertinents conseils.

Je tiens encore une fois à souligner l'importance dans ma thèse du partenariat avec A. DINIA, S. COLIS, G. SCHMERBER et l'IPCMS, cette synergie avec l'InESS a grandement contribué à la réussite de ces recherches.

Je tiens à remercier le Professeur Bernard RATIER (Université de Limoges) et le Dr. Jean-Christian BERNEDE (Université de Nantes) de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs et membres du jury de soutenance de cette thèse. Le regard critique, juste et avisé qu'ils ont porté sur mon travail ne peut que m'encourager davantage dans mes recherches.

Je remercie également le Dr. Alexander COLSMANN directeur de recherche à l'Institut Technologique de Karlsruhe en Allemagne d'avoir fait parti de mon jury en tant qu'examinateur.

J'exprime toute ma gratitude à Patrick Lévêque, enseignant-chercheur (Université de Strasbourg), et à Philippe Kern, enseignant-chercheur (Université de Strasbourg), ainsi qu'à l'ensemble des chercheurs et doctorants membres de l'InESS (futur département du Laboratoire ICUBE - Laboratoire des sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie) pour leur immense soutien.

Je tiens également à remercier Nicolas Zimmermann et Jérémy Bartringer de l'InESS pour leur précieux et constant soutien technique.

Je ne terminerai pas sans adresser un immense merci aux professeurs Jean Pierre Munch et Philippe Turek qui m'ont encouragés tout au long de mon parcours universitaire et m'ont donné l'envie de poursuivre mes études et de faire un doctorat dans ce domaine.

J'en viens maintenant aux personnes que j'ai côtoyé pendant mes trois années passées tout d'abord à l'InESS puis à l'IPCMS, ainsi que LMSPC. Trop nombreuses pour être toutes citées ici, j'ose espérer qu'elles se reconnaîtront en lisant ces lignes. Permanents, thésards, ingénieurs, techniciens, universitaires et autres : je ne les oublie pas.

Un immense merci à ma famille. A mon épouse et à ma fille pour leur soutien et la présence qu'elles m'ont témoignée tout au long de cette thèse mais également de mon parcours universitaire et à qui je dois tout.

Sommaire

Introduction générale	21
Chapitre 1
Contexte Scientifique.....	27
1. Etat de l'art	29
1.1. Avènement de l'électronique organique	29
1.1.1. A l'origine	29
1.1.2. Avantages de l'électronique organique et imprimée.....	30
1.1.3. Applications de l'électronique organique et imprimée	31
1.1.4. Les potentialités de l'électronique organique et imprimée.....	31
1.2. La filière du photovoltaïque organique	35
1.2.1. Etat de l'art du photovoltaïque organique	35
1.2.2. Technologies du solaire organique	37
1.2.3. Tendances du solaire organique	39
1.3. Des défis du photovoltaïque organique.....	40
1.3.1. Le triptyque rendement/stabilité/procédés.....	40
1.3.2. Le rendement.....	41
1.3.3. La stabilité	42
1.3.4. Les procédés	43
2. Les fondamentaux du photovoltaïque organique	46
2.1. Principes de fonctionnement.....	46
2.1.1. Préambule	46
2.1.2. Architecture type.....	47
2.1.2. Séquences de conversion photovoltaïque.....	47
2.1.3. Le rayonnement solaire	49
2.1.4. Les grandeurs caractéristiques.....	51
2.1.4.1. Rendement quantique externe (EQE)	51
2.1.4.2. Circuit électrique équivalent	51
2.1.4.3. Paramètres photovoltaïques de la caractéristique J-V	53
2.2. Matériaux pour le photovoltaïque organique	54
2.2.1. Nanostructuration des couches actives.....	54
2.2.2. Matériaux actifs	56
2.2.2.1. Polymères et petites molécules	56
2.2.2.2. Matériaux appliqués aujourd'hui	56
2.3. Structures des cellules photovoltaïques organiques.....	58
2.3.1. Structures conventionnelle et inverse.....	58
2.3.2. Structures hybrides.....	59
2.3.3. Structures tandems	60

2.3.3. Autres structures	61
2.3.3.1. Structure de cellule de type fenêtre (windows)	61
2.3.3.2. Structure de cellule anti-réflexion.....	61
3. Synthèse.....	61
Références.....	63
Chapitre 2
État de l'art des couches interfaciales appliquées aux cellules photovoltaïques organiques.....	67
1. Apport des couches interfaciales.....	69
1.1. Approche d'interfaçage.....	69
1.2. Théorie des contacts entre interfaces et couche photoactive	70
1.3. Fonctions des couches interfaciales	70
1.3.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges.....	71
1.3.2. Formation d'une barrière de charge.....	72
1.3.3. Détermination de la polarité du dispositif.....	73
1.3.4. Protection contre une réaction chimique ou physique	73
1.3.5. Rôle de « l'optical spacer ».....	74
1.3.6. Modification des propriétés de surface	74
1.4. Contrôle des morphologies aux interfaces organiques/inorganiques	75
1.4.1. Phénomène de ségrégation verticale	75
1.4.2. Effets des recuits sur la ségrégation verticale	76
2. Matériaux des couches interfaciales	77
2.1. Introduction.....	77
2.2. Les métaux	77
2.3. Les semi-conducteurs organiques	78
2.3.1. Semi-conducteurs organiques de type-p	79
2.3.2. Semi-conducteurs organiques de type-n	81
2.4. Les semi-conducteurs inorganiques	81
2.4.1. Les semi-conducteurs inorganiques de type-p.....	81
2.4.2. Les semi-conducteurs inorganiques de type-n.....	83
2.5. Les dipôles.....	85
2.5.1. Les monocouches auto-assemblées (ou SAM).....	85
2.5.2. Les sels métalliques	86
2.6. Les matériaux émergents d'interface.....	86
2.7. Synthèse.....	87
3. Intégration des couches interfaciales dans les cellules PVOs	88
3.1. Structure conventionnelle	88
3.1.1. Généralités	88
3.1.2. Cas des couches interfaciales anodiques.....	88

3.1.3. Cas des couches interfaciales cathodiques	90
3.2. Structure inverse	90
3.2.1. Cas des couches interfaciales cathodiques	90
3.2.2. Cas des couches interfaciales anodiques	91
3.3. Synthèse	92
4. Procédés de dépôt des couches interfaciales : étude du ZnO	93
4.1. Dépôt de ZnO par voies humides	93
4.1.1. Procédés sol-gel	93
4.1.2. Procédés à base de nanoparticules	93
4.2. Dépôt de ZnO par voies sèches	94
4.2.1. Approche générale	94
4.2.1.1. Création de vapeur par dépôt chimique en phase vapeur	94
4.2.1.2. Création de vapeur par dépôt physique en phase vapeur	94
4.2.1.3. Types d'équipement pour dépôt CVD et PVD	95
4.2.2. Technique de pulvérisation cathodique	95
4.2.2.1. Principe	95
4.2.2.2. La pulvérisation cathodique magnétron	96
4.2.2.3. Comparaison avec d'autres méthodes de dépôt	97
5. Synthèse et positionnement de thèse	99
Références	100
Chapitre 3
Pulvérisation à basse température de couches interfaciales de ZnO déposées sur films organiques	
P3HT:PCBM pour cellules photovoltaïques conventionnelles	107
1. Introduction	109
1.1. Contexte scientifique	109
1.2. Objectifs	110
2. Conditions expérimentales	110
2.1. Fabrication de la cellule conventionnelle PVO	110
2.1.1. Structure	110
2.1.2. Fabrication	110
2.2. Choix des conditions de pulvérisation du ZnO	112
2.2.1. Système de pulvérisation cathodique	112
2.2.2. Choix de la puissance de pulvérisation	113
2.2.3. Choix de la température de pulvérisation	115
2.2.4. Synthèse	116
3. Etude de la croissance et des effets de dépôt du ZnO sur la couche active P3HT:PCBM	116
3.1. Analyse de la structure cristalline	117
3.2. Analyse morphologique	117

3.2.1. Etude par MEB.....	117
3.2.2. Etude par AFM.....	118
3.3. Analyse optique.....	121
3.4. Caractéristiques photovoltaïques.....	122
3.5. Interprétation et discussion.....	124
4. Etude des effets thermiques sur la morphologie de l'interface P3HT:PCBM/ZnO après dépôt par pulvérisation	125
4.1. Approche.....	125
4.2. Application des procédés de recuit post-production.....	125
4.2.1. Phase de restauration par recuit thermique.....	125
4.2.2. Phase de recuits progressifs à faible dégradation.....	127
4.2.3. Synthèse.....	129
4.3. Changement des propriétés des couches ZnO et P3HT:PCBM lors des phases de recuit.....	129
4.3.1. Etude de la couche interfaciale de ZnO.....	129
4.3.2. Etude de la couche active P3HT:PCBM.....	131
4.4. Etude de la ségrégation et du contrôle de la morphologie à l'interface P3HT:PCBM/ZnO.....	134
4.4.1. Etude structurale.....	134
4.4.2. Etude expérimentale de l'interface P3HT:PCBM/ZnO.....	135
4.4.3. Caractérisation de l'interface P3HT:PCBM/ZnO.....	137
5. Conclusion et perspectives.....	139
Références.....	141
Chapitre 4.....
Etude de l'influence des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse préparées sur des substrats rigides et flexibles.....	145
1. Introduction.....	147
1.1. Contexte scientifique.....	147
1.2. Objectifs.....	148
2. Conditions expérimentales.....	148
2.1. Fabrication de la cellule inverse PVO.....	148
2.1.1. Structure.....	148
2.1.2. Fabrication.....	149
2.2. Choix des conditions de pulvérisation du ZnO.....	150
2.2.1. Contexte.....	150
2.2.2. Choix de l'épaisseur du film de ZnO pulvérisé.....	150
2.3. Etude de la couche interfaciale à base de MoO ₃	152
2.3.1. Contexte technologique.....	152
2.3.2. Conditions de dépôt du MoO ₃	152
2.3.3. Choix de l'épaisseur du MoO ₃	153

3. Étude des couches interfaciales de ZnO sur substrat rigide	155
3.1. Etude des films de ZnO pulvérisé sur verre/ITO	155
3.1.1. Analyse morphologique.....	155
3.1.1.1. Etude de la rugosité.....	155
3.1.1.2. Etude des énergies de surface	156
3.1.2. Analyse de la transparence optique	157
3.2. Etude des couches interfaciale de ZnO insérées dans les cellules complètes	160
3.2.1. Analyse de la structure cristalline.....	160
3.2.2. Analyse par l'absorption optique.....	161
3.3. Etude des caractéristiques J-V des cellules inverses	161
3.4. Synthèse	164
4. Étude des couches interfaciales de ZnO sur un substrat flexible	164
4.1. Approche	164
4.2. Analyse morphologique.....	165
4.2.1. Etude de la rugosité.....	165
4.2.2. Etude de la diffusion à la surface du ZnO	167
4.3. Analyse de la structure cristalline.....	167
4.4. Analyse optique.....	168
4.5. Analyses des caractéristiques photovoltaïques J-V	171
5. Discussion.....	174
5.1. Analyse par l'étude cristalline du P3HT	174
5.2. Etude des effets de ségrégation verticale	175
6. Conclusion	176
Références.....	179
Chapitre 5
Procédés de lithographie douce appliqués aux couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour la fabrication de cellules photovoltaïques organiques compatibles « roll-to-roll » ...	183
1. Introduction.....	185
1.1. Contexte	185
1.2. La lithographie douce.....	185
1.2.1. Méthodes et défis.....	185
1.2.2. Principes et défauts	186
1.3. Objectifs	188
2. Approche expérimentale	188
2.1. Méthode de lithographie par détachement (detachment lithography)	188
2.2. Expérimentation.....	189
2.2.1. Fabrication du moule rigide en silicium	189
2.2.2. Dépôt de la couche P3HT:PCBM sur le tampon élastomère	190

3. Validation du procédé à partir d'une structure conventionnelle	191
3.1. Fabrication	191
3.1.1. Approche	191
3.1.2. Résultats.....	192
3.2. Analyse morphologique.....	194
3.3. Analyse de la structure cristalline.....	195
3.4. Analyse optique.....	196
3.5. Caractéristiques photovoltaïques J-V	197
3.6. Discussion et conclusion	198
4. Structure inverse à couche interfaciale de ZnO sur substrat flexible	199
4.1. Fabrication	199
4.1.1. Approche	199
4.1.2. Résultats.....	199
4.2. Analyse morphologique.....	201
4.3. Analyse de la structure cristalline.....	202
4.4. Analyse optique.....	202
4.5. Caractéristiques photovoltaïques J-V	205
4.6. Discussion.....	207
5. Conclusion	207
Références.....	208
Chapitre 6
Perspectives de recherche :
Vers l'intégration de couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique avec de nouveaux matériaux à base de graphène pour applications photovoltaïques organiques	211
1. Contexte scientifique.....	213
1.1. Perspectives de recherche	213
1.2. Place du graphène dans le photovoltaïque organique	213
1.2.1. Propriétés	213
1.2.2. Le graphène comme matériaux de remplacement de l'ITO.....	214
1.3. Les films de few layer graphene (FLG).....	215
1.3.1. Propriétés	215
1.3.2. Développements au LMSPC.....	215
2. Conditions expérimentales.....	218
2.1. Paramètres généraux.....	218
2.2. Elaboration primaire des films de FLG.....	218
2.2.1. Synthèse du FLG	218
2.2.2. Dépôt du FLG.....	218
2.2.3. Caractérisation des films de FLG	219

3. Post-traitement et combinaison des films à base de FLG.....	219
3.1. Post-traitement thermiques sur films de FLG.....	219
3.2. Films élaborés à partir de FLG et de NTC.....	220
3.2.1. Caractérisation de la conductivité et de la transparence	220
3.2.2. Analyse morphologique.....	221
4. Intégration des couches interfaciales de ZnO pulvérisées sur films FLG:NTC.....	222
4.1. Elaboration des films bi-couches FLG:NTC/ZnO.....	222
4.2. Résultats de caractérisation.....	223
5. Conclusion.....	225
Conclusion Générale	229
Annexes	235
Annexe 3-1.....	237
Annexe 4-1.....	239
Annexe 4-2.....	241
Annexe 6-1.....	242
Publication et communication	245
1. Liste de Publications.....	247
1.1. Revues Internationales avec Comité de Lecture.....	247
1.2. Communications orales sans actes dans un congrès international.....	247
1.3. Communications par affiche sans actes dans un congrès international	247
1.4. Communications orales sans actes dans un congrès national	248

Introduction générale

A la fin des années 70, nous pensions savoir que les matières plastiques, à la différence des métaux, ne conduisaient pas le courant électrique. Pourtant, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, pionniers dans le domaine des polymères conducteurs, vont démontrer le contraire et prouver qu'un plastique pouvait devenir conducteur d'électricité. Ils feront de ce thème un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens de part le monde. Le Prix Nobel de chimie leur sera décerné en 2000 pour leurs travaux.

La découverte des polymères conducteurs va rapidement déboucher sur d'importantes applications pratiques aussi bien dans le domaine académique que dans l'industrie. Ainsi, dès 1983, les premiers polymères semi-conducteurs vont être mis au point à partir de l'élaboration de diodes et de transistors, entraînant l'émergence des premiers afficheurs organiques pour téléphones portables, écrans de télévision miniature, OLED, etc..

Au-delà de l'aspect innovant de l'électronique organique, c'est surtout les possibilités de combiner la fabrication de ces composants avec des techniques de production de type « roll-to roll » qui rend de cette technologie très attractive. En effet, l'utilisation des matériaux organiques permet l'emploi de substrats flexibles, enroulables et productibles à une grande échelle, ce qui pourrait révolutionner le marché de l'électronique industrielle en termes de coût, de poids, d'intégration et d'ergonomie.

Face à l'émergence de ces nouvelles technologies, le **photovoltaïque organique** n'est pas en reste. En effet, la croissance des cellules photovoltaïques à couches minces offrent des avantages certains par rapport au photovoltaïque conventionnel à base de silicium cristallin : coût et poids moins élevés, flexibilité et intégration plus simple sur les bâtiments. Cependant, même si l'industrie envisage la production à grande échelle de tels dispositifs, les rendements atteints par les cellules photovoltaïques organiques restent encore limités. De plus, leur durée de vie est encore loin d'égaliser celle obtenue avec la technologie silicium.

Néanmoins, étant donné la croissance exponentielle du marché du photovoltaïque et les progrès rapides de la recherche et des techniques d'impression, le photovoltaïque organique est en train de connaître un fort développement et de s'affirmer comme l'un des débouchés majeurs pour la filière organique imprimée. Pour répondre au fameux **triptique** des cellules photovoltaïques organiques : **rendement, procédés, stabilité**, les recherches exploitent aujourd'hui plusieurs domaines technologiques comme ceux des :

- Matériaux nanostructurés à base de polymères ou de petites molécules ;
- structures conventionnelle, inverse, hybride, tandem, autres ;
- couches interfaciales, matériaux d'interface (oxydes métalliques, etc.), méthodes de dépôts par voies humides ou sèches ;
- substrats flexibles, domaine de déformation.

Ces dernières années, Les recherches se sont principalement focalisées sur l'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques organiques. Les progrès réalisés dans ce domaine ont été spectaculaires (9 à 10 % annoncé par les industriels) et largement dus à la combinaison entre l'optimisation de la morphologie des matériaux organiques nanostructurés et l'amélioration constante de leurs propriétés électroniques. Cette évolution est également la conséquence d'étude plus approfondie sur la qualité des électrodes et de **leurs interfaces** (appelées **couches interfaciales**) avec les couches actives organiques.

Plusieurs études ont ainsi mis en évidence l'importance du rôle des **couches interfaciales** dans l'exploitation des cellules photovoltaïques organiques. Ces travaux montrent que les performances électriques et la durée de vie de ces dispositifs sont fortement dépendantes de leurs propriétés intrinsèques et de l'interaction avec les électrodes et les couches actives organiques des cellules. Si à l'origine, les couches interfaciales étaient simplement appliquées pour sélectionner les charges

extraites de la couche active et les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité, ces couches additionnelles ne peuvent plus être aujourd'hui considérées comme optionnelles. Elles sont même incontournables à la conception de tous composants organiques, aussi bien pour le photovoltaïque que pour les autres dispositifs de l'électronique organique (ex : OLED, capteurs organiques, etc.).

Dans le domaine du photovoltaïque organique, les couches interfaciales peuvent être exploitées pour de nombreuses autres fonctions, telles que :

- ajuster la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charge entre la couche photoactive et les électrodes ;
- former une barrière de charge entre la couche photoactive et les électrodes ;
- déterminer la polarité du dispositif photovoltaïque organique ;
- protéger une réaction chimique ou physique entre la couche photoactive et les électrodes ;
- agir comme un espaceur optique (optical spacer) ;
- modifier les propriétés de surface des couches actives organiques ou des électrodes.

L'exploitation des couches interfaciales est ainsi devenue un thème de recherche à part entier dans le domaine du photovoltaïque organique. De nombreuses études font état des matériaux et des modes de fabrication employés pour produire ces couches. On étudie également l'interaction organique/inorganique et la compatibilité de ces couches avec des procédés compatibles roll-to roll (substrats flexibles, techniques d'impression, etc.).

L'Institut d'Electronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg (InESS) possède de fortes compétences dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, et notamment dans les techniques de caractérisation électrique et optoélectronique. Les personnes impliquées font parties de l'équipe Matériaux et Composants pour l'Electronique et le Photovoltaïque. Cette équipe travaille depuis 2003 sur le développement de cellules photovoltaïques organiques intégrant de nouveaux composés organiques et inorganiques. Elle bénéficie pour cela d'une plateforme technologique permettant d'élaborer et de caractériser des composants organiques sous atmosphère contrôlée.

Sa compétence s'étend jusqu'à la fabrication et la caractérisation de dispositifs photovoltaïques organiques intégrant des couches interfaciales à base d'oxydes métalliques. Cette capacité est un atout supplémentaire dans l'analyse des caractéristiques relevées après la fonctionnalisation des cellules réalisées.

Pour mener ces recherches, le laboratoire de l'InESS a bénéficié de la thèse de doctorat de Y. Jouane, débutée en novembre 2008 sous la direction de Y.-A. Chapuis (enseignant-chercheur, HDR). Cette thèse a été financée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche française pour une durée de trois ans (nov. 2008 à oct. 2011). Y. Jouane a ensuite bénéficié d'un contrat d'ATER à l'Université de Strasbourg durant l'année universitaire 2011-2012 pour achever sa thèse.

L'objectif de cette thèse était d'acquérir de nouvelles compétences dans les domaines de l'ingénierie et de la caractérisation des couches interfaciales utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.

Les premières études se sont orientées sur les oxydes métalliques et plus spécifiquement l'oxyde de Zinc (ZnO) déposé par technique de pulvérisation cathodique. Il était prévu d'étudier les structures conventionnelle et inverse des cellules photovoltaïques organiques, ainsi que l'utilisation de différents substrats (rigide et flexible).

Par l'apport des moyens de caractérisation AFM, XRD, optique et courant/tension, nous souhaitons comprendre l'effet de la morphologie, de la cristallinité et de l'absorption des couches interfaciales sur les performances des cellules photovoltaïques. Un autre objectif de cette thèse était

aussi de valider la fonctionnalité des couches interfaciales en employant des procédés de fabrication compatibles avec les techniques de type « roll-to roll » (impression par report, substrat flexible). Dans un cadre de prospection, cette thèse devait également s'inscrire dans l'objectif du remplacement de l'ITO dans les cellules photovoltaïques organiques en étudiant de nouveaux matériaux et leurs interfaçages avec les autres couches des cellules.

Dès 2009, les recherches sur les oxydes métalliques de type ZnO, déposés par technique de pulvérisation cathodique, ont été menées en collaboration avec des chercheurs (A. Dinia, S. Colis et G. Schmerber) du domaine de la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

L'IPCMS a de fortes compétences dans la synthèse et la caractérisation des matériaux inorganiques qui seront mises à profit dans le cadre du présent projet. Le département impliqué dans le projet est le Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI). Il faut souligner le fait que les membres de l'équipe du DCMI participant au projet ont une expérience importante dans la caractérisation structurale et optique du ZnO, que ce soit sous forme de poudre et de couches minces.

Nous avons également étudié le remplacement de l'ITO à partir de nouveaux matériaux, comme le graphène de type FLG en collaboration avec I. Janowska du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et procédés pour la Catalyse de Strasbourg (LMSPC). Les chercheurs de ce laboratoire mènent des recherches dans la synthèse et caractérisation physico-chimiques de nanomatériaux carbonés (nanotubes de carbone, graphène, few-layer graphene (FLG), etc.).

Le déroulement de cette thèse fait actuellement l'objet d'une synthèse manuscrite que l'on pourra décomposer en **six chapitres** :

Le **Chapitre I** présente l'état de l'art dans le domaine de l'électronique organique et la place du photovoltaïque organique dans son contexte académique et industriel. Il aborde également les principes et le fonctionnement des cellules organiques et l'apport des couches interfaciales dans ces dispositifs. Un focus est donné sur les oxydes métalliques et plus particulièrement le ZnO.

Le **Chapitre II** aborde les principes et le fonctionnement des cellules organiques et l'apport des couches interfaciales dans ces dispositifs. Un focus est donné sur les oxydes métalliques et plus particulièrement le ZnO.

Le **Chapitre III** synthétise les recherches sur les couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique dans le cas de structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques. Une première étude met en évidence l'apport du ZnO tout en montrant les contraintes de dépôt sur les couches organiques. Dans une seconde partie, on étudiera le contrôle et la restauration des phases de ségrégation verticale des éléments P3HT et PCBM en appliquant des traitements thermiques après production des cellules.

Le **Chapitre IV** résume les études menées dans le cas de structures inverses de cellules photovoltaïques organiques flexibles intégrant des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Ces cellules sont étudiées en utilisant deux types de substrat : flexible (PEN) et rigide (verre) pour comparaison. Nous mettrons en évidence l'importance des procédés de recuit des couches interfaciales de ZnO dans les performances des dispositifs mais également l'influence des propriétés des substrats lors de ces traitements thermiques.

Le **Chapitre V** présente une méthode basée sur les principes de lithographie douce pour l'impression de motifs de couches actives de P3HT:PCBM sur des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Le but est de montrer la compatibilité de notre approche de conception de cellules inverses avec les procédés de type roll-to-roll.

Le **Chapitre IV** se présentera comme un chapitre de perspective. Nous aborderons l'étude de nouveaux matériaux à base de graphène (type FLG) utilisés comme électrodes transparentes en remplacement de l'ITO et leur interfaçage avec des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique de cellules photovoltaïques organiques inverses.

Chapitre 1

Contexte Scientifique

1. Etat de l'art

1.1. Avènement de l'électronique organique

1.1.1. A l'origine

Les **matériaux organiques** ont connu au début des années 1970 une révolution technologique qui a bouleversé les applications électroniques des années 2000. Plus communément utilisés à l'origine comme isolants, ces matériaux ont révélé, grâce aux travaux de *A. J. Heeger* (University of California Santa Barbara, U.S.), *A. G. MacDiarmid* (Université de Pennsylvanie, U.S.) et *H. Shirakawa* (Université de Tsukuba, Japon), d'incroyables propriétés de conduction électrique [1-1] [1-2]. Ces scientifiques ont fait la découverte révolutionnaire qu'un polymère ou une molécule à base de carbone pouvait devenir conducteur s'il comportait alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone et s'il était dopé par oxydation (suppression d'électrons) ou par réduction (ajout d'électrons). Ainsi, ils ont démontré que les charges électriques ("trous" ou électrons) supplémentaires du matériau pouvaient se déplacer tout au long du polymère ou de la molécule qui devenait ainsi conductrice d'électricité. Ils partageront pour ces recherches le prix Nobel de Chimie en 2000 (figure 1-1).



Fig. 1-1. De gauche à droite, sur la photo : A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa et A. J. Heeger, prix Nobel de Chimie en 2000.

Depuis cette découverte, de nombreuses avancées technologiques, impliquant ces nouveaux matériaux, ont été rendues possibles. Ces développements appartiennent au domaine de l'électronique organique basée sur les matériaux organiques en couches minces, domaine qui a pris une importance considérable dans le secteur industriel ces dix dernières années [1-3]. Il est même envisagé que si ce champ technologique continue de progresser à son niveau actuel, l'électronique organique va bientôt devenir un des piliers de notre environnement technologique. Des produits basés sur des dispositifs actifs organiques sont déjà sur le marché, notamment pour des applications d'affichages, comme ceux des appareils électroniques mobiles. L'avenir est encore plus prometteur pour cette technologie, avec une toute une nouvelle génération de dispositifs légers, souples et à bas coûts. Même les appareils électroniques dont les fonctions impliquent traditionnellement l'utilisation de composants beaucoup plus coûteux à base de matériaux semi-conducteurs conventionnels, tel que le silicium, pourraient à terme être remplacés par des composants organiques. La fabrication et la commercialisation, dès 2007, d'écrans plats OLED en sont la meilleure illustration. On pense également à la réalisation de circuits intégrés flexibles contenant des centaines de transistors utilisant des substrats tels que le papier ou des matières jetables [1-4]. Cette révolution en cours est également en train de

transformer les technologies plus traditionnelles comme celle du photovoltaïque. En effet, l'avènement et la mise sur le marché des premières cellules photovoltaïques organiques montrent des perspectives considérables dans cette filière [1-5].

L'électronique organique apparaît donc aujourd'hui comme un champ de recherche et d'industrialisation majeur. Cependant, cette mutation technologique ne se fera pas sans l'association scientifique des chimistes, des physiciens et des ingénieurs. En effet, les recherches sur les matériaux organiques conducteurs sont connues pour être étroitement liées à l'essor de l'électronique moléculaire qui a permis la production de transistors et d'autres composants électroniques constitués d'une unique molécule, permettant d'accroître la vitesse des systèmes tout en réduisant leur taille de façon significative.

Cependant, l'avènement de l'électronique organique reste étroitement lié aux récents progrès dans le domaine de l'**électronique imprimée** que nous allons aborder dans la section suivante.

1.1.2. Avantages de l'électronique organique et imprimée

L'intérêt pour l'électronique organique est également étroitement lié aux récents développements dans le domaine de l'**électronique imprimée** [1-6]. Jusqu'à présent, seuls quelques éléments de la structure électronique étaient imprimés, comme par exemple les pistes de cuivre reliant électriquement différentes zones d'un « circuit imprimé ». Nous entrons à présent dans une nouvelle phase de développement où les composants électroniques eux-mêmes tels que les transistors ou les résistances peuvent être imprimés à l'aide d'encres conductrices, de matériaux conducteurs, semi-conducteurs ou bien encore électroluminescents (ces derniers émettant de la lumière lorsqu'on leur applique une tension électrique) [1-7].

Les développements en sont encore à leurs débuts, mais nous pouvons d'ores et déjà évaluer le grand potentiel d'applications de l'électronique imprimée à court terme. L'électronique conventionnelle est basée sur la fabrication de circuits intégrés (appelés aussi puces électroniques), un long et coûteux procédé, qui requiert une production de grande envergure afin de le rentabiliser. À l'inverse, les procédés d'impression ont l'avantage de présenter des temps de fabrication plus courts pour des coûts relativement peu élevés, ce qui les rend tout à fait adaptés à une production de masse. Adapter les procédés d'impression conventionnels pour imprimer de l'électronique permet donc de produire à moindre coût et en grande quantité des composants électroniques.

D'autres facteurs ont favorisé le développement de méthodes de production alternatives. Les circuits intégrés fabriqués de manière conventionnelle sont en effet trop rigides et fragiles pour certaines applications. En revanche, les technologies de l'électronique imprimée s'adaptent à une grande variété de matériaux fonctionnels et de supports flexibles; tels que le papier, le textile ou le plastique (pouvant être soit transparent, soit translucide), ce qui élargit considérablement la gamme d'applications.

Finalement, l'ensemble des points forts des technologies de l'électronique imprimée peut être énuméré ainsi :

- **production de masse, rapide et à faible coût** : voir précédemment ;
- **flexibilité** : voir précédemment ;
- **faible investissement** : un faible investissement financier par rapport aux procédés conventionnels de fabrication des composants électroniques (lithographie optique ou par faisceaux d'électrons, technique de dépôt sous vide par plasma, etc.) ;
- **grande surface** : la possibilité d'imprimer sur de larges et longues surfaces ;

- **personnalisation** : la possibilité de personnaliser l'imprimé en réalisant par exemple des motifs de couleurs ;
- **environnement** : une production plus respectueuse de l'environnement : cette facette ajoutée à celle du faible coût de production ouvre la voie aux produits à usage unique tels que les emballages intelligents, etc.

1.1.3. Applications de l'électronique organique et imprimée

Du premier transistor à la LED organique

Le premier transistor organique a pu être fabriqué en laboratoire en 1983, soit moins de 30 ans à nos jours. Depuis, les compétences multiples en chimie, physique, électronique, ainsi que dans le secteur des équipements, ont permis aux industriels de fabriquer et de commercialiser les premières applications de composants organiques. En combinant matériaux organiques et techniques à grande surface, ils ont ouvert de nouveaux champs d'application [1-8].

Ainsi, en une dizaine d'années, les avancées scientifiques et technologiques se sont accélérées, menant à l'essor de l'électronique organique dont les premiers produits sont apparus récemment sur le marché : diodes organiques électroluminescentes (OLED : Diodes Electroluminescentes Organiques) et transistors organiques à couche mince (OTFT: Organic Thin Film Transistor) [1-9]. Ces derniers progrès ont permis d'achever plusieurs applications, dont les plus connues du domaine sont citées dans ce qui suit :

- les afficheurs et écrans plats électroluminescents;
- les luminaires ;
- les livres électroniques ou « l'e-paper » ;
- les étiquettes RFID (radio fréquence indentification) ;
- les étiquettes et « packaging » intelligents.

La vitesse de développement et la réussite industrielles des premiers dispositifs électroniques organiques ont entraîné des progrès dans d'autres secteurs d'application. Ainsi, cette évolution spectaculaire a par exemple permis l'essor récent de la filière du photovoltaïque organique, laquelle a pu bénéficier de la maturité des matériaux, structures et procédés inhérente à cette filière. L'ensemble de ces technologies plus récentes sont citées dans ce qui suit :

- le photovoltaïque organique.
- les textiles intelligents ;
- les capteurs chimiques ou biologiques ;
- les batteries imprimées.

La figure 1-2 illustre, par l'image, certaines de ces applications à base de matériaux organiques.

1.1.4. Les potentialités de l'électronique organique et imprimée

La tendance à l'horizon de 2020

Comme nous l'avons introduit précédemment, l'électronique organique ne peut être séparée du marché de l'électronique imprimée. Nous parlerons dans ce qui suit du marché de l'électronique organique et imprimée que nous avons étudié à partir du rapport de l'organisme *Organic & Large Area Electronics (OLAE)* [1-10]. Cette étude montre l'évolution et les prévisions

du marché de 1985 à 2020 dans le domaine de l'électronique organique et imprimée en le comparant aux marchés des semiconducteurs et des affichages à écran plat.



Fig. 1-2. Exemples de dispositif de l'électronique organique : (a) afficheur flexible à OLED ; (b) Luminaire à OLED [Philips]; (c) étiquettes et packaging intelligent ; (d) e-paper [LG flexible e-paper displays] ; (e) étiquette RFID [Poly-IC] ; (f) batterie organique ultra fine [enfuCELL softvattery] ; (g) et (h) modules photovoltaïques organiques pour intégration au bâtiment et applications embarquées respectivement [Konarka Power Plastics]

Il est ainsi prévu que les ventes mondiales de l'électronique organique et imprimée devraient croître de près de 60 milliards de dollars américains d'ici 2020, comme le montre la figure 1-3. Une tendance qui devrait s'amplifier considérablement à partir de 2012-2015.

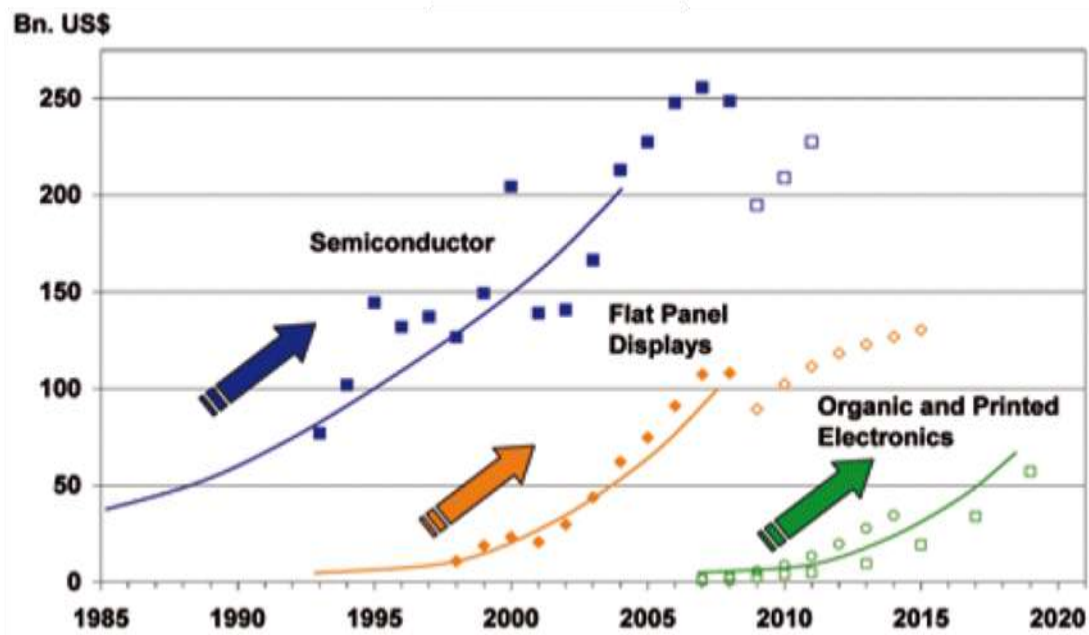


Fig. 1-3. Evolution et perspective de 1985 à 2020 des ventes mondiales des trois principales technologies de l'électronique actuelle : semiconducteurs, affichages à écran plat et électronique organique et imprimées (données: WSTS, Display-Recherche, SIA von Custer, NanoMarkets, IDTechEx; Graphique OE-A) [1-10].

Dans une autre étude de la société IDTechEx, les OLEDs devraient occuper une place de choix dans ce futur marché de l'électronique organique imprimée, qui pourrait être évalué à plus de 300 milliards de dollars à l'horizon 2027 [1-11]. En effet, les diodes électroluminescentes organiques pourraient se généraliser aussi bien pour l'éclairage, pour les petits écrans (téléphone, automobile, caméra, lecteur MP3) que pour les écrans de télévision ou les panneaux d'affichage. Cette évolution spectaculaire des OLEDs semble être une évidence pour l'ensemble des acteurs positionnés sur les marchés concernés. De plus, la progression la plus importante devrait concerner plus particulièrement le marché des écrans de grandes dimensions dans lequel les OLEDs sont appelés à s'imposer à plus ou moins long terme.

La part du solaire organique

Au-delà des excellentes perspectives de l'électronique organique et imprimée dans les 10 prochaines années, nous avons aujourd'hui une vision assez claire des applications visées par les industriels dans ce futur proche. La part du solaire organique est certainement l'une des plus prometteuses en considérant le marché ciblé comme l'exprime la feuille de route pour l'électronique organique et imprimée et la prévision de l'entrée sur le marché à grands volumes des différentes applications à base de matériaux organiques [1-12]. Ces perspectives ont été mises à jour dans la quatrième édition (décembre 2011) de l'OE-A organique et Printed Electronics Association) sur la feuille de route de l'industrie de l'électronique organique et imprimée à l'horizon 2020 et plus. La figure 1-4 illustre cette feuille de route et son contenu.

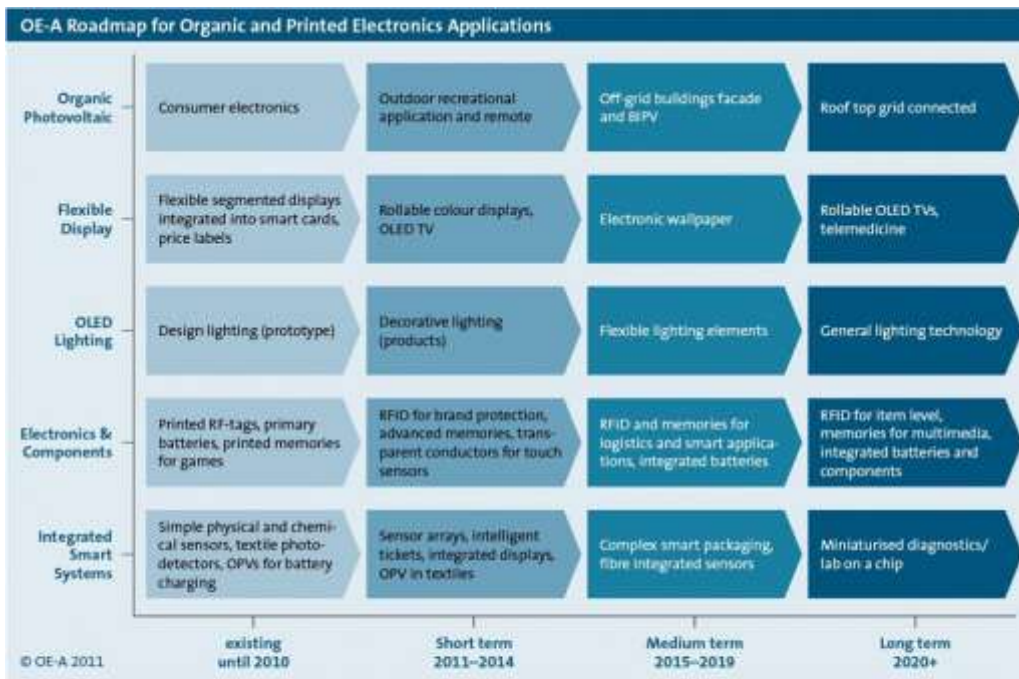


Fig. 1-4. La feuille de route de l'industrie de l'électronique organique et imprimée à l'horizon 2020 et plus [1-12].

Cinq groupes d'application ainsi que des matériaux, substrats et processus de structuration sont discutés en détail dans ce rapport de l'OE-A [1-12] : (1) le Photovoltaïque Organique ; (2) les écrans souples ; (3) l'éclairage (y compris les OLEDs et l'électroluminescence (EL) Produits) ; (4) l'électronique et composants (y compris RFID, des mémoires, batteries et autres composants) et (5) l'intégration des systèmes intelligents (SSI, y compris les objets intelligents, les capteurs et les textiles intelligents).

On note que les perspectives de la filière solaire organique sont très prometteuses puisque l'OE-A prévoit des applications dans le secteur du bâtiment et dans l'énergie raccordée au réseau

électrique, respectivement dès 2015 et 2020. Ces projections offrent un marché considérable à cette filière puisque l'on peut penser que de nombreux industriels du BTP et de l'énergie devraient investir plus encore et rendre le solaire organique très compétitif.

1.2. La filière du photovoltaïque organique

1.2.1. Etat de l'art du photovoltaïque organique

Si l'utilisation élargie des cellules solaires organiques semble encore assez lointaine, les matériaux organiques présentent aujourd'hui de réelles perspectives d'avenir dans le domaine des énergies renouvelables. Si jusqu'à présent le silicium et les matériaux inorganiques restent les filières les plus utilisées pour la fabrication des cellules photovoltaïques, les cellules solaires organiques présentent de réels avantages. En effet, contrairement au silicium dont la production nécessite de très hautes températures, leur fabrication implique de faibles coûts financier et énergétique ainsi qu'un faible impact environnemental. De plus, leur mise en forme à l'aide de procédés en solution (par exemple à partir d'encre ou de peintures) permet de couvrir de grandes surfaces et des substrats flexibles (films, textiles etc.).

Cependant, si aujourd'hui les rendements en laboratoire obtenus avec les cellules organiques (9-10 %) sont loin de concurrencer les cellules solaires industrielles à base de silicium cristallin (15 à 20 %), l'accélération des recherches et des innovations pourrait rapidement rendre cette filière parfaitement viable. La course au rendement est lancée entre différentes équipes de chercheurs du monde entier [1-13]. La figure 1-5 présente les courbes d'évolution des meilleurs rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus, depuis l'origine jusqu'à aujourd'hui (12/2011), dans les grands centres de recherche académiques et industriels pour les différents matériaux et technologies. Généralement, ces données se basent sur une cellule de référence réalisée dans des conditions standards (AM1.5 Spectrum - 1000 W/m² - à 25 °C - ICE 60904-3, ASTM G-173-Global). A noter que l'efficacité de ces cellules, une fois manufacturées et commercialisées, sera naturellement réduite. Les différentes filières du photovoltaïque sont généralement classées dans les cinq catégories suivantes :

- **cellules multijonctions** (multijunction cells) ;
- **Gallium arsenide (GaAs) à simple jonction** (single-jonction GaAs) ;
- **cellules cristallines à base de silicium (Si)** (crystalline Si cells – c-Si) : monocristallin, polycristallin couche mince cristalline ;
- **technologies à couches minces** (thin-film technologies) : amorphe (a-Si, photocrystallin ou nanocrystallin : nc-Si), Cadmium telluride (CdTe), Copper indium gallium selenide (CIGS) ;
- **photovoltaïque émergent** (emerging photovoltaic) : cellules solaires de Grätzel (dye-sensitized solar cells), cellules solaires organiques (à base de polymère ou de petites molécules), cellules inorganiques, cellules à quantum dots (quantum dot cells).

A noter que les cellules solaires organiques (CSOs) sont parfois désignées sous le nom de la **troisième génération** de la technologie solaire, après le silicium cristallin (première génération) et la technologie des couches minces solaires (deuxième génération). Les cellules solaires organiques peuvent être divisées en deux catégories : les cellules à base de polymères (molécules de grande taille) et celles à base d'oligomères (petites molécules). Dans la section suivante, le descriptif de ces différentes technologies du solaire organique sera présenté.

Best Research-Cell Efficiencies

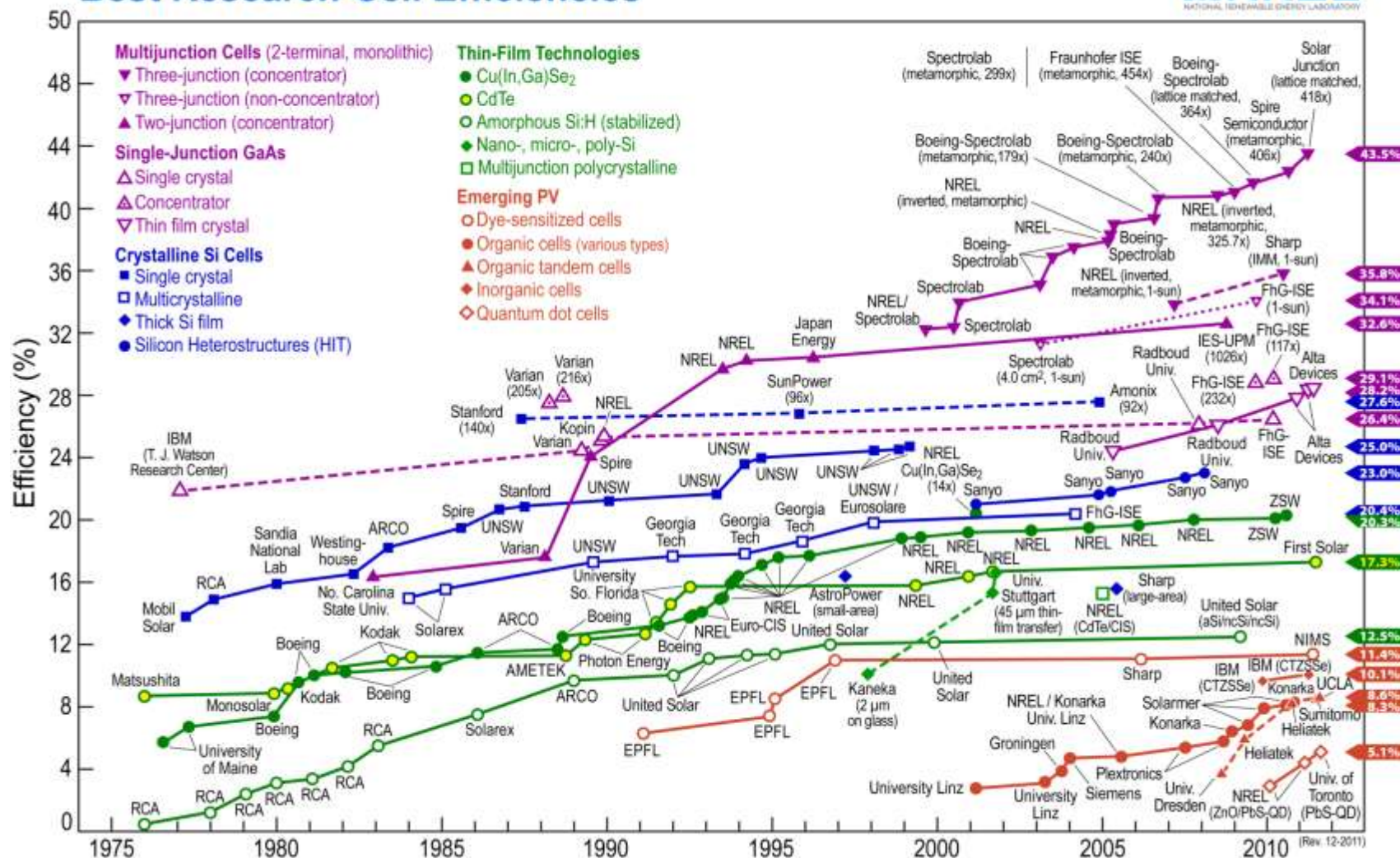


Fig. 1-5. Données historiques de l'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus, depuis l'origine à aujourd'hui (12-2011), dans les grands centres de recherche académiques et industriels – conditions expérimentales : AM1.5 Spectrum (1000 W/m²) à 25 °C (ICE 60904-3), ASTM G-173-Global) [1-13].

1.2.2. Technologies du solaire organique

Deux principales technologies dominent le solaire organique : les cellules photovoltaïques organiques (à base de polymère et petites molécules organiques) et les cellules solaires sensibilisées par un colorant (anglais : Dye-Sensitized Solar Cells - DSSC), que l'on appellera cellules solaires de Graetzel en référence à son inventeur le professeur M. Graätzel [1-14].

Cellules solaires de Graetzel

Inspirée par la photosynthèse, l'équipe de Michael Graätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a développé au début des années 90 des cellules solaires qui se composent d'un électrolyte, d'un colorant et d'un oxyde semi-conducteur inorganique [1-14]. Il s'agit d'un système photoélectrochimique inspiré de la photosynthèse végétale constitué d'un électrolyte donneur d'électrons (analogue à l'eau dans la photosynthèse) sous l'effet d'un pigment excité par le rayonnement solaire (analogue à un pigment photosynthétique tel que la chlorophylle), comme le montre la figure 6a.

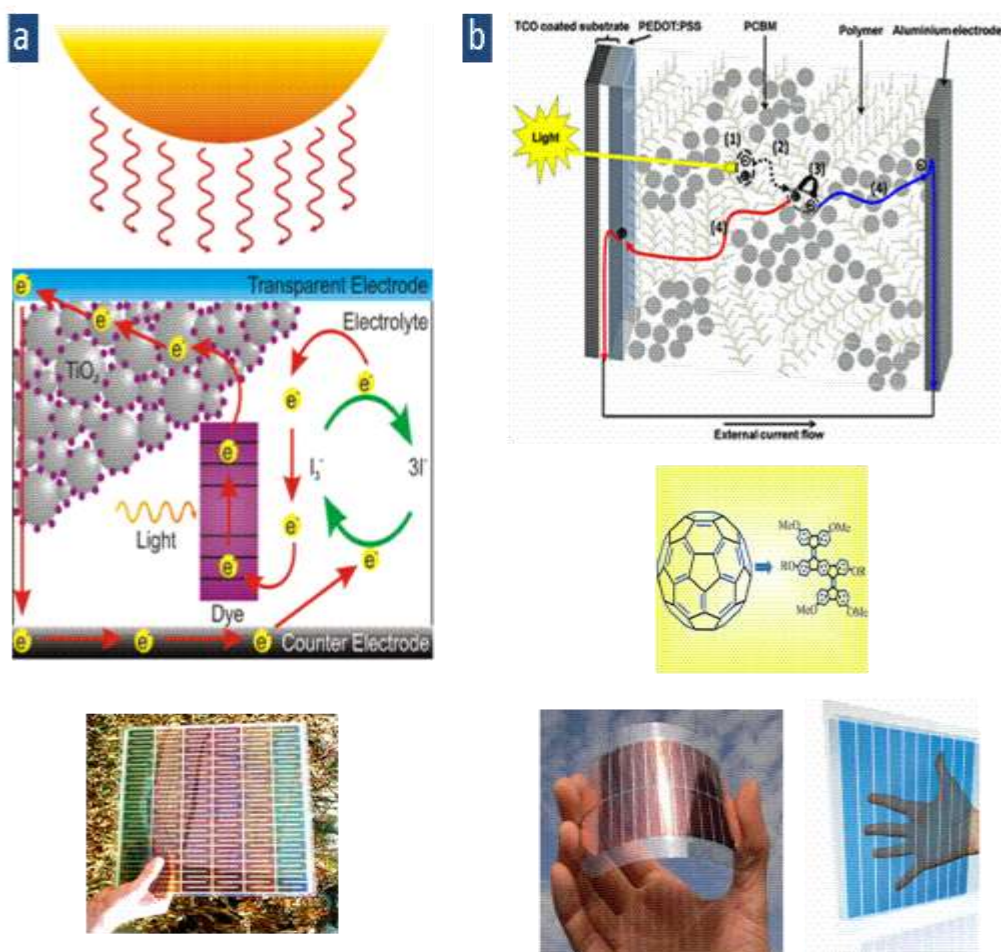


Fig. 1-6. Technologies du solaire organique : (a) cellules solaires de Graätzel ; (b) cellules photovoltaïques à base de polymère et petites molécules [KONARKA Power Plastics, HELIATEK].

La force électromotrice de ce système vient de la rapidité avec laquelle l'électrolyte compense l'électron perdu par le pigment excité avant que ce dernier ne se recombiné : le pigment photosensible est imprégné dans un matériau semi-conducteur fixé à la paroi transparente et conductrice située face au soleil, de sorte que l'électron libéré par le pigment diffuse jusqu'à la paroi conductrice à travers le matériau semi-conducteur pour venir s'accumuler

dans la paroi supérieure de la cellule et générer une différence de potentiel avec la paroi inférieure. Ces cellules utilisent classiquement :

- une paroi supérieure en oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$, qui est un matériau à la fois transparent et conducteur d'électricité ;
- sur la face intérieure de cette paroi, de l'oxyde de titane TiO_2 pulvérulent et semi-conducteur dont la surface était imprégnée de polypyridine au ruthénium comme pigment photosensible ;
- un électrolyte iodure/triiodure (Γ/I_3^-) baignant l'ensemble en assurant la conduction avec la paroi inférieure de la cellule, qui fermait le circuit.

Ces dispositifs restent très prometteurs car ils font intervenir des matériaux bon marché mis en œuvre avec des technologies relativement simples. Le meilleur rendement certifié reporté est de 11,1 % pour une cellule de 1 cm^2 réalisée par la société *Sharp* mais sont produites commercialement avec des rendements de 3 à 5 % [1-15].

Cellules photovoltaïques à base de polymère conducteur

Après de nombreuses années de recherche, les matériaux composites à base de polymères (e.g. P3HT) et fullerènes (e.g. PCBM) ont atteint un niveau de maturité tel qu'ils sont actuellement les éléments les plus utilisés dans la composition des couches actives de cellules photovoltaïques organiques [1-16]. On parle généralement de matériaux à hétérojonction donneur/accepteur (polymère/fullerène) favorisant le transfert et le transport de charges par la création de réseaux interpénétrés. La figure 6b illustre la structure de ces cellules. L'utilisation de dérivés de fullerène, qui sont des accepteurs d'électrons, est maintenant devenue la norme dans les cellules à base de polymère à haut rendement. En effet, ces molécules, du fait de leur forme et de leurs propriétés électroniques, peuvent être utilisées comme accepteur d'électrons et assurer un meilleur transport des charges photogénérées vers les électrodes.

Les études sur ces composés macromoléculaires dominent aujourd'hui l'activité de recherche sur ces matériaux pour atteindre des cellules solaires à faible largeur de bande. La nanotechnologie pourrait améliorer considérablement l'efficacité de ces cellules.

Reçemment, la société *Konarka* a déclaré avoir obtenu des rendements supérieurs à 6 %, contre 15 % à 20 % pour les cellules solaires en silicium [1-17]. De tels rendements sont obtenus en laboratoire et on peut donc en déduire que les produits dévoilés ici doivent avoir un rendement nettement inférieur à 6 %. Néanmoins ces premiers produits montrent l'intérêt de la technologie photovoltaïque à base de polymères et la nécessité d'augmenter les efforts de recherche dans ce domaine.

Ces résultats sont maintenant dépassés par d'autres sociétés qui s'orientent vers cette technologie du photovoltaïque organique.

Cellules photovoltaïques à base de petites molécules

Les cellules solaires à petites molécules sont construites à partir de structure *p-i-n*, en configuration tandem ou non. La pureté et la **crystalinité** de ces molécules peuvent être bien contrôlées pour conduire à une meilleure stabilité et **efficacité** des cellules que celles à base de polymères. De nombreuses études sur la synthèse de molécules efficaces dominent actuellement le monde de la recherche et des résultats très prometteurs ont été atteints par l'équipe du Pr. Heeger de l'University of California Santa Barbara (U.S.) [1-18].

La start-up la plus avancée dans ce domaine technologique est la société *Heliatek* qui utilise le dépôt sous vide de couches très homogènes d'oligomères de petites molécules à basse température [1-19]. C'est un processus qui n'utilise pas de solvants comme dans un procédé d'impression, et c'est cette technique qui la sépare actuellement de ses concurrents. *Heliatek*

développe elle-même ses propres matériaux organiques. La firme prétend n'utiliser qu'un seul gramme de matière organique par m² dans son procédé de fabrication de type *roll-to-roll*.

1.2.3. Tendances du solaire organique

L'avènement du photovoltaïque organique dans le marché des couches minces

Invariablement, toutes les études de marché prévoient une forte augmentation de l'énergie photovoltaïque en couches minces (organiques et inorganiques) dans les 10 prochaines années et au-delà. Ces technologies ont en effet le potentiel pour atteindre et même dépasser les niveaux de performance des cellules cristallines à base de silicium sur le marché du photovoltaïque, comme l'indique l'étude émise en 2009 par *OLAE* [1-10]. La figure 1-7 présente les prévisions jusqu'en 2023 du chiffre d'affaire du photovoltaïque en couches minces (organique et inorganique) extraites de cette étude.

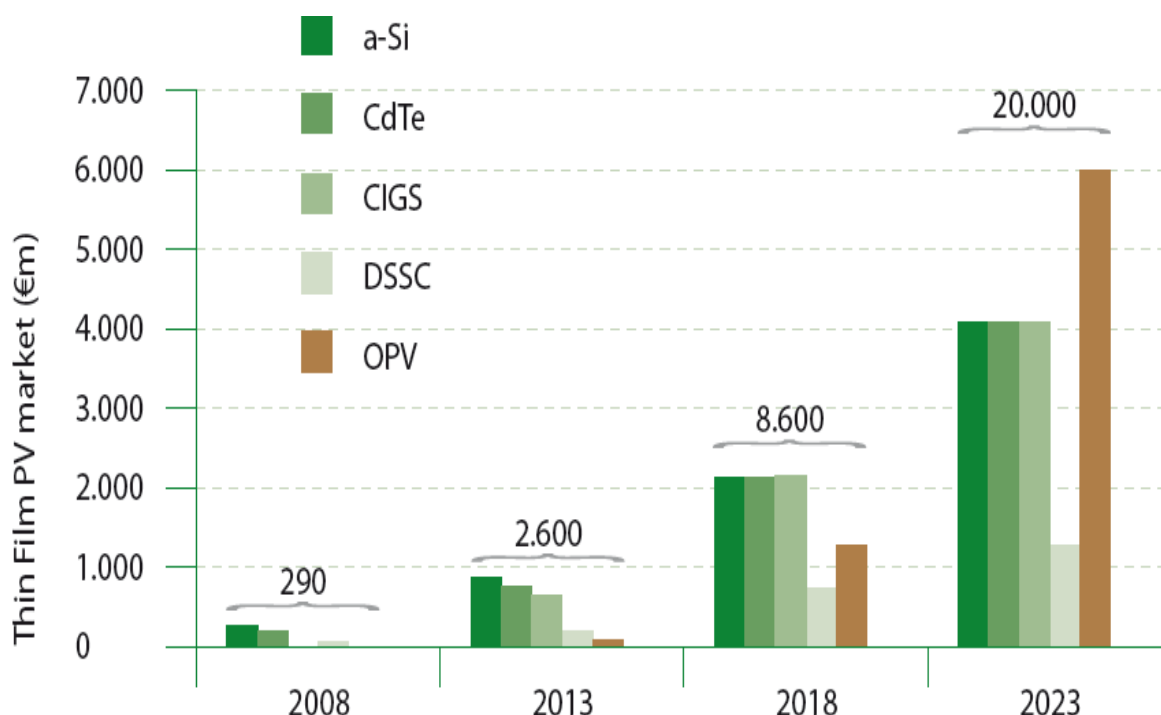


Fig. 1-7. Prévisions du marché du photovoltaïque en couches minces en € million (€m): le solaire organique est représenté par les cellules de Graëtzl (DSSC) et les cellules photovoltaïques organiques à base de polymères et de petites molécules (OPVs); les cellules photovoltaïques inorganiques sont séparées en 3 technologies (silicium amorphe – a-Si, CdTe et CIGS). Sources de données: *IDTechEx report 2008 « Printed and Thin Film Photovoltaics and Batteries »* [1-10].

Dans ces projections, le solaire organique devrait jouer un rôle mineur jusqu'en 2013 en raison de ses faibles performances (efficacité, durée de vie) et de l'absence d'expérience technologique pour la production de grandes surfaces [1-20]. Pour l'instant, le marché du photovoltaïque organique reste un marché de petits projets à faible puissance (marché de niche) comme nous l'avons exprimé précédemment. Dès que le photovoltaïque organique atteindra des performances similaires à celles des cellules à couches minces inorganiques (efficacité du module à 10 %, 20 ans de durée vie, coût du W_c < 1 € / W_c), cette technologie permettra de pénétrer rapidement le marché des grandes surfaces pour les applications comme prévu dans les systèmes intégrés au bâtiment. Les aspects conceptuels de couleur, propres au photovoltaïque organique, lui donnent d'ailleurs de sérieux atouts dans le secteur de l'habitat.

Par conséquent, à partir de 2015, on envisage une très forte progression du photovoltaïque organique, rattrapant les cellules à couches minces inorganiques et dépassant même le marché des cellules de Graëtzel (DSSC). Au début des années 2020, cette technologie peut atteindre une suprématie dans le domaine du photovoltaïque couche mince, grâce à ses énormes possibilités en termes de prix (productivité mature), son poids, sa flexibilité et son potentiel d'intégration. Estimé aujourd'hui à 600 € millions, le marché du photovoltaïque organique devrait atteindre 3,4 € milliards à partir de 2020.

1.3. Des défis du photovoltaïque organique

1.3.1. Le triptyque rendement/stabilité/procédés

Outre l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques organiques, les critères de durée de vie et du coût de fabrication s'avèreront également essentiels à l'avenir commercial de ces composants [1-21]. On parlera ainsi de triptyque technologique :

- **le rendement ;**
- **les procédés.**
- **la stabilité ;**

C'est en unifiant ces trois facteurs technologiques que l'on pourra répondre aux exigences industrielles du photovoltaïque organique comme l'illustre la figure 1-8.

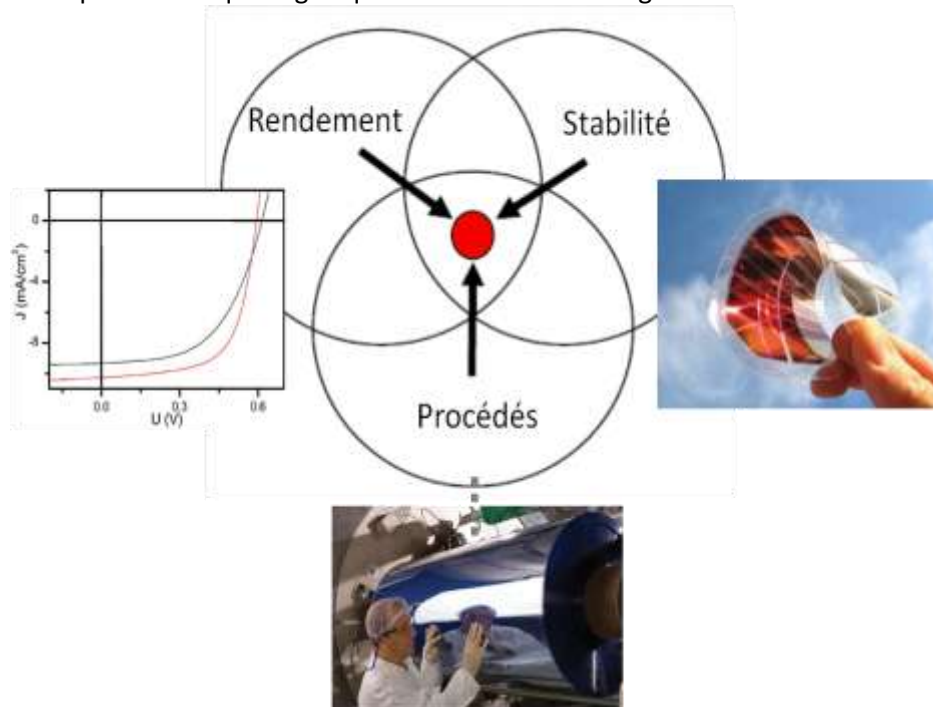


Fig. 1-8. Illustration du triptyque technologie unifiant les performances en termes de rendement, de procédés et de stabilité des cellules photovoltaïques organiques.

Il est cependant peu probable d'arriver à une cellule parfaite où chacun de ces critères pourra être optimisés. Il est également illusoire de se focaliser sur un seul de ces facteurs pour accélérer les progrès dans ce domaine d'applications. En effet, même une percée scientifique dans l'un de ces critères ne devrait pas permettre automatiquement des solutions dans les deux autres (une découverte fortuite est naturellement possible mais très improbable). Par

conséquent, il sera toujours nécessaire de chercher un compromis pour déterminer la meilleure cellule et c'est tout l'enjeu de la recherche actuelle.

De manière générale, les objectifs de performances que les industriels ont établis prioritairement pour commercialiser les premières cellules photovoltaïques organiques sont d'atteindre des prototypes industriels avec :

- des rendements supérieurs à **10 %** ;
- une durée de vie de l'ordre de **25 ans** ;
- un coût de fabrication d'au moins **3 fois moins cher** que les procédés appliqués aux couches minces à base de silicium.

1.3.2. Le rendement

Dès l'origine, les cellules photovoltaïques organiques ont intensivement été étudiées dans le but d'accroître principalement leur rendement. Cependant, il a fallu attendre l'introduction des dispositifs à base de **polymère** de type hétérojonction en volume donneur/accepteur pour réaliser des progrès majeurs en termes de rendement [1-22]. Auparavant, les matériaux photoactifs des cellules étaient constitués de deux couches planes donneur/accepteur (donneur/accepteur planar bilayers), ce qui limitait la génération de charges dans le dispositif [1-23]. En formant des matériaux donneurs/accepteurs à réseaux interpénétrés en volume à base de polymères, les gains en termes de génération de charges ont pu être démultipliés, ce qui a permis de faire un bond dans les performances de rendement des cellules. Les meilleurs résultats enregistrés employant des mélanges conjugués polymère/fullerène atteignent aujourd'hui des efficacités (PCE) de 6 à 8 % [1-24]. Nous reviendrons sur la structure de ces matériaux dans le Chapitre 2 de ce mémoire.

Plus récemment, les cellules à base de **petites molécules** de type hétérojonction en volume donneur/accepteur ont montré d'excellents niveaux de rendements [1-25]. Ces résultats ont prouvé les progrès considérables qui ont été accomplis dans cette technologie, la rapprochant ainsi de celle à base de polymères, laquelle dominait jusqu'ici le domaine. Un record d'efficacité (PCE) de 6.7 % a été enregistré en 2012 par le groupe de A. J. Heeger (University of California, Santa Barbara) [1-26].

En élaborant des structures plus complexes de dispositifs photovoltaïques organiques comme les cellules dites « tandem », des résultats de rendement encore plus élevés ont été obtenus, allant même jusqu'à dépasser le seuil symbolique des 10 % [1-27]. Ces cellules tandem sont élaborées par empilement monolithique de deux cellules simples. Leur sensibilité s'étend donc sur une large plage de longueur d'onde, augmentant ainsi la quantité de photons absorbés [1-28].

La figure 1-9 présente la courbe de progression des performances d'efficacité des cellules photovoltaïques organiques obtenue depuis les premiers dispositifs dans les années 1986 (Kodak avec une technologie bicouche planaire) et début 2000 (University of Linz avec une technologie à hétérojonction) jusqu'aux derniers résultats annoncés par la société *Heliatek* en 2011 [1-29].

Les objectifs de rendement des cellules photovoltaïques organiques semblent donc aujourd'hui en très bonne voie de réalisation et ceci dans la période de temps prévisionnelle. De plus en plus de groupes industriels s'intéressent ainsi à cette technologie, comme le chimiste allemand *BASF* qui est à l'origine, en coopération avec la société *Heliatek* et l'Université de Dresde, des récents succès pour des cellules tandem à base de petites molécules [1-27].

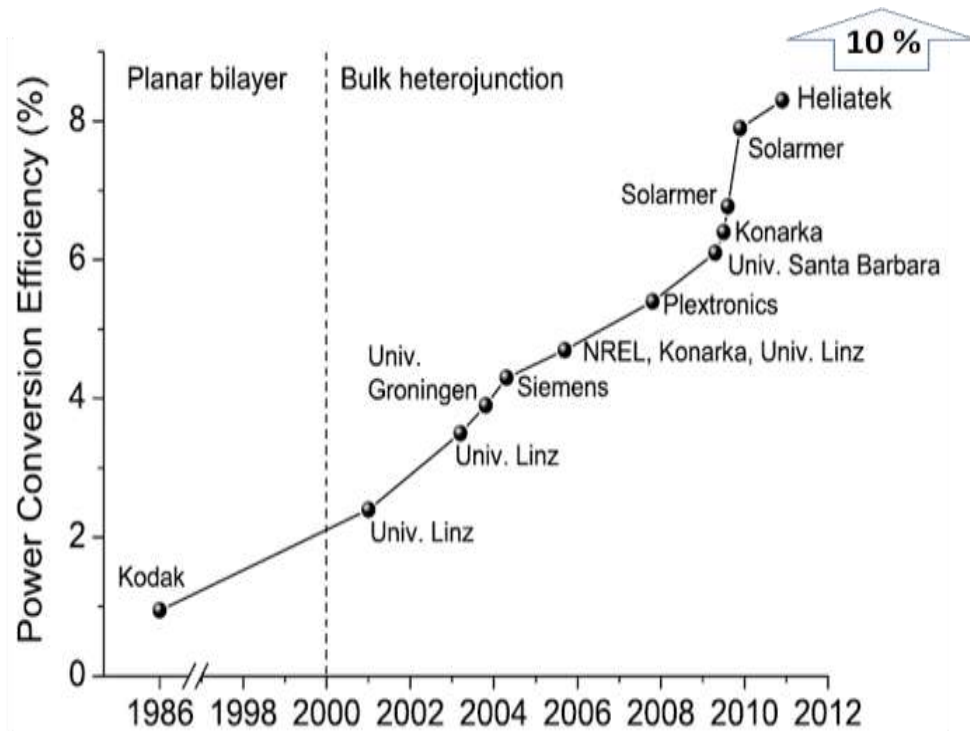


Fig. 1-9. Progression des performances d'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques organiques au cours des 25 dernières années.

1.3.3. La stabilité

Longtemps négligées, la dégradation et la stabilité sont aujourd'hui des critères essentiels à l'évaluation des cellules photovoltaïques organiques. En effet, face aux progrès en termes de rendement et à l'intérêt croissant des industriels, les critères de durée de vie sont devenus prioritaires dans toutes les études liées à ces dispositifs [1-30].

Les matières organiques sont par nature plus sensibles à la dégradation chimique causée par l'oxygène et l'eau que les matériaux inorganiques. Ces matériaux sont également vulnérables à la dégradation physique que sont la lumière UV, les températures élevées et les contraintes mécaniques. Un certain nombre d'études ont été menées et elles montrent que la question de la dégradation/stabilité est assez compliquée et certainement pas encore pleinement comprise, même si des améliorations notoires ont été accomplies récemment.

La plus grande partie des phénomènes de dégradation a été étudiée et analysée par le groupe de *F. C. Krebs* (Technical University of Denmark) qui fait référence dans le domaine. Nous inviterons le lecteur de ce manuscrit à se référer à ce travail scientifique très fourni [1-30]. Ainsi, trois des principaux thèmes de recherche dans le domaine de la dégradation et de la stabilité des cellules photovoltaïques organiques y sont abordés :

1) la dégradation chimique

Lors de cette étude, plusieurs cas de dégradation y sont décrits :

- la diffusion de l'oxygène (O_2) et de l'eau (H_2O) dans les dispositifs photovoltaïques organiques ;
- les effets photochimiques et de photo-oxydation de polymères ;
- la dégradation causée par la préparation du polymère ;

- la photo-oxydation se produisant entre les matériaux polymère et les interfaces de type oxyde inorganique ;
- la dégradation chimique des électrodes métalliques ;
- la dégradation chimique de l'électrode d'ITO (Indium Tin Oxide – Oxyde d'indium étain) (matériau pour électrode transparente utilisée en électronique organique) ;
- la dégradation de la couche d'interface à base de polymère conducteur de type PEDOT:PSS (matériau que l'on introduira dans les sections suivantes de ce chapitre) ;

2) la dégradation physique et mécanique

Lors de cette étude, plusieurs cas de dégradation y sont décrits :

- les effets thermiques sur le contrôle de la morphologie de la couche photoactive ;
- le rôle de la lumière UV dans la stabilité morphologique de la couche photoactive ;
- la dégradation causée par les contraintes mécaniques appliquées sur le dispositif organique dans le cas de l'utilisation d'un substrat flexible.

3) Les techniques d'encapsulation

La sensibilité à l'oxygène et à l'humidité des cellules photovoltaïques organiques impose de les protéger. En général, le verre est utilisé comme substrat transparent pour l'encapsulation de ces dispositifs, lequel est bien évidemment imperméable. Cette solution est bien sûr contraignante car rigide, ce qui ne s'adapte pas aux procédés de fabrication des cellules souples.

L'électrode métallique placée au sommet de la cellule pourrait être envisagée comme matériau d'encapsulation mais à cause de la porosité de ce dernier, laquelle entraîne le transport de gaz, cette solution n'est pas applicable.

L'utilisation de substrats flexibles tels que le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou le poly(éthylène naphthalate) (PEN) ne sont pas non plus envisagés comme solution d'encapsulation dans l'état actuel de ces matériaux. En effet, ces derniers augmentent les problèmes dus à leur transport rapide d'oxygène et d'eau.

1.3.4. Les procédés

Introduction

De nombreuses entreprises parmi les plus actives dans le domaine confirment que l'expertise et la maîtrise des **procédés** de production sont des éléments pour percer sur le marché de l'électronique imprimée [1-31], [1-32]. L'utilisation de matériaux organiques permet l'emploi de techniques de production à bas coût que l'on peut classer en deux grandes familles :

- les techniques de dépôt par évaporation sous vide et de « spin-coating » (dépôt par centrifugation) ;
- les techniques d'impression : flexographie, gravure, pad printing, offset printing, screen printing, jet d'encre pour impression et *roll-to-roll*.

Le tableau 1-1 et la figure 1-10 donnent respectivement une liste des caractéristiques et une illustration de ces différentes techniques.

Tab. 1-1. Comparaison entre les différentes techniques d'impression de matériaux organiques.

Techniques D'impression	Épaisseur de couche (μm)	Taille des caractères (μm)	Viscosité (mPas)	Débit ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Résolution latérale (μm)	Caractères/ Problèmes	Exemples d'application d'impression graphique
Letterpress	0.5–1.5	> 50	$50 \cdot 10^3$ - $150 \cdot 10^3$	1	< 200		Books
Flexography	0.8–2.5	80	50-500	10	< 200	Wide range of substrates, medium quality	Packaging; newspapers; labels
Gravure	0.8-8	75	50-200	60	> 10	Large run length; high quality	Magazines; plastic film and metal foils; bank notes
Pad	1-2	20	> 50	0.1	> 10	Nonplanar objects	Toys, CDs, pens
Offset	0.5-1.5	10-50	$40 \cdot 10^3$ - $100 \cdot 10^3$	5-30	> 10	High quality; need for ink additives	Newspapers; magazines; books
Screen	30-100	20-100	50 - $50 \cdot 10^3$	2-3	> 25	Wide range of inks; medium quality	Textiles; PCBs; CDs; large posters
Inkjet	< 0.5	20-50	1-30	0.01-0.5	5-20	Digital date; local registration	Desktop; variable data

Il y a également deux grandes tendances quant aux options techniques explorées pour la production d'électronique flexible : l'utilisation d'équipements, standards et technologies éprouvés venant notamment du secteur des semi-conducteurs ou de la production d'écrans plats, ou la recherche de solutions spécifiques permettant d'atteindre le ratio coût/performance optimal, nécessaire au décollage du marché.

Quelle que soit la technique de production utilisée, la principale contrainte réside dans le dépôt parfaitement uniforme de matériau d'une épaisseur d'environ 100 à 400 nm, et structuré avec des motifs de 10 à 1000 μm . Il est en effet primordial pour le bon fonctionnement des composants d'avoir une haute homogénéité de la conductivité du matériau sur toute sa surface. À cette fin, les techniques d'évaporation sous vide et de spin-coating sont régulièrement employées. Elles n'ont cependant qu'un faible rendement (75% de la solution de polymère est perdue) entraînant un coût élevé, et ne sont pas adaptées à une production continue. Pour cette raison, les méthodes de dépôt à la demande dérivées des technologies de l'impression sont privilégiées. Il s'agit en particulier des technologies jet d'encre ainsi que des procédés habituellement utilisés dans l'imprimerie.

Ces différentes techniques de production ont encore besoin d'être adaptées aux contraintes et spécificités propres aux matériaux et aux encres utilisées dans l'électronique organique. L'objectif à atteindre en termes de vitesse de production est comparable avec ce que l'on connaît dans l'imprimerie, soit une cadence de plusieurs dizaines de mètres par minute. En fonction des différentes étapes de production nécessaires (préparation des substrats, dépôt de couches

actives, impression, encapsulation, etc.) et des avantages et inconvénients qu'elles présentent, ces différentes techniques sont actuellement toutes testées, sans que l'on puisse réellement considérer à l'heure actuelle que l'une d'entre elles plus qu'une autre soit la solution pour l'électronique organique.

Quoiqu'il en soit, même si l'on parle couramment « d'électronique imprimée », la plupart des dispositifs relevant de l'électronique organique (notamment les OLEDs) sont à l'heure actuelle produits grâce à des techniques qui ne sont pas des techniques d'impression. Les entreprises se concentrent avant tout sur le produit fini, sur son coût et sur ses performances, avant de se préoccuper de la technique de production employée. IDTechEx estime qu'en 2007, le tiers des applications de l'électronique organique/grande surface sont en partie ou entièrement imprimées ; ce chiffre pourrait atteindre 90% en 2017. Quelle que soit la part que prendront les technologies d'impression à l'avenir, il ne fait aucun doute qu'elles joueront un rôle majeur sur ce marché émergent.

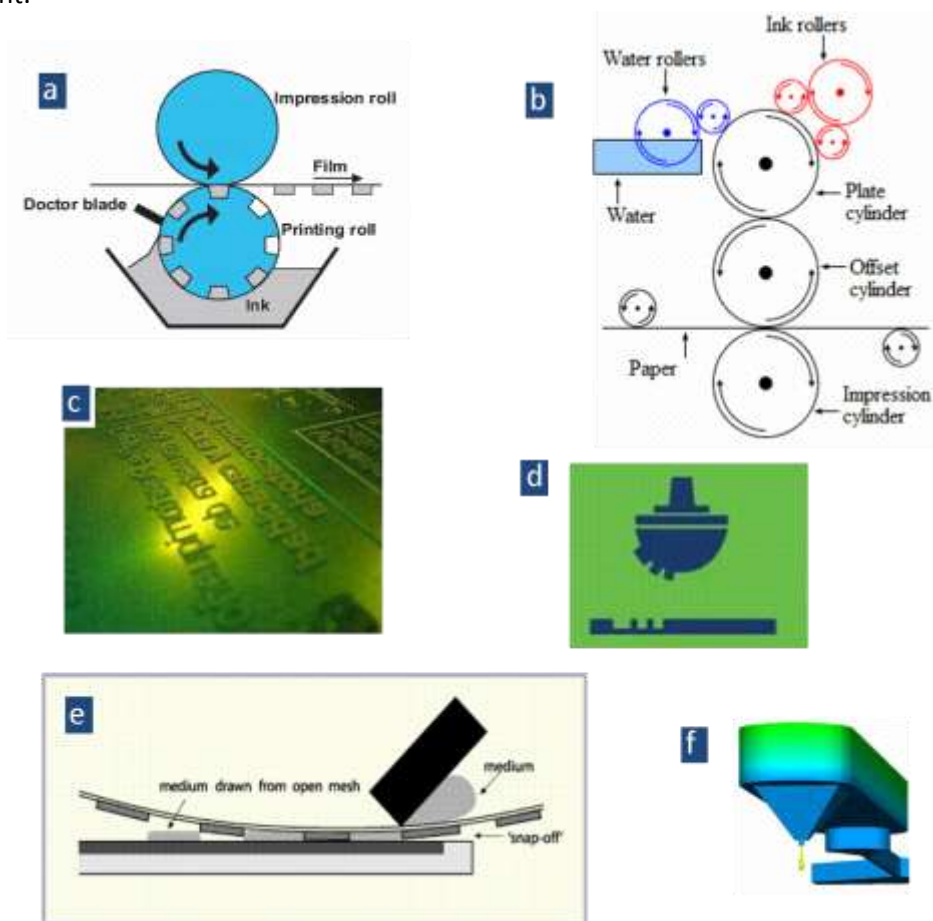


Fig. 1-10. Schématisation des différentes techniques d'impression à partir de matériaux organiques : (a) gravure, (b) offset, (c) flexographie, (d) pad printing, (e) screen printing, (f) inkjet printing.

Quels procédés d'impression pour l'électronique imprimée ?

Parmi les différentes techniques d'impression expérimentées aujourd'hui pour l'électronique organique (offset, jet d'encre, héliogravure, lithographie, etc.) il n'existe pas de procédé standard unique. La solution apparaît souvent dans une combinaison de plusieurs procédés. En effet, chaque procédé d'impression présente des avantages et des inconvénients en fonction des applications électroniques à réaliser. L'épaisseur du film d'encre, le type de support, la résolution, la pression, la vitesse de production sont autant d'éléments à paramétrer.

La technique "roll to roll" est un processus de fabrication de masse et à bas coût, qui reprend la technique utilisée par les rotatives d'imprimantes servant à imprimer les journaux en utilisant un ensemble de rouleaux et cylindres pour transférer l'encre. Le grand avantage de ces différents procédés est la forte productivité qu'ils peuvent engendrer. Il existe essentiellement trois différentes techniques selon la forme imprimante. L'utilisation de techniques d'impression « roll to roll » pour fabriquer des composants électroniques sur supports souples est un enjeu économique mondial. Les compétences requises sont nombreuses, il faut à la fois maîtriser les procédés d'impression ainsi que tous les paramètres liés au dépôt tels que l'adhésion et l'étalement des encres sur les supports. Il en résulte une maîtrise de la formulation des encres adaptées à chaque technologie.

2. Les fondamentaux du photovoltaïque organique

2.1. Principes de fonctionnement

2.1.1. Préambule

Les mécanismes inhérents aux opérations d'une cellule photovoltaïque organique (ou à base de polymères ou de petites molécules) présentent de nombreuses similarités avec les cellules à base de matériaux inorganiques. Les principales distinctions entre ces deux technologies dépendent des propriétés entre les différents matériaux employés [1-33]. On distinguera quatre caractéristiques inhérentes à ces différences :

- 1) Similitude avec les semi-conducteurs inorganiques : Alors que les semi-conducteurs inorganiques présentent une structure de bande, les semi-conducteurs organiques possèdent des niveaux d'énergie distincts (orbitales moléculaires) – Néanmoins, le terme « bandgap » ou « gap » qui correspond à l'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction dans le cas des semi-conducteurs inorganiques et qui est souvent abusivement employé dans le cas des semi-conducteurs organiques ;
- 2) Quand une paire électron-trou ou exciton est générée dans un semi-conducteur inorganique, sa dissociation immédiate est observée – dans les semi-conducteurs organiques, les excitons sont intrinsèquement liés (énergie de liaison autour de 0.3 – 0.5 eV) et leur dissociation doit être obtenue de manière à éviter une recombinaison radiative ;
- 3) Comparée aux semi-conducteurs inorganiques, la mobilité des charges est très petite dans les semi-conducteurs organiques (typiquement 10^{-6} à 10^{-3} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre une mobilité > 1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- 4) Les coefficients d'absorption de la lumière dans les matériaux organiques sont nettement plus élevés que ceux observés pour les matériaux inorganiques.

D'après la théorie, les propriétés électroniques d'un semi-conducteur organique sont essentiellement liées à l'existence d'électrons π , dont les orbitales sont fortement délocalisées le long de la molécule. Le fort couplage intramoléculaire (entre monomères d'un polymère par exemple) et/ou intermoléculaire (entre orbitales π de molécules voisines) engendre l'apparition des bandes d'énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [1-34]. Ces bandes jouent un rôle équivalent aux bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur inorganique.

On reprendra ces définitions dans la section sur les mécanismes de conversion photovoltaïque organique.

2.1.2. Architecture type

L'architecture type d'un dispositif photovoltaïque organique a été établie par *Tang* en 1986 [1-35]. Elle se présente sous la forme d'une jonction-simple typique d'une structure conventionnelle de cellule photovoltaïque organique, comme l'illustre la figure 1-11. Le cœur de la cellule est la couche photoactive, laquelle est généralement composée d'un matériau **donneur d'électron (D)** de type-p et d'un matériau **accepteur d'électron (A)** de type-n.

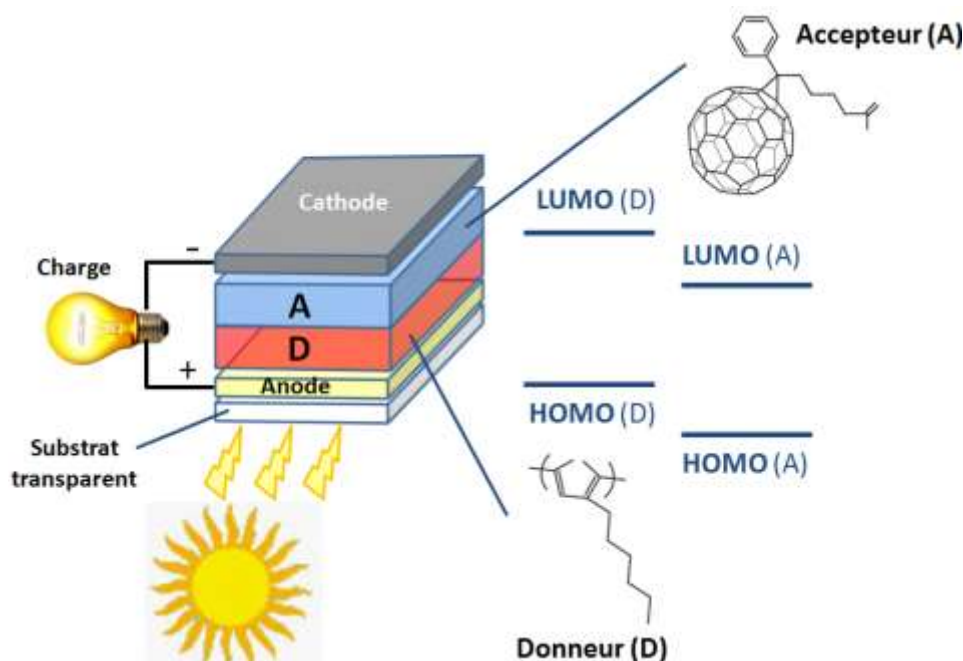


Fig. 1-11. Structure d'une cellule photovoltaïque organique type conventionnelle et des niveaux d'énergie associés à la couche photoactive D/A.

Les deux éléments D et A sont des matériaux organiques π -conjugués. Les molécules D présentent un potentiel d'ionisation faible (et par conséquent **un niveau d'énergie HOMO plus élevé**), alors que celles A possèdent une forte affinité avec les électrons (et par conséquent un **niveau d'énergie HOMO plus faible**), comme le montre les niveaux d'énergie LUMO et HOMO de la figure 1-11. La couche active, typiquement autour de 100 à 200 nm d'épaisseur, est intercalée entre les deux électrodes pour la collecte électrique des charges : **anode** (collecte des trous – charges positives) et **cathode** (collecte des électrons – charges négatives).

Au moins, l'une des deux électrodes est transparente, généralement l'anode qui est composée, dans la plupart des dispositifs pour l'électronique organique, d'ITO (Indium-Tin-Oxide). A noter que les deux électrodes diffèrent également par leur travail d'extraction électronique : la cathode ayant le travail d'extraction le plus faible et l'anode le plus fort [1-34].

Nous verrons par la suite que des couches d'interface sont souvent intégrées entre les électrodes et la couche organique pour améliorer les performances de cellules mais cet aspect sera introduit dans le Chapitre 2.

2.1.2. Séquences de conversion photovoltaïque

Sur la base d'une structure à deux couches organiques d'absorption D/A, comme présentée dans la figure 1-12, les principes de conversion d'une cellule photovoltaïque organique peuvent

s'énoncer simplement en quatre séquences, comme le décrit la figure 1-12a [1-36]. L'interprétation physique des étapes de conversion de la cellule photovoltaïque organique pourra se faire à l'aide des diagrammes de niveau d'énergie présentés sur la figure 1-12b.

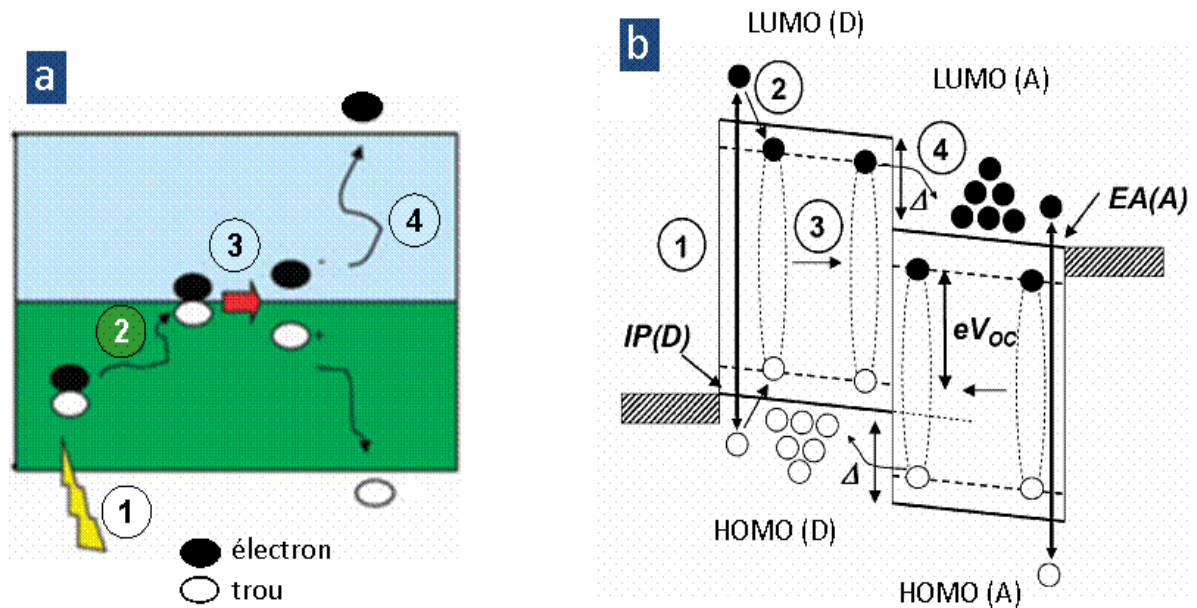


Fig. 1-12. Principes de conversion des cellules photovoltaïques organiques sous illumination. (a) Illustration des séquences de conversion. (b) Etude du diagramme des niveaux d'énergie de l'hétérojonction organique pendant les phases de conversion.

Les notations $IP(D)$ et $EA(A)$ expriment le potentiel d'ionisation (niveau d'énergie HOMO) de la couche moléculaire donneuse d'électrons (D) et l'affinité électronique (niveau d'énergie LUMO) de la couche moléculaire accepteuse d'électrons (A)

- (1) La première séquence correspond à l'absorption, des deux côtés de l'hétérojonction, d'un photon dont l'énergie moyenne sera supérieure à celle du gap de la bande optique. Ceci va exciter un électron en le faisant passer du niveau HOMO au niveau LUMO dans la couche moléculaire où il se trouve, en créant, par thermalisation, une paire électron-trou ou **exciton** va être ensuite créée.
- (2) Les excitons vont diffuser dans l'hétérojonction pour atteindre l'**interface D/A** de la jonction où ils pourront être dissociés. En effet, due à la faible constante diélectrique des matériaux organiques, une forte attraction coulombienne se produit entre les électrons et les trous, et les excitons ne sont pas capables de se dissocier spontanément en charges libres dans le matériau.
- (3) La dissociation des excitons (électrons/trous) en charges libres va se produire par transfert de charge à l'interface D/A. La dissociation par transfert de charges peut être réalisée si le potentiel d'ionisation ($IP(D)$) du donneur est moins élevé que le potentiel d'ionisation ($IP(A)$) de l'accepteur et que l'affinité électronique du donneur est moins élevée que celle de l'accepteur.
- (4) Après dissociation en charges libres, les électrons (respectivement les trous) sont transportés à travers le matériau **A (matériau D pour les trous) vers la cathode** (respectivement l'anode pour les trous) sous l'influence d'un champ électrique interne pour générer le photovoltage et le photocourant de la cellule organique.

Deux mécanismes de perte peuvent se produire lors des séquences de conversion :

- Le premier, appelé recombinaison géminée est la recombinaison entre charges issues du même exciton, c'est à dire la recombinaison quasi instantanée des charges géminées dite de type monomoléculaire est la conséquence de la recombinaison des paires électron/trou après dissociation à l'interface D/A, avec le transfert de l'électron du niveau LUMO au niveau HOMO. Ainsi, pour des matériaux organiques solubles, comme les polymères, la longueur de diffusion des excitons est relativement petite et de l'ordre de 10 à 20 nm. Par conséquent, si un exciton ne rencontre pas d'interface D/A de l'hétérojonction durant son temps de diffusion < 10 à 20 nm, il va se recombiner.
- Le second mécanisme de perte, appelé recombinaison non géminée, On distinguera deux cas :
 - La recombinaison des charges bimoléculaire à l'interface entre les phases de type n et de type p.
 - La recombinaison par pièges des charges lorsque les charges se recombinent sur des pièges ou défauts structuraux entre charges non géminées. On trouve une autre sorte de recombinaison par pièges des charges lorsque les charges se recombinent sur des pièges ou défauts structuraux entre charges non géminées

2.1.3. Le rayonnement solaire

Cette synthèse s'inspire en partie de l'approche introductive des principes de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques rédigée par *R. de Bettignies* dans son mémoire de doctorat [1-37] (*de Bettignies, 2003*).

Le soleil, bien que distant de plus de 150 millions de kilomètres de nous, demeure notre plus grande source d'énergie même si elle est intermittente. Cette source d'énergie est propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable. Sur Terre, la principale source de lumière est le soleil. La lumière est une onde électromagnétique qui peut se propager dans le vide sans support matériel avec une célérité $c = 3 \cdot 10^8$ m/s. Les ondes lumineuses comprennent les radiations visibles, ultraviolettes et infrarouges, ce qui correspond globalement au spectre solaire, comme le montre la figure 1-13.

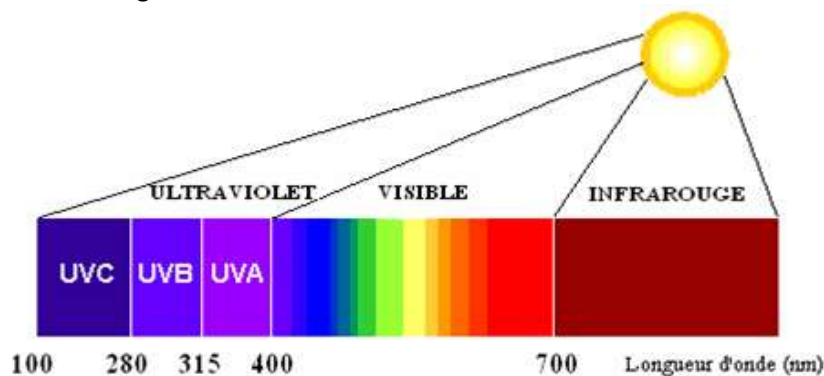


Fig. 1-13. Représentation du spectre solaire [1-37].

En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre. Ainsi la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultra-violet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le rayonnement solaire au sol dépend donc de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est donc pas homogène sur toute la surface de la Terre. Pour tenir compte de ces différences,

on introduit un coefficient χ appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AMx) dont l'expression est (1-1) :

$$\chi \approx \frac{1}{\sin \theta} \quad (1-1)$$

θ : angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la Terre, comme le montre la figure 1-14.

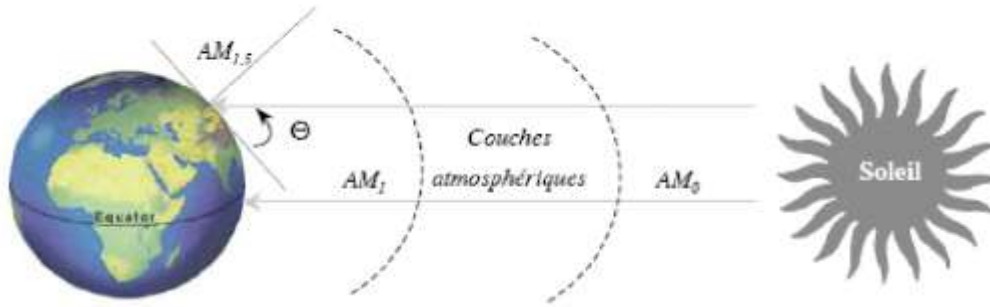


Fig. 1-14. Constante d'illumination [1-37].

La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, et AM1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme AM1.5 désigne la masse d'air rencontrée par la lumière arrivant obliquement (48.2°) sur la surface de la Terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande. Le standard AM1.5 est utilisé pour caractériser une cellule solaire.

Au cours des dix dernières années les spectres rattachés à ce standard ont été homologués par l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO 9845- 1: 1992) et la Société Américaine de Test et Matériaux (ASTM E892-87: 1992). Ces spectres sont présentés sur la figure 1-15.

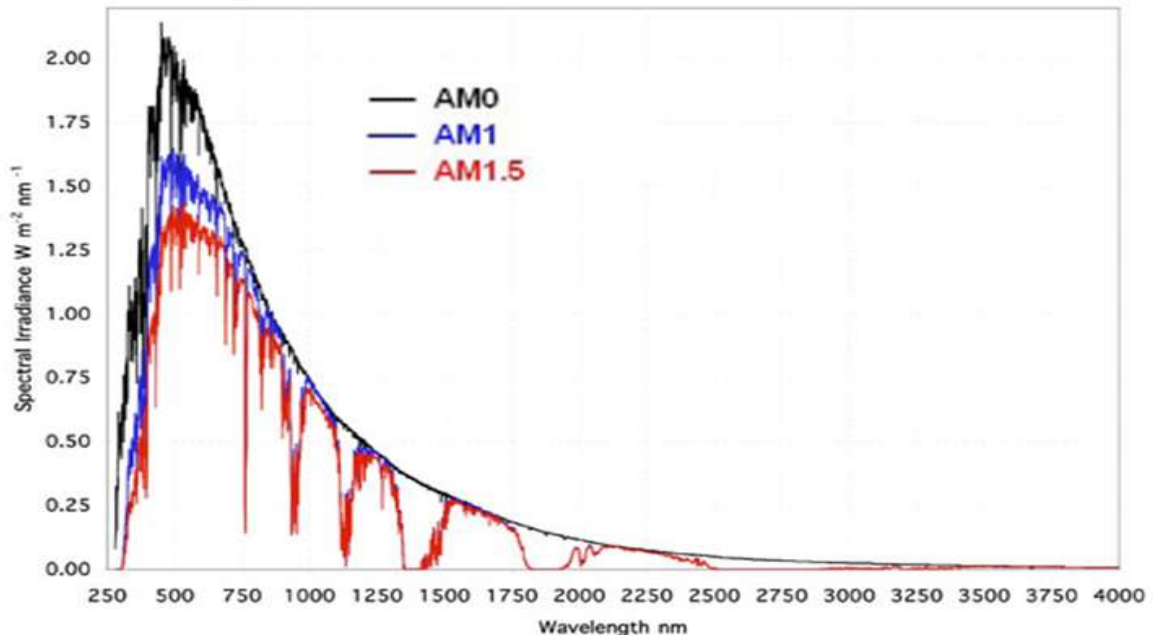


Fig. 1-15. Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM0, AM1 et AM1.5) [1-37].

2.1.4. Les grandeurs caractéristiques

2.1.4.1. Rendement 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 photovoltaïque, comme le montre le schéma de la figure 1-16 dans le cas d'une hétérojonction D/A de cellule photovoltaïque organique.

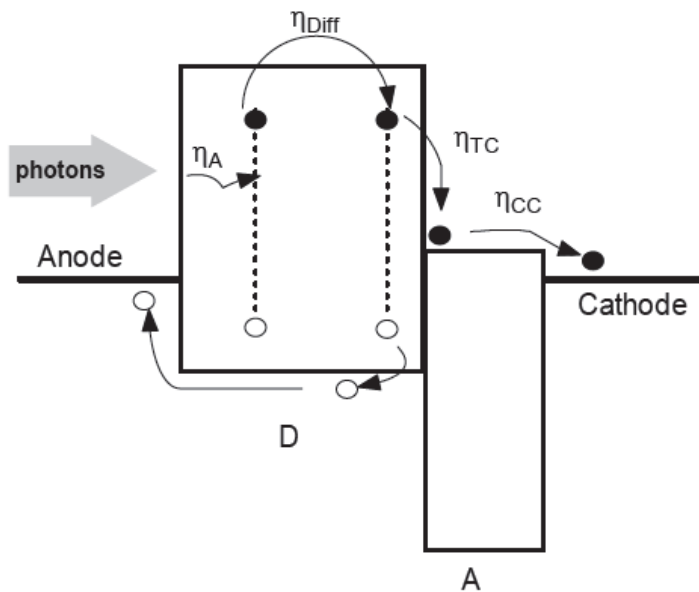


Fig. 1-16. Schéma du processus de conversion énergétique d'une hétérojonction D/A de cellule photovoltaïque organique [1-37].

On pourra ainsi écrire l'expression de EQE en fonction des grandeurs de la chaîne de conversion énergétique, comme suit (1-2):

$$EQE = \eta_A \times IQE = \eta_A \times \eta_{Diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{CC} \quad (1-2)$$

où η_A : efficacité d'absorption ; η_{Diff} : efficacité de diffusion ;
 η_{TC} : efficacité de transfert de charges ; η_{CC} : efficacité de collecte des charges

Pour plus de détails sur ces étapes de transfert énergétique et des grandeurs qui s'y rapportent, se reporter au mémoire de thèse de *de Beittignies* [1-37].

2.1.4.2. 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) [1-38]. Nous allons décrire ici par cette méthode une diode photovoltaïque inorganique ou organique dans l'obscurité et sous illumination.

Dans l'obscurité, une cellule solaire suit le comportement d'une diode classique. Selon si la tension appliquée est supérieure ou inférieure à une tension seuil, la diode est respectivement passante ou bloquante. Le courant I_d dans la diode suit une équation de type Shockley (1-3) :

$$I_d = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right) \quad (1-3)$$

avec I_s le courant de saturation sous polarisation inverse, $V = V_{appliquée} - V_{bi}$ (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 1-17 présentent les circuits électriques équivalents d'une cellule solaire photovoltaïque idéale sous éclairage. 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 éclairage le courant I du circuit extérieur comme étant la somme de I_d et de I_{ph} (1-4) :

$$I = I_s \left(\exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right) - I_{ph} \quad (1-4)$$

4)

Pour passer aux cas des diodes réelles, 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, comme le montre la figure 1-18. A partir de ce modèle, on pourra établir les relations courant et tension suivantes (1-5) et (1-6) :

$$I + I_{ph} = I_d + I_{sh} \quad (1-5)$$

$$V = I \cdot R_s + I_{sh} \cdot R_{sh} \quad (1-6)$$

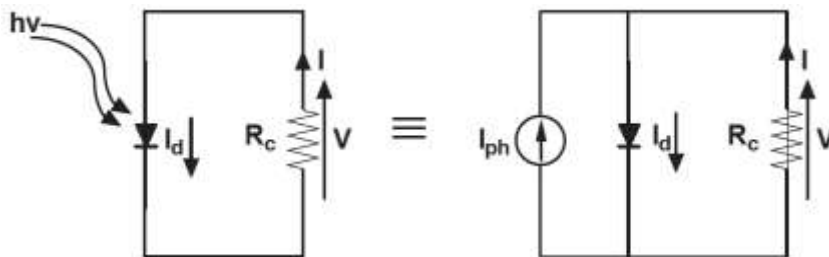


Fig. 1-17. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique **idéale** sous éclairage.

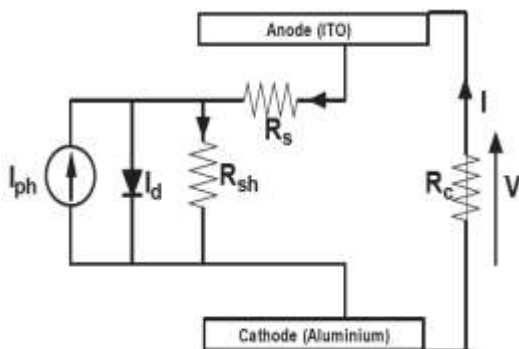


Fig. 1-18. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque organique **réelle** sous éclairage.

L'équation déterminant le courant est alors pour une diode réelle (1-7) :

$$I \cdot \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}}\right) - \frac{V}{R_{sh}} + I_{ph} = I_s \left(\exp\left(\frac{e(V - I \cdot R_s)}{nKT}\right) - 1\right) \quad (1-7)$$

La **résistance série (R_s)** (idéalement $< 50 \Omega$) dépend de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur/métal. C'est l'inverse de la pente de la caractéristique pour une tension V supérieure à V_{oc} , comme le montre la figure 1-19.

La **résistance shunt (R_{sh})** (idéalement $> M\Omega$) 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 ($V = 0 \text{ V}$) (voir figure 1-19).

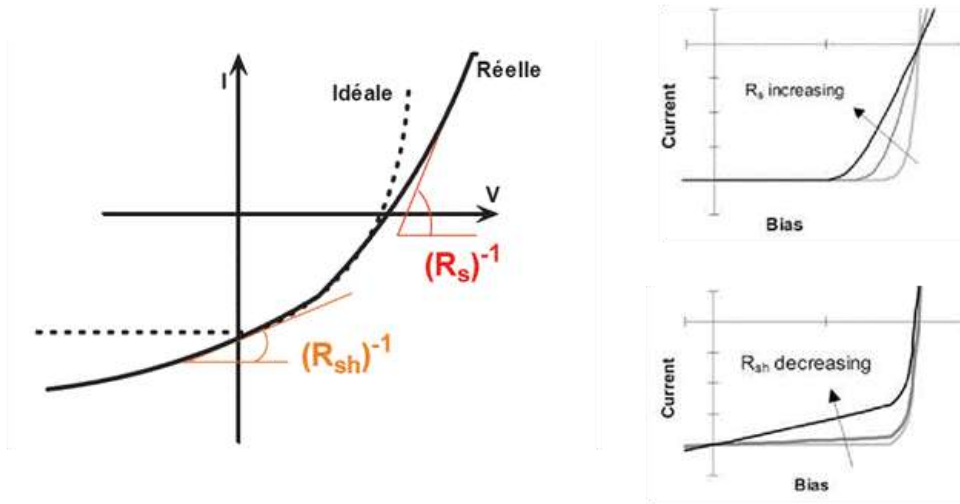


Fig. 1-19. Influence théorique de la résistance série (R_s) et parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque organique.

2.1.4.3. Paramètres photovoltaïques de la caractéristique J-V

La figure 1-20 représente la caractéristique densité de courant-tension J - V mesurée dans le noir et sous illumination typique d'une cellule photovoltaïque organique.

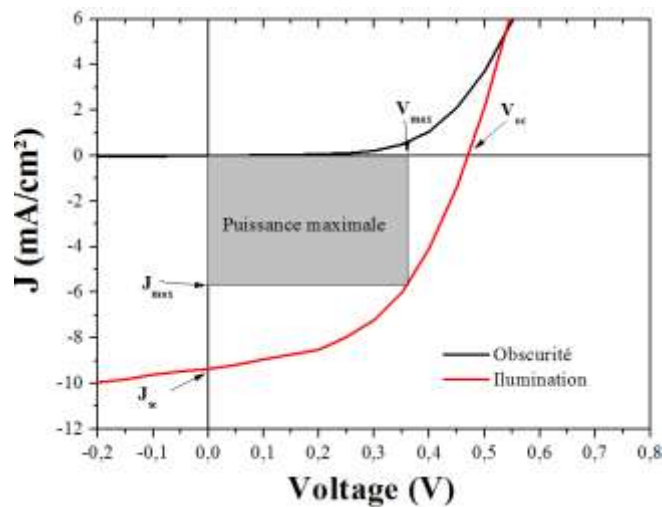


Fig. 1-20. Représentation des caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$: (a) mesures sous illumination (e.g. AM1,5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$) et (b) mesures sous obscurité.

Le tracé de ces courbes permet de dresser les paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont :

- **La densité de courant de court-circuit (J_{cc} ou J_{sc}).** Il s'agit de la densité de courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est la plus grande densité de courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue.
- **La tension de circuit ouvert (V_{co} ou V_{oc}).** Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, le V_{oc} est fonction du niveau HOMO du matériau donneur d'électron et du niveau LUMO du matériau accepteur d'électron. Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode affectent également cette valeur.
- **Le facteur de forme FF** - Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique densité de courant-tension. Il est défini par la relation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1-8)$$

où J_{max} et V_{max} représentent le couple densité de courant-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale (P_{max}). Le facteur de forme FF théorique est compris entre 0.25 et 1.

Le facteur de forme FF peut aussi donner des informations sur la **qualité des interfaces** matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en-dessous de 25 %, cela traduit généralement la présence d'un **contact non-ohmique** ou d'une **couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode**.

- **Rendement de conversion en puissance PCE** (power conversion efficiency) ou η est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule P_{max} et l'énergie lumineuse incidente P_{in} :

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (1-9)$$

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

2.2. Matériaux pour le photovoltaïque organique

2.2.1. Nanostructuration des couches actives

L'un des facteurs qui affecte fortement les performances des cellules photovoltaïques organiques est la structuration de la couche active. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, le temps de vie des excitons est court et correspond à une longueur de diffusion (L_d) dans le matériau de l'hétérojonction de l'ordre de 10 à 20 nm. Cela signifie que les excitons doivent atteindre l'interface D/A, où se produit la séparation des charges, avant d'atteindre leur limite de diffusion et de permettre le transfert de charges avant de subir une recombinaison

radiative ou non-radiative. De plus, une fois l'exciton formé et dissocié, le trou et l'électron doivent être portés jusqu'à leur électrode respective dans le temps de vie qui leur est imparti et éviter les risques de recombinaison.

Le premier moyen de réduire ces contraintes est d'augmenter le plus possible la zone effective des interfaces D/A. Pour cela, les éléments D et A doivent être organisés pour former des nano-domaines avec des dimensions compatibles aux longueurs de diffusion des excitons (L_d). L'idéal sera de créer une hétérojonction sous forme de deux réseaux D et A interpénétrés dont la taille et la forme des domaines serait telle que la plupart des photons soient absorbés à une distance inférieure à L_d de l'interface [1-34]. De plus, il faut que les charges générées par la dissociation des excitons puissent atteindre les électrodes en suivant une orientation optimale, soit préférentiellement perpendiculaire au substrat. La nanostructuration sous forme de peignes interpénétrés des deux éléments D et A semble donc la forme idéale de l'hétérojonction de la couche active des cellules photovoltaïques organiques. La figure 1-21 compare les nanostructures 1-21a bicouches classiques et 1-21b interpénétrées.

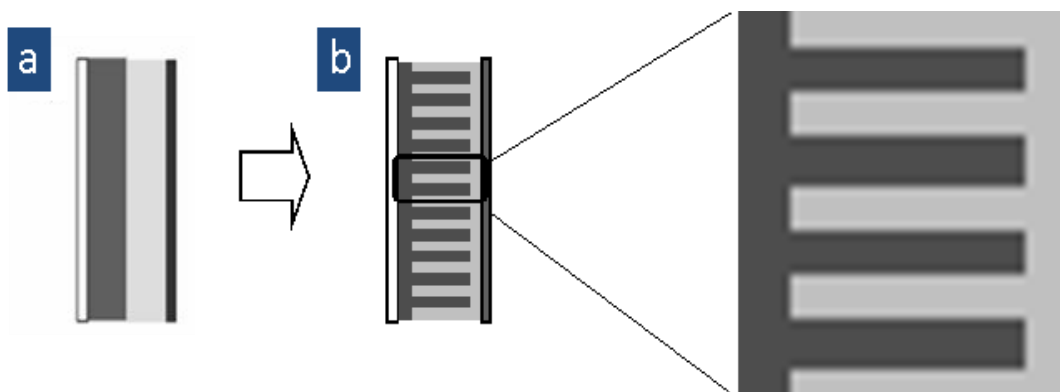


Fig. 1-21. Nanostructuration des hétérojonctions de la couche active : (a) Hétérojonction bicouche ; (b) Hétérojonction sous forme de peignes interpénétrés.

* Légende de couleur : donneur en gris foncé, accepteur en gris clair ; anode en blanc ; cathode en noir.

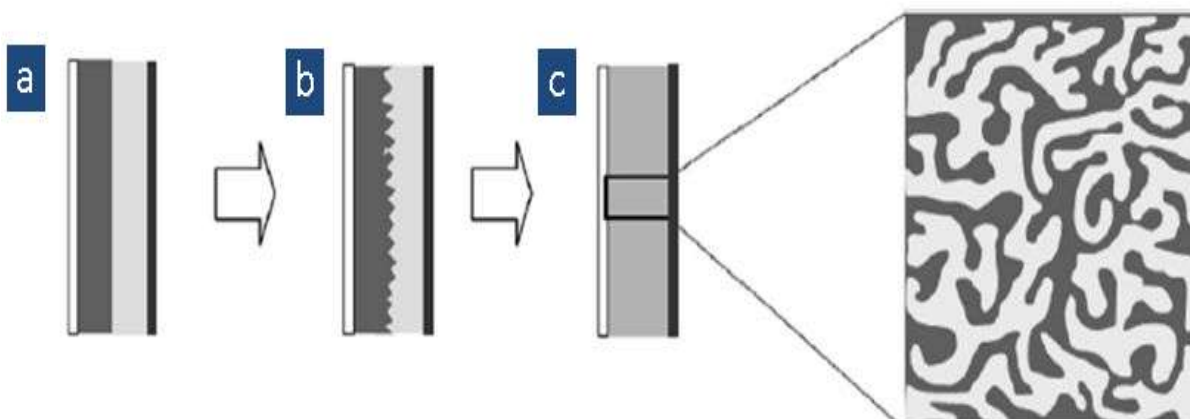


Fig. 1-22. Nanostructuration des hétérojonctions de la couche active ; (a) Hétérojonction bicouche ; (b) Hétérojonction bicouche diffusée ; (c) Hétérojonction en volume désordonnée [1-33].

* Légende de couleur : donneur en gris foncé, accepteur en gris clair ; anode en blanc ; cathode en noir.

Cependant, pour obtenir la morphologie idéale des éléments D et A, nous devons avoir recours aux moyens propres de la nanotechnologie ce qui peut être très complexe et coûteux à mettre en œuvre. Les recherches s'orientent donc depuis quelques années sur l'auto-organisation de matériaux actifs pour dessiner les nanostructures désirées. Ce point entraîne de nouvelles contraintes comme l'aspect critique des morphologies créées permettant l'accès des charges

dissociées jusqu'aux électrodes de contact. On doit prendre en compte les trois dimensions de ces morphologies auto-organisées (et donc peu régulières). Ces considérations suggèrent que l'épaisseur de la couche active doit être faible. Pourtant, pour absorber le plus de photons possibles, il est préférable de choisir des épaisseurs élevées. C'est un des compromis de ce matériau.

Ces dernières années, la structure des couches actives a évolué en prenant en compte l'ensemble des paramètres évoqués dans ce qui précède et pris le chemin d'un compromis entre morphologie optimisée, moyen de fabrication et coût de développement. Ainsi, depuis la structure bicouche D/A dont l'épaisseur de film était d'environ 100 nm (voir figure 1-22a), plusieurs solutions structurelles sont apparues dans la littérature.

Nous en présenterons les deux structures les plus développées dans l'état de l'art [1-33] :

- **l'hétéronjonction à bicouche diffusée** (diffused bilayer heterojunction) développée par le groupe de recherche du *Pr. Tsutsui* [1-39] et présentée en figure 1-22b ;
- **l'hétérojonction en volume désordonnée** (disordered bulk heterojunction - BHJ) : Dans une hétérojonction en volume, les éléments donneur et accepteur sont intimement mélangés pour former un réseau de phases interpénétrées à l'échelle nanométrique [1-40], comme le montre la figure 2-22c.

2.2.2. Matériaux actifs

2.2.2.1. Polymères et petites molécules

Deux groupes de matériaux cohabitent sous la dénomination d'électronique organique, ceux à base de polymères et ceux à base de petites molécules [1-41]. Ils sont identiques au niveau du fonctionnement physique mais diffèrent par les procédés de fabrication mis en œuvre et par les caractéristiques obtenues. Les composants en petites molécules, fabriqués par évaporation sous vide, technique classique en microélectronique, sont à un stade commercial sous forme d'écrans OLEDs dont l'utilisation devrait se généraliser dans les dispositifs mobiles.

Plusieurs améliorations techniques restent à apporter au niveau de l'efficacité, de la tension de fonctionnement et de la durée de vie pour que la technologie s'impose dans le domaine des écrans plats couleurs haute résolution et haute efficacité. Le problème de réplique des pixels sur de grandes surfaces donne lieu à de nombreuses recherches. La technique d'évaporation sous vide utilisée pour la fabrication présente l'avantage de donner des films minces relativement ordonnés, ce qui permet de réaliser des transistors organiques OTFTs (Organic Thin Film Transistor) fabriqués par *IBM* et *Bell Labs*. Ces composants sont envisagés pour plusieurs applications à faible coût, en particulier comme électronique de contrôle en face arrière des écrans OLEDs.

Les polymères sont constitués de molécules dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (monomères) et sont mis en œuvre par des techniques très peu coûteuses, comme la sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenue soit faiblement organisée ce qui affecte la mobilité, les composants polymères motivent un fort regain d'intérêt en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées.

2.2.2.2. Matériaux appliqués aujourd'hui

Les polymères

Si les sept à huit dernières années ont vu une progression rapide des performances des cellules photovoltaïques organiques, c'est en grande partie grâce au contrôle possible de la

nano-morphologie des couches actives de ces dispositifs. Ainsi, jusqu'en 2002, les dérivées du poly(phenylenevinylene) (PPV) ont été les principaux matériaux utilisés comme composants absorbants et donneurs d'électrons. En dépit des propriétés très prometteuses du P3HT pour le transport des charges et de leur excellente caractéristique d'absorption, les dérivées du PPV sont préférées pour leurs propriétés de formation de film par rapport aux dérivés du polythiophène (P3HT).

Polymère conducteur et matériau photoactif très connu, le P3HT - Poly(3-alkylthiophenes) s'est imposé comme le composant donneurs d'électrons le plus utilisés dans le photovoltaïque organique [1-42]. Il permet des rendements énergétiques des cellules photovoltaïques organiques de l'ordre de 4.4 % [1-43]. Cependant, le rendement le plus élevé certifié dans la littérature a été obtenu récemment *Mitsubishi Chemical* avec 11 % et 6 % à partir du polymère PCDTBT (associé avec un accepteur PC₇₀BM – voir ci-après), qui est un matériau donneur d'électrons de plus en plus employé dans le domaine du photovoltaïque organique [1-44]. Les structures chimiques des polymères P3HT et PCDTBT sont respectivement représentées sur les figures 1-23a et 1-23b.

Les fullerènes

Dans la littérature, les meilleurs rendements des cellules photovoltaïques organiques ont été obtenus à partir de solutions à base de fullerène comme accepteur d'électrons [1-45]. Plus particulièrement, on mettra en avant les molécules PCBM - [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester et PC₇₀BM - [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester, dont les structures sont illustrées sur la figure 1-23c et 1-23d. Les fullerènes ont des caractéristiques véritablement uniques avec une très forte affinité avec les électrons et une importante capacité de mobilité de ces derniers. Ces matériaux sont de très bons accepteurs d'électrons lorsqu'ils sont exploités dans les cellules photovoltaïques organiques.

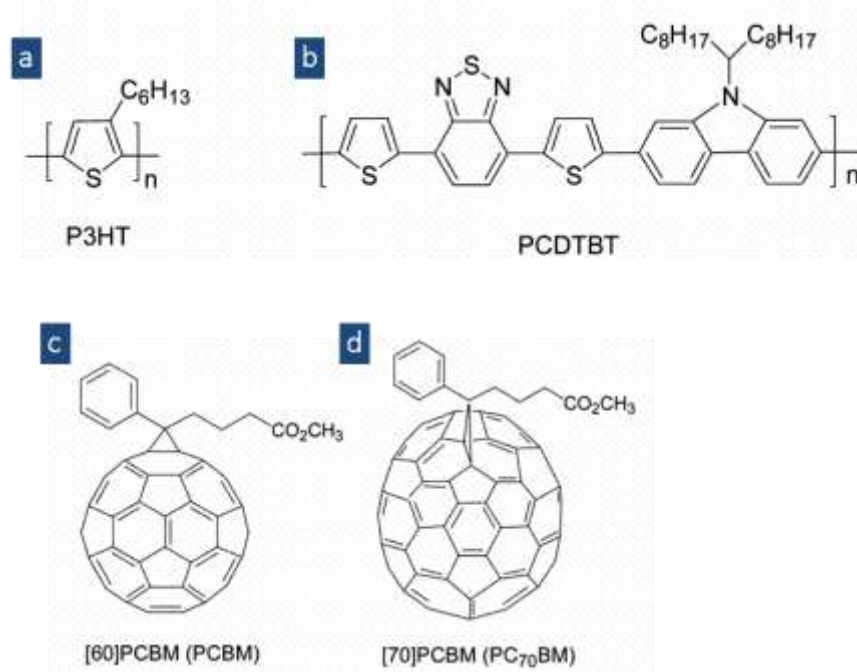


Fig. 1-23. Récents éléments de la couche active d'une cellule photovoltaïque organique - polymères : (a) P3HT ; (b) PCDTBT – fullerènes : (c) PC₆₀BM ; (d) PC₇₀BM

La figure 1-24 compare les niveaux des orbitales de la LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques en les comparant avec les électrodes communément appliquées pour l'anode (ITO) et la cathode (Al) [1-46]. La valeur

de la bande interdite du P3HT est de 1.7 eV soit l'une des valeurs les plus faibles des polymères conjugués.

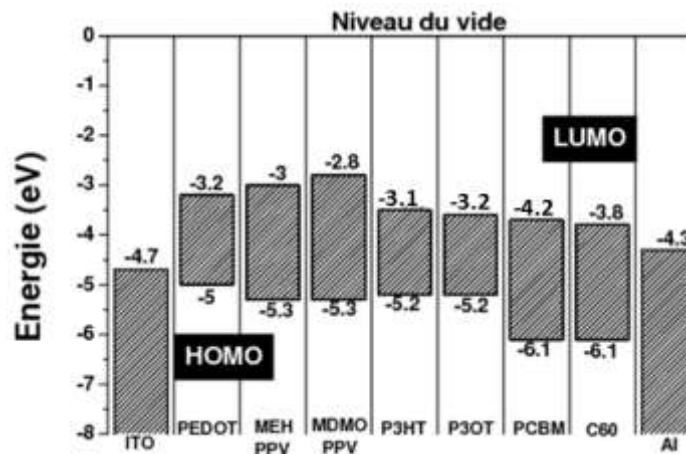


Fig. 1-24. Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [1-46].

2.3. Structures des cellules photovoltaïques organiques

2.3.1. Structures conventionnelle et inverse

La structure proposée à l'origine par *Tang* est une **structure bicouche** pour les cellules photovoltaïques organiques a longtemps été la référence dans le domaine [1-35]. Cette structure, appelée **structure conventionnelle**, reste aujourd'hui incontournable. Cependant, depuis quelques années, en vue d'une amélioration dans la stabilité des dispositifs, une nouvelle structure, dite **structure inverse**, tend à s'imposer dans le domaine du photovoltaïque organique [1-47]. Nous définirons ces deux structures dans ce qui suit :

- Dans la **structure conventionnelle**, les cellules photovoltaïques organiques sont illuminées à travers l'électrode anodique, laquelle collecte et extrait les charges positives (+) comme le montre la figure 1-25a. Dans la plupart des cas, l'anode est composée par un oxyde transparent conducteur (transparent conductive oxide – TCO) déposé sur un substrat transparent. L'ITO est encore le matériau le plus utilisé pour cette fonction. L'électrode cathodique, qui se trouve à l'opposé de la structure, est souvent réalisée à partir un métal opaque, tel que l'aluminium (Al) dont le travail d'extraction est relativement faible. On appellera, dans la suite de ce mémoire, ces structures : **cellules photovoltaïques organiques conventionnelles**.
- La **structure inverse** des cellules photovoltaïques organiques est apparue ces dernières années. Dans cette structure, les cellules sont illuminées par la cathode, qui est un substrat/électrode transparent, d'où sont collectées et extraites les charges négatives (-) comme le montre la figure 1-25b. L'ITO reste également le principal matériau utilisé pour la cathode dans la structure inverse. L'électrode anodique se trouve à l'opposé de la structure et est définie par un métal opaque, tel que l'argent (Ag) dont le travail d'extraction est relativement important. On appellera, dans la suite de ce mémoire, ces structures : **cellules photovoltaïques organiques inverses**.

Les cellules photovoltaïques organiques inverses présentent aujourd'hui des performances photovoltaïques très proches de celles exposées par les cellules conventionnelles [1-47]. Elles restent cependant encore en-dessous des meilleurs résultats de rendement enregistrés par les structures conventionnelles [1-48]. L'intérêt de ces cellules ne se limite cependant pas au seul

rendement, qui peut être rapidement amélioré avec un retour d'expérience plus importante. La structure inverse présente surtout deux avantages indéniables par rapport à celle conventionnelle : (i) elles exposent souvent des performances de stabilité dans un environnement naturel beaucoup plus élevées, et (ii) fournissent une plus forte flexibilité dans les conceptions des cellules et plus particulièrement pour des structures à jonctions multiples ou tandem (que nous introduisons ci-après)

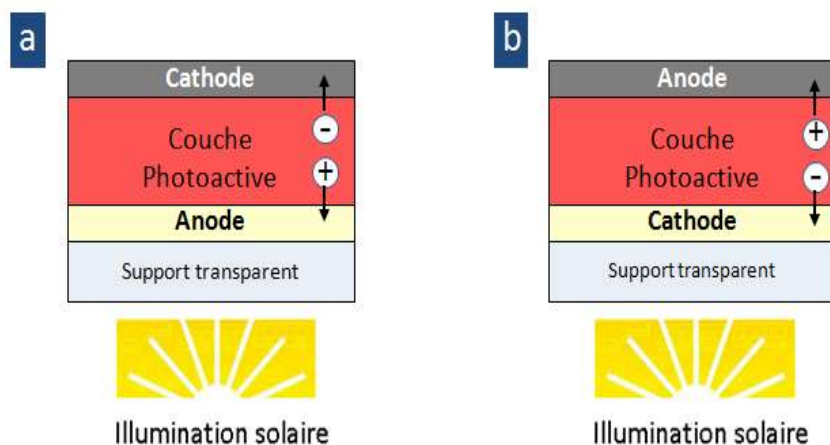


Fig. 1-25. Illustration en section de structures (a) conventionnelle et (b) inverse de cellules photovoltaïques organiques.

2.3.2. Structures hybrides

Comment situer les structures type hétérojonction à bicouche diffusée ?

Les structures hybrides des cellules photovoltaïques organiques ou *cellules photovoltaïques hybrides* ont une hétérojonction constituée de deux matériaux organiques et inorganiques et ainsi combinent les avantages de chacun des deux. Comme nous le rappelons, les polymères conducteurs ont généralement une forte mobilité des trous mais une faible mobilité des électrons. Ce déséquilibre intrinsèque de la mobilité des charges dans le polymère est contrebalancé par l'incorporation d'un matériau inorganique de type-n agissant comme un accepteur d'électron et créant un chemin pour le transport des électrons.

Comme nous l'avons également exprimé précédemment, le rendement de l'hétérojonction est limité par la longueur de diffusion des excitons, lesquels doivent atteindre l'interface D/A de l'hétérojonction avant de pouvoir être séparés.

Les propriétés photovoltaïques des cellules photovoltaïques hybrides ont été examinées en utilisant différents matériaux inorganiques avec des résultats très prometteurs, i.e. TiO_2 , ZnO, CdSe, CdS, PbS, PbSe, SnO_2 et Si. L'ensemble de ces résultats est repris et référé par *Helgesen et al.* [1-49]. Ces dernières années, les recherches se sont plus largement focalisées sur l'utilisation d'oxydes métalliques (tels que TiO_2 , ZnO) et Si, en raison de la toxicité et de la nocivité environnementale des nombreux autres matériaux. Le choix du polymère utilisé dans les cellules photovoltaïques hybrides est habituellement le P3HT ou différents polymères comme le M3H-PPV (poly[2-méthoxy, 5-(2'-éthyl-hexyloxy)-p-phénylènevinylène]), le PPV ayant montré de bonnes propriétés de conduction des trous.

Différentes approches de conception de cellule photovoltaïque hybride ont été explorées, lesquelles sont généralement réparties en quatre catégories d'architecture :

- 1) bicouche plane (*planar bilayer*) ;
- 2) nanoparticule/mélange de polymères (*nanoparticle/polymer blends*) ;

- 3) génération in-situ du matériau inorganique type-p dans le polymère ;
- 4) nano-structurée : infiltration de nano-pores rigides ou structures de type nano-tiges avec le polymère.

La représentation schématique de la figure 1-26a illustre une architecture nano-structurée d'une cellule photovoltaïque hybride. La croissance de nano-tiges à l'extrémité d'une couche de ZnO est recouverte par un mélange polymère/fullerène de type P3HT:PCBM permettant d'améliorer les interfaces entre D/A.

2.3.3. Structures tandems

Les *cellules organiques tandems* sont des structures complexes de cellules photovoltaïques organiques dans lesquelles deux sous-cellules ayant des largeurs de gaps différents sont empilées et connectées en série (dans la plupart des cas) [1-50]. La première sous-cellule absorbe la portion de plus haute énergie du spectre solaire, tout en restant imperméable aux photons de basses énergies, lesquels sont transmis et absorbés par la seconde sous-cellule. Ces procédés d'absorption sélective mènent à un rendement global plus élevé dû à l'absorption sur une portion plus large du spectre solaire. Plusieurs réalisations de cellules organiques tandems ont déjà été démontrées et un rendement supérieur à 15 % a été prédit par les études théoriques. Un exemple de cellule organique tandem est donné sur la figure 1-26b dans le cas d'un empilement de deux sous-cellules : (1) verre/ITO/PEDOT:PSS/couche-active/ZnO et (2) ZnO/PEDOT-modifié/couche-active/électrode-Al.

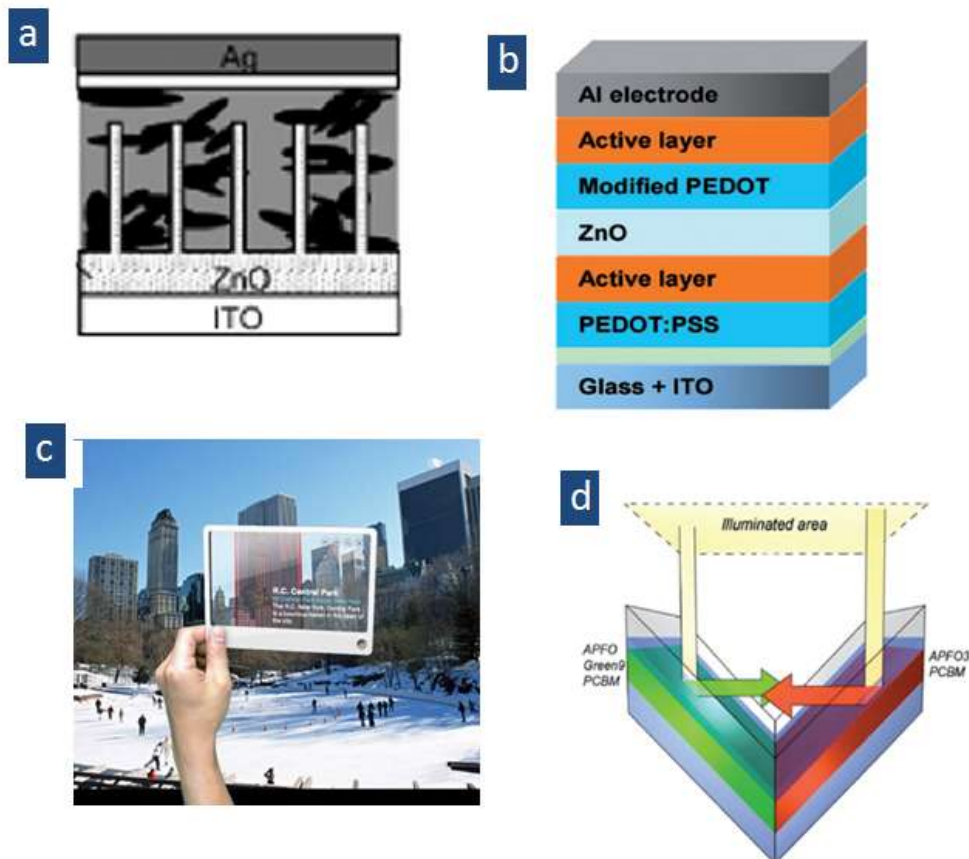


Fig. 1-26. Illustration de structures de cellules photovoltaïques organiques : (a) hybride ; (b) tandem [1-50]; (c) cellules de type fenêtre ou window [1-51]; (d) surface anti-réflexion [1-52].

2.3.3. Autres structures

2.3.3.1. Structure de cellule de type fenêtre (windows)

Les fenêtres photovoltaïques intégrées aux bâtiments ou BIPV (Building-integrated photovoltaics), évoluent lentement, avec des panneaux solaires maintenant doublés comme des murs, des bardeaux, et d'autres parties de bâtiments. Les fenêtres posent un défi plus grand que les toits ou les murs en raison de la nécessité de voir à travers elles, comme le montre la figure 1-26c. Jusqu'à présent, très peu d'exemples de gratte-ciel avec des fenêtres solaires existent ; le site plus visible est la Willis Tower (anciennement Sears Tower) de Chicago, où Pythagore Solar a installé un petit prototype en 2011.

Plusieurs technologies ont vu le jour pour les fenêtres à énergie solaire, mais aucune n'a encore pris son envol de manière significative. Cependant, il existe déjà plusieurs méthodes de développement de ce type de structure pour cellules photovoltaïques organiques dont une méthode pour la pulvérisation de minuscules cellules solaires organiques sur des fenêtres dans un revêtement see-through (transparent) qui laisse passer entre 40 et 80 % de lumière solaire, et absorbe le reste [1-53].

Parmi les équipes de recherche les plus en pointe dans ce domaine d'applications du photovoltaïque organique, nous citerons l'équipe de A. Colmann du Karlsruher Institut für Technologie – Lichttechnisches Institut (KIT-LTI) en Allemagne [1-51]. Nous inviterons le lecteur à se référer à ces travaux pour de plus amples informations sur ce type de structure de cellules photovoltaïques.

2.3.3.2. Structure de cellule anti-réflexion

Le principe des structures photovoltaïques à réflexion multiple est de texturer la surface ou la couche active pour améliorer l'absorption de la couche active par la démultiplication des réflexions de la lumière incidente afin de doubler les performances photovoltaïques. La simple modification géométrique des polymères, l'aide à augmenter significativement l'efficacité de la conversion photovoltaïque en une seule étape.

Le pliage des substrats portant des cellules solaires de manière à améliorer le rendement de conversion photovoltaïque se fait pour les trois raisons: tout d'abord, les structures plissées entraînent le piégeage de la lumière à des angles élevés et l'absorption de plus de photons de la lumière solaire incidente. Des couches plus minces absorbantes peuvent donc être exploitées, ce qui réduirait notre exigence pour la mobilité des porteurs de charges des polymères photoactifs. Deuxièmement, comme la cellule est pliée, elle occupe moins de surface et chaque photocourant intercepté augmente la zone illuminée. Troisièmement, et peut-être le plus important, les structures plissées permettent aux cellules solaires tandem ou à multiples gaps optiques des connexions optique et électrique en série et en parallèle. Ces effets se combinent pour donner une amélioration des performances photovoltaïques [1-52] (voir figure 1-26d).

3. Synthèse

Par rapport aux deux premières générations de photovoltaïque, basées respectivement sur le silicium cristallin et les couches minces, les caractéristiques du **solaire organique** pourraient créer de nouvelles possibilités en termes d'**intégration**, de **transparence**, ou de **recyclabilité** des cellules. Mais son essor dépendra *in fine* du coût global, le fameux critère du « *prix par Watt* ». Cependant, les films solaires organiques utilisent beaucoup moins de matière et sont plus faciles à poser. De plus, la matière organique utilisée est bon marché, abondante et en grande partie recyclable. Si l'on atteint des volumes assez importants pour faire chuter les coûts de production, le prix de l'organique devrait rattraper celui des technologies traditionnelles.

Par conséquent, la course aux rendements ne doit plus être le seul objectif des chercheurs du domaine du photovoltaïque organique. Innover et développer des nouvelles méthodes de production des panneaux solaires organiques mais également progresser dans la stabilité de ces derniers doivent aussi faire partis des préoccupations de tous ceux qui s'impliquent dans ce secteur d'activité. Parmi les moyens de production moderne, maîtriser les techniques à base de rouleaux ou procédés de type *roll-to-roll* font bien entendus partie des ambitions de tous les industriels du photovoltaïque organiques,

Relever ces défis technologiques s'accompagnera également de nouvelles contraintes liées à l'évolution des composants solaires organiques. En effet, la structure de base des cellules photovoltaïque n'a plus grand-chose à voir avec celles de ses débuts. Les structures, les matériaux, les technologies de dépôt et bien d'autres éléments ont beaucoup évolués ces dernières années et continus d'avancer vers plus de complexités pour répondre au fameux triptyque technologique du domaine.

Dans cette mutation permanente, l'**interface** entre tous ces composants devient un composant essentiel à la construction de ces nouvelles architectures. Constituée matériellement par des **couches** dites **interfaciales**, les interfaces doivent remplir des fonctions en vue de l'amélioration du rendement et de la stabilité des cellules photovoltaïques, tout en s'intégrant dans les procédées modernes de fabrication de ces dispositifs.

Avant d'étudier et d'expérimenter ces couches interfaciales dans le cadre de cette thèse, nous introduirons et soumettrons un état de l'art, le complet possible, de ces nouveaux composants du photovoltaïques organiques dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

Références

- 1-1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 579, 1977.
- 1-2. C.K. Chiang, C. R. Fischer, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, *Physical Review Letters*, 39, 1098, 1977.
- 1-3. S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911-918, 2004.
- 1-4. D. Tobjörk and R. Österbacka, Paper electronics, *Advanced Materials*, 23, 1935-1961, 2011.
- 1-5. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, Plastic solar cells, *Advanced Functional Materials*, 11, 15-26, 2001.
- 1-6. D. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, et J. Zhang, *L'électronique organique et moléculaire imprimée*, édité par les éditeurs d'universitaire de Kluwer : New York, 2004.
- 1-7. J. A. Rogers, Electronics: A diverse printed future, *Nature*, 468, 177-178, 2010.
- 1-8. T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and Processes, *Chem. Mater*, 16, 4413-4422, 2004.
- 1-9. P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, and T. Riedl, Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light Emitting Diodes, *Advanced Materials*, 18, 738 2006.
- 1-10. Towards green electronics in Europe, Strategic research agenda from Organic & Large Area Electronics (OLAE), 2009.
- 1-11. IDTechEx, Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2011-2021, www.idtechex.com, 2011.
- 1-12. OE-A organique et Printed Electronics Association), White Paper "OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics", 4th edition, December 2011 http://www.vdma.org/wps/portal/Home/en/Branchen/O/OEA/Projects_and_Initiatives/
- 1-13. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 38), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 565-572, 2011.
- 1-14. Cellules Grätzel, Wikipedia, http://fr.wikipedia.org/wiki/Cellule_Grätzel.
- 1-15. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1 %, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 638-640, 2006.
- 1-16. Y. Wang, W. Wei, X. Liu, and Y. Gu, Research progress on polymer heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 129-145, 2006.
- 1-17. P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, and T. Riedl, Towards See-Through Displays: Fully Transparent Thin-Film Transistors Driving Transparent Organic Light Emitting Diodes, *Advanced Materials*, 18, 738-741, 2006.
- 1-18. Leong W.L, Welch G.C, Kaake L.G, Takacs C.J, Sun Y, Bazan G.C and A. J. Heeger, Role of trace impurities in the photovoltaic performance of solution processed small-molecule bulk heterojunction solar cells, *Chemical Science*, 3, 2103-2109, 2012.
- 1-19. E. Wesoff, Can Heliatek get organic PV to market?, *Greentechsolar*, 9 December 2011 - <http://www.greentechmedia.com/articles/read/can-heliatek-get-organic-pv-to-market/>
- 1-20. S. Baldin, Energy efficiency & renewable energy: challenges and opportunities, *Clean Energy SuperCluster Expo Colorado State University – U.S. Department of Energy*, 20 April 2011.

- 1-21.** Y. Wang, W. Wei, X. Liu, and Y. Gu, Research progress on polymer heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 129-154, 2012.
- 1-22.** G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self- organization of polymer blends, *Nature Materials*, 4, 864-868, 2005.
- 1-23.** H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. of Materials Research*, 19, 1924-1945, 2004.
- 1-24.** Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, and G. Li, For the bright future – bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%, *Advanced Energy Materials*, 22, 135-138, 2010.
- 1-25.** J. Roncali, Molecular bulk heterojunctions: An emerging approach to organic solar cells, *Acc. Chem. Res.*, 42, 1719-1730, 2009.
- 1-26.** Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Materials*, 11, 44-48, 2012.
- 1-27.** Heliatek - <http://www.heliatek.com/>
- 1-28.** Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Materials*, 11, 44-48, 2012.
- 1-29.** P. G. Nicholson and F. A. Castro, Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometer scale characterization, *Nanotechnology*, 21, 492001, 2010.
- 1-30.** M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 686-714, 2008.
- 1-31.** Organic electronics – Materials, manufacturing and applications, edited by H. Klauk, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- 1-32.** F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 394-412, 2009.
- 1-33.** R. Po, M. Maggini, and N. Camaioni, Polymer solar cell: recent approaches and achievements, *Journal of Physic and Chemistry: C*, 114, 695-706, 2010.
- 1-34.** T. Heiser and P. Levêque, Matériaux nanostructures pour les cellules photovoltaïques organiques, *Techniques de l'Ingénieur*, NM 5 205, 1-14, 2009.
- 1-35.** C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 48, 183, 1986.
- 1-36.** B. Kippelen and J.-L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, 2, 251-261, 2009.
- 1-37.** R. de Bettignies, Cellule photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, Thèse de doctorat (spécialité physique) de l'Ecole Doctorale d'Angers (Université d'Angers), soutenue le 23 septembre 2003.
- 1-38.** J. Simon and J. J. André, *Molecular semiconductors : Photoelectrical Properties and Solar Cells*; Springer: New York, 1985.
- 1-39.** T. Tsutsui, T. Nakashima, Y. Fujita, and S. Saito, Photovoltaic conversion efficiency in copper phthalocyanine/perylene-tetracarboxylic acid benzimidazole heterojunction solar cells, *Synth. Met.*, 71, 2281, 1995.
- 1-40.** Kevin M. Coakley and Michael D. McGehee, Conjugated Polymer Photovoltaic Cells, *Chem. Mater*, 16, 4533-4542, 2004.
- 1-41.** L. Yuze, F. Haijun, L. Yongfang, Z. Xiaowei, Thiazole-based organic semiconductors for organic electronics, *Adv. Mater.*, 24, 3087-3106, 2012.
- 1-42.** H. Hoppe and N. S. Sariciftci, Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.*, 19, 2004.
- 1-43.** Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*, 4, 864-868, 2005.

- 1-44.** S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, Shinuk Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nature Photonics*, 297 – 302, 2009.
- 1-45.** W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.*, 15 1617-1622, 2005.
- 1-46.** F. Monestier, Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 10 avril 2008.
- 1-47.** S. K. Hau, H.-L. Yip, and K.-Y. Jen, A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture, *Polymer Reviews*, 50, 471-510, 2010.
- 1-48.** Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, For the bright future - Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %, *Advanced Materials*, 22, E 135-138, 2010.
- 1-49.** M. Helgesen, R. Sondergaard, and F. Krebs, Advanced materials and processes for polymer solar cell devices, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 36-60, 2010.
- 1-50.** O. Hagemann, M. Bjerring, N. C. Nielsen, and F. C. Krebs, All solution processed tandem polymer solar cells based on thermocleavable materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 1327–1335, 2008.
- 1-51.** A. Colmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlsweide, and U. Lemmer, Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties, *Advanced Energy Materials*, 1, 599–603, 2011.
- 1-52.** K. Tvingstedt, V. Andersson, F. Zhang, and O. Inganäs, Folded reflective tandem polymer solar cell doubles efficiency, *Applied Physics Letters*, 91, 123514, 2007.
- 1-53.** <http://www.newenergytechnologiesinc.com/media/gallery/solar-window-gallery>

Chapitre 2

État de l'art des couches interfaciales appliquées aux cellules photovoltaïques organiques

1. Apport des couches interfaciales

1.1. Approche d'interfaçage

Comme nous l'avons introduit dans la Chapitre 1, les performances dans le domaine du photovoltaïque organique sont étroitement liées aux progrès réalisés dans l'élaboration des matériaux nanostructurés de couches actives. Elles sont également la conséquence de la qualité des contacts entre les matériaux organiques et les électrodes des dispositifs solaires. En effet, le rôle des électrodes est essentiel à la collecte et à l'extraction des charges inhérente au bon fonctionnement des cellules photovoltaïques en général [2-1]. Récemment, plusieurs études ont mis en évidence l'importance des **interfaces** entre les couches actives et les électrodes anodique et cathodique dans l'exploitation de ces dispositifs [2-2]. Ces travaux ont montré que les performances et la durée de vie des cellules photovoltaïques sont fortement dépendantes des propriétés intrinsèques des électrodes et de leurs interfaces.

A l'origine, les couches d'interface ont été intégrées dans les dispositifs organiques dans le but de sélectionner les charges extraites de la couche active et pour les collecter au niveau des électrodes selon leur polarité. Ces premières couches d'interface ont ainsi été nommées *electron selective layer* si elles se situaient à l'interface avec la cathode et *hole selective layer* si elles se situaient à l'interface avec l'anode.

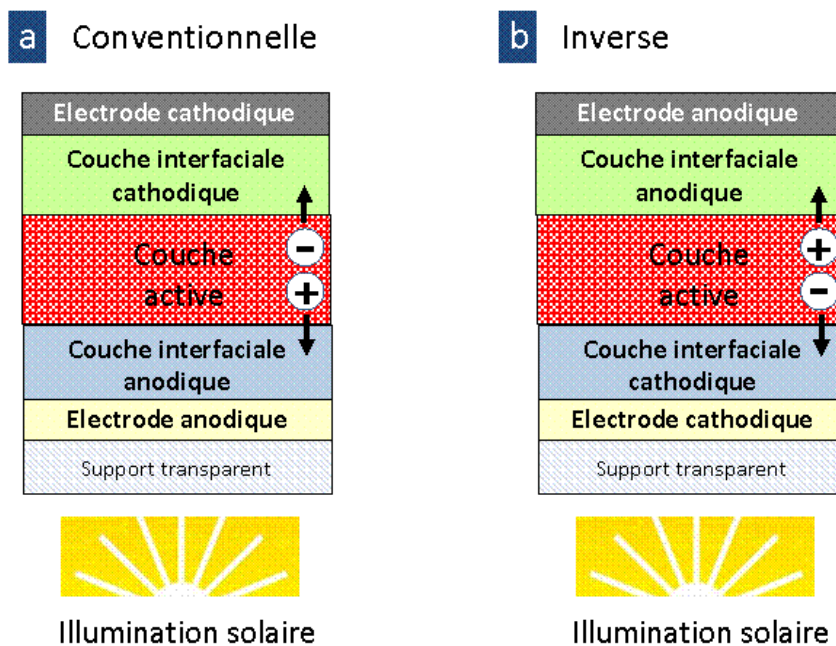


Fig. 2-1. Illustration schématique de structures de cellules photovoltaïques organiques avec intégration de leurs couches interfaciales anodique et cathodique : (a) structure conventionnelle; (b) structure inverse.

Pendant, avec l'évolution des dispositifs organiques, ces couches d'interface ne peuvent plus être considérées comme de simples barrières ou collecteurs de charges. Leurs rôles se sont considérablement élargis et elles remplissent aujourd'hui plusieurs fonctions qui répondent parfaitement aux exigences du tripple-jonction rendement, stabilité et procédés, que nous avons évoquées au Chapitre 1. On notera que le photovoltaïque n'est pas le premier domaine de l'électronique organique qui a étudié ces fonctions d'interface. Le domaine des OLED par exemple est à l'initiative de beaucoup de ces développements.

Dans la suite de ce mémoire, nous emploierons le terme de **couche interfaciale** pour nommer l'interface entre la couche active organique et les électrodes. Selon le type de l'électrode,

on parlera de **couche interfaciale cathodique** pour la couche d'interface se situant entre la couche active et la cathode et de **couche interfaciale anodique** pour la couche d'interface se situant entre la couche active et l'anode. La figure 2-1 présente les deux structures de cellules photovoltaïques organiques intégrant les couches interfaciales entre la couche active (type hétérojonction en volume D/A) et les deux électrodes (anode et cathode).

Pour discuter des différentes fonctions des couches interfaciales, la formation des contacts entre la couche active et les matériaux utilisés pour les électrodes doit être étudiée en amont. C'est ce que nous aborderons brièvement dans la section suivante.

1.2. Théorie des contacts entre interfaces et couche photoactive

La figure 2-2 illustre les mouvements de charge se produisant entre les différents niveaux d'énergie d'une cellule photovoltaïque organique et de ses deux couches interfaciales, lors d'une séquence de conversion photovoltaïque [2-3]. On notera l'importance de l'alignement des bandes d'énergie entre les électrodes, les couches interfaciales et la couche active.

Le modèle de transfert entier de charges (Integer Charge Transfer) a été développé pour les dispositifs photovoltaïques organiques et s'est avéré applicable pour la plupart des couches interfaciales utilisées dans le photovoltaïque organique. Cette théorie prévoit que les niveaux de Fermi s'alignent à l'équilibre thermodynamique par suite d'un échange de charges. Celles-ci s'accumulent de part et d'autre de l'interface et induisent une courbure de bande, ce qui induit dans le cas idéal un contact ohmique entre la couche active et la couche interfaciale, ce qui favorise le passage du courant, cela n'est possible que si le transfert spontané de charge est possible à l'interface entre le donneur et l'accepteur du composant organiques (voir paragraphe 2.1.2 séquence de conversion photovoltaïque).

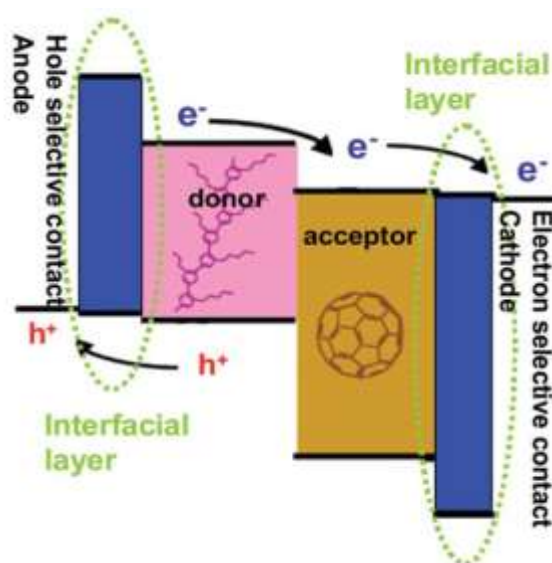


Fig. 2-2. Illustration des mouvements de charge se produisant entre les différentes bandes d'énergie d'une cellule photovoltaïque organique et de ses deux couches interfaciales, lors d'une séquence de conversion d'énergie électrique - image reproduite à partir de [2-3].

1.3. Fonctions des couches interfaciales

Nous détaillerons, dans cette section, six des principales fonctions identifiées des couches interfaciales, comme défini brièvement ci-dessous [2-4] :

- (1) ajuster la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charge entre la couche active et les électrodes ;
- (2) former une barrière de charge entre la couche photoactive et les électrodes ;
- (3) déterminer la polarité du dispositif photovoltaïque organique ;
- (4) protéger contre une réaction chimique ou physique entre la couche photoactive et les électrodes ;
- (5) agir comme un espaceur optique (optical spacer).
- (6) modifier les propriétés de surface de la couche active ou des électrodes

Puis, nous illustrerons, à travers des exemples, le rôle de ces fonctions dans l'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques organiques.

1.3.1. Ajustement de la barrière d'énergie pour l'injection et l'extraction de charges

Dans le domaine des LEDs organiques (OLEDs), l'efficacité d'injection des charges dépend principalement de la barrière d'énergie à l'interface métal/organique où le courant à effet tunnel est inversement proportionnel à la hauteur de la barrière d'énergie. Dans ce sens, il semble naturel d'abaisser cette grandeur énergétique en modifiant le contact d'interface. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, il est plus important de comprendre si la tension de circuit ouvert (V_{oc}), laquelle est relative au champ électrique créé pour l'extraction des charges, est déterminée par les propriétés intrinsèques du système à hétérojonction (V_{oc1}) ou par le choix des électrodes métalliques (V_{oc2}), comme l'illustre la figure 2-3.

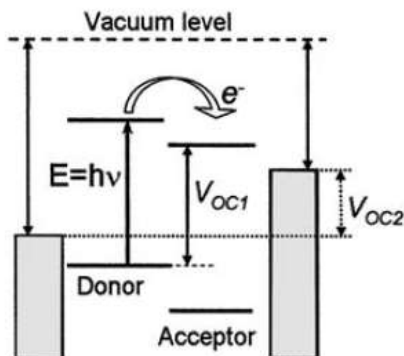


Fig. 2-3. Illustration des variations de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) déterminées à partir des propriétés intrinsèques du système à hétérojonction (V_{oc1}) ou par le choix des électrodes métalliques (V_{oc2}) - image reproduite à partir de [2-4].

Pour les contacts non-ohmiques, le V_{oc} suit le modèle métal-isolant-métal (metal-insulator-metal - MIM) et équivaut à la différence de travail d'extraction des électrodes. Inversement, le transfert de charges mène à l'alignement du niveau de Fermi pour les contacts ohmiques et le travail d'extraction de la cathode et de l'anode est ajusté respectivement au LUMO de l'accepteur et à l'HOMO du donneur, établissant ainsi le V_{oc} . Dans ce cas, la courbure des bandes du contact ohmique réduit le V_{oc} , alors que la recombinaison des charges à l'interface D/A régit le V_{oc} du dispositif à hétérojonction.

La figure 2-4 illustre les diagrammes de bandes d'énergie d'un dispositif de type métal-isolant-métal dans les cas d'un contact (a) non-ohmique et (b) ohmique pour électrons et trous. Plus récemment, la formation d'excitons de transfert de charges (charge transfer excitons - CTE) entre le polymère et le fullerène a montré une forte corrélation avec le V_{oc} , fournissant des informations sur ses origines, de même que les pistes pour approcher la valeur théorique de V_{oc} .

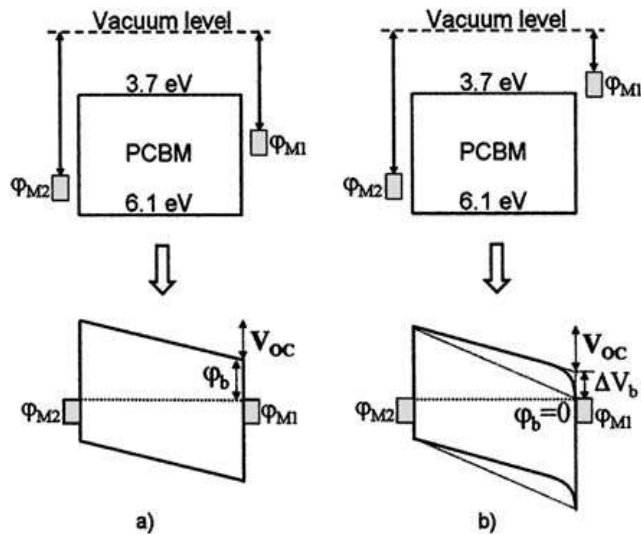


Fig. 2-4. Illustration des diagrammes de bandes d'énergie d'un dispositif de type métal-isolant-métal dans le cas d'un contact (a) non-ohmique et (b) ohmique pour électrons et trous – images reproduites [2-4].

1.3.2. Formation d'une barrière de charge

La sélectivité des charges aux interfaces des électrodes est une fonction cruciale pour assurer une extraction efficace de celles-ci. Elle peut être réalisée par une barrière d'énergie qui bloque le flot de charges allant dans la direction opposée à leur polarité (les électrons allant vers l'anode ou les trous allant vers la cathode). Les couches interfaciales ayant des bandes d'énergie (ou gap) supposées assez grande, elles peuvent ainsi servir comme couche de blocage d'exciton ou barrière d'exciton pour éliminer l'extinction des excitons parasites « quenching » à l'interface métal/organique. La figure 2-5 illustre la fonction de barrière et transport de charges de ces couches interfaciales

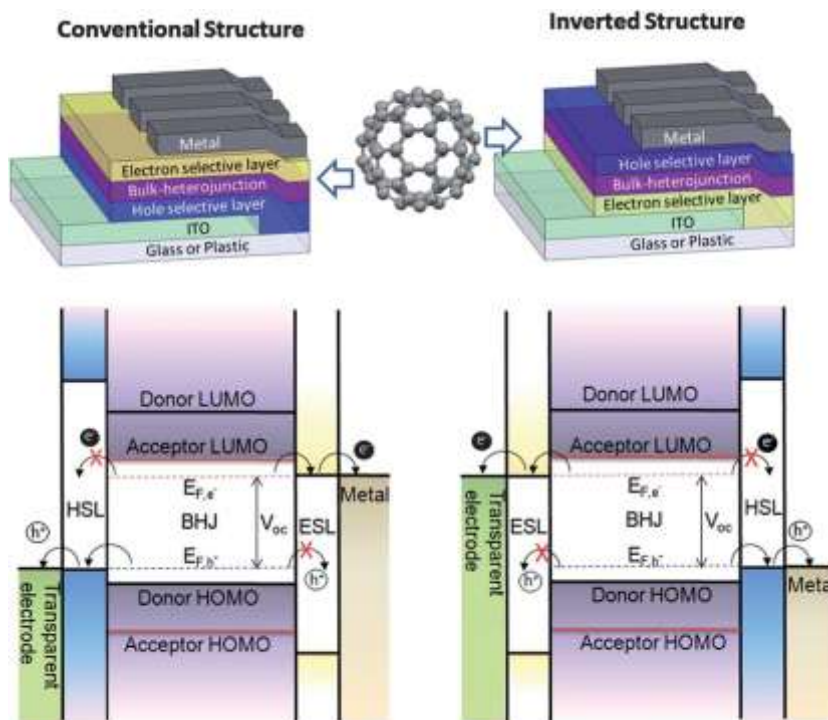


Fig. 2-5. Illustration de la fonction de barrière et de transport de charges des couches interfaciales - image reproduite à partir de [2-5].

En outre, certaines couches interfaciales permettent également le transport sélectif aussi bien des électrons que des trous, tels que les couches transport d'électrons (electron-transporting layers - ETLs) avec des propriétés de blocage de trous. Et inversement, on parlera de couches transport de trous (hole-transporting layer - HTL) avec des propriétés de bloqueur d'électrons. Ces couches interfaciales peuvent significativement améliorer la sélectivité des charges au niveau de l'électrode. Elles sont déjà largement implémentées dans les dispositifs de type LEDs organiques (OLEDs) [2-6].

1.3.3. Détermination de la polarité du dispositif

Si l'on prend le cas d'une électrode transparente d'ITO (encore la plus largement employée dans le domaine du photovoltaïque organique), on notera que cette dernière est en principe capable de collecter aussi bien les électrons que les trous puisque son travail d'extraction (entre 4.5 et 4.7 eV) se situe entre le niveau type du HOMO et LUMO des matériaux communément employés dans le photovoltaïque organique. En conséquence, la polarité de l'ITO peut être modifiée pour collecter de manière efficace aussi bien les électrons que les trous en appliquant des couches fonctionnelles d'interface ayant différents types de travail d'extraction [2-7]. La polarité du dispositif est ainsi contrôlée par les positions relatives des couches fonctionnelles d'interface avec divers types de travaux d'extraction, sans tenir compte des électrodes conductrices, comme le montre la figure 2-6.

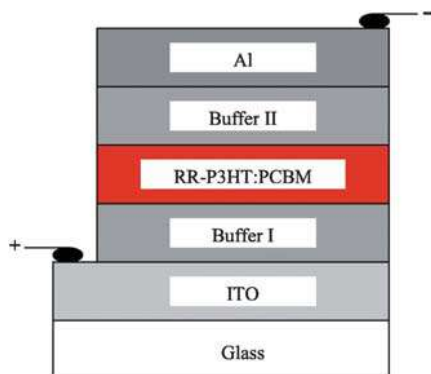


Fig. 2-6. Illustration d'une structure conventionnelle de cellule photovoltaïque organique verre/ITO/buffer1/RR-P3HT:PCBM/buffer2/Al dont la polarité est contrôlée par les positions relatives des couches fonctionnelles d'interface de différents travaux d'extraction, indépendamment des électrodes - image reproduite à partir de [2-7].

Les métaux de différents travaux d'extraction peuvent être employés aussi bien comme cathode que comme anode *via* des couches appropriées d'interfaces sélectives. L'adaptabilité de l'ITO établit le fondement de la structure inverse de la cellule photovoltaïque organique, laquelle exhibe l'avantage potentiel d'améliorer la durée de vie.

1.3.4. Protection contre une réaction chimique ou physique

Un effet néfaste de la diffusion des ions du métal à l'intérieur de la couche active est l'important courant de fuite qui peut en résulter [2-8]. La réaction chimique à l'interface métal/organique peut aussi faire rapidement varier les propriétés de ce contact en formant des barrières énergétiques sous forme de dipôle et des états de défaut qui fixent le niveau de Fermi. Le « kink/hump » ou la forme en S (S-shape) observé dans certaines courbes de densité de courant-tension (J-V) est supposé se produire à partir des barrières de charges inhérentes aux couches interfaciales intégrées [2-9]. Par conséquent, une couche tampon inerte qui prévient contre la diffusion et la réaction à cette interface est souhaitable.

C'est le rôle des couches interfaciales de prévenir de telles réactions chimiques ou physiques qui peuvent se produire entre la couche active et le métal des électrodes.

1.3.5. Rôle de « l'optical spacer »

La couche active est prise en sandwich entre deux électrodes dont l'une est transparente et l'autre réfléchissante afin que la lumière incidente forme une onde permanente à l'intérieur de la couche active. L'intensité du champ optique s'amenuise jusqu'à s'annuler à l'interface couche active/électrode réfléchissante. Dans le même temps, l'intensité maximum est localisée à une certaine distance loin du miroir réfléchissant, dépendant des indices de réfraction et de l'épaisseur de la couche active. Un espace optiquement transparent peut redistribuer le champ électrique, ce qui améliore le courant de court-circuit (J_{sc}), comme le montre la figure 2-7 [2-10]. Les espaceurs optiques s'avèrent plus efficaces avec des couches actives de faible épaisseur car limitées par la faible mobilité des charges et peu utiles pour des films plus épais [2-11].

Les couches interfaciales peuvent donc avoir une action directe sur les photocourants générés dans les cellules photovoltaïques organiques.

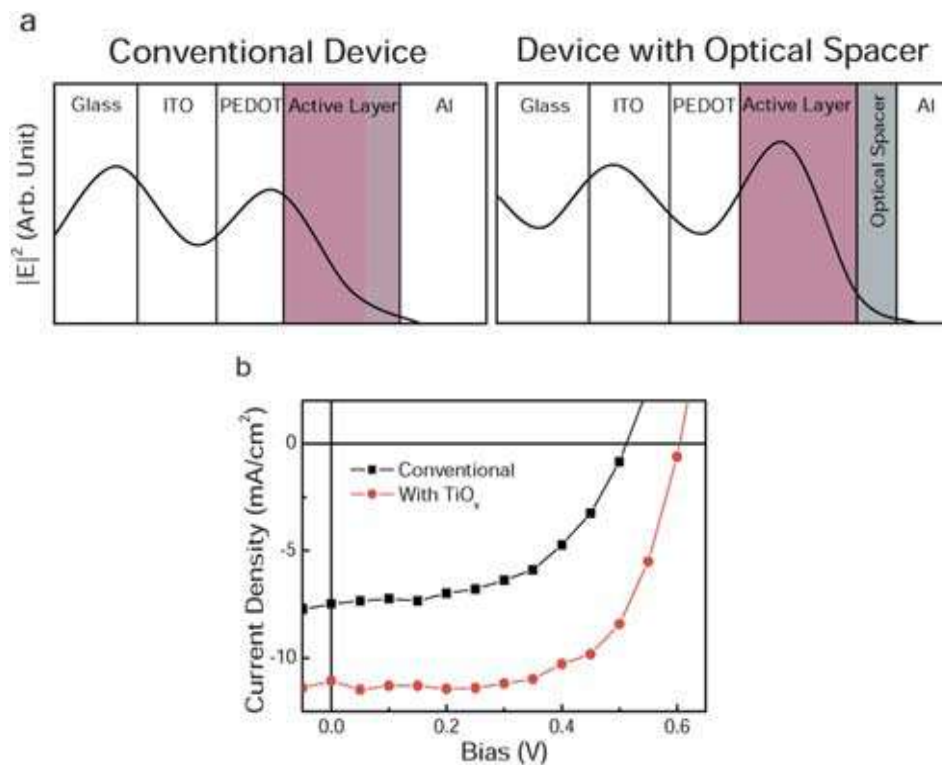


Fig. 2-7. Effet de l'espaceur optique dans les performances J-V de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle. (a) Représentation schématique de la distribution spatiale du carré de la longueur du champ électrique optique $|E|^2$ à l'intérieur du dispositif avec une structure verre/ITO/PEDOT/couche active/Al (à gauche) et verre/ITO/PEDOT/couche active/espaceur optique/Al (à droite). (b) Les caractéristiques de densité de courant-tension des cellules photovoltaïques organiques avec et sans un espaceur optique constitué d'une couche de TiO_x, sous illumination AM 1.5 (images reproduites à partir de [2-10]).

1.3.6. Modification des propriétés de surface

Selon les conditions de fabrication, les couches interfaciales peuvent jouer sur la morphologie des couches actives des cellules photovoltaïques organiques. On observe par exemple les effets de décomposition spinodale à la surface durant le dépôt par spin-coating des matériaux photoactifs des cellules. En modifiant la propriété de surface du substrat de dépôt avec des matériaux tels que les mono-couches auto-assemblées (SAMs), on peut ainsi altérer la préférence moléculaire et l'organisation à l'interface organique/substrat et affecter ses propriétés de contact. Ces modifications vont avoir des conséquences sur la hauteur des barrières d'énergie,

sur la disponibilité des sites de transfert de charges (available charge transfer sites), de même que la morphologie des phases de ségrégation verticale des cellules organiques [2-12].

La ségrégation verticale et le rôle des couches interfaciales dans ces effets sont d'ailleurs de plus en plus étudiés dans le domaine du photovoltaïque organique. Ils font maintenant partie intégrante de toutes les études dans ce domaine, comme nous l'aborderons précisément dans cette thèse. C'est pour cette raison que nous consacrerons dans la section suivante une brève introduction de ces phénomènes et de leurs actions sur les dispositifs photovoltaïques.

1.4. Contrôle des morphologies aux interfaces organiques/inorganiques

1.4.1. Phénomène de ségrégation verticale

On sait que le polymère P3HT a une tendance naturelle à s'auto-organiser, phénomène qui peut être stimulé en augmentant sa mobilité moléculaire. De plus, le P3HT, tout comme le PCBM, a tendance à cristalliser ce qui signifie que la morphologie finale de la couche active peut être contrôlée en faisant varier les conditions de procédés et /ou en utilisant des traitements conséquents [2-12].

De nombreux moyens de contrôle des morphologies des couches actives ont été développés, ceux-ci incluant à la fois les procédures de dépôt et de post-dépôt. Par exemple, on peut appliquer un solvant approprié, sécher lentement le film déposé par spin-coating, fusionner les bicouches, effectuer des recuits par traitement thermique ou gazeux des couches actives des cellules photovoltaïques organiques. Ces différents protocoles de fabrication tendent à favoriser la formation d'une phase de ségrégation verticale des domaines cristallins de P3HT et de PCBM, ce qui mène dans tous les cas à l'amélioration des performances du dispositif photovoltaïque.

Comme le suggère de récentes études, la distribution du P3HT et du PCBM dans la couche active peut être influencée par la différence d'énergie de surface entre les nombreux éléments de la cellule [2-13]. Le PCBM, par exemple, possède une énergie de surface supérieure à celle du P3HT et il est, par conséquent, favorablement compatible avec la couche hydrophile du PEDOT:PSS (couche interfaciale à base de matériau organique largement employé dans le photovoltaïque organique) en absence de tout traitement extérieur, comme les recuits thermiques (thermal annealing) ou chimiques (solvent annealing). Ceci suggère que la distribution des composants du mélange P3HT:PCBM, fabriqué sans recuit, ne favorise pas la sélection des charges transportées dans les cellules PVOs. En effet, si la surface à l'interface avec l'anode (ex : PEDOT:PSS) est relativement riche en PCBM, ce ne sera pas le cas à l'interface avec la cathode (ex : Al) qui à l'inverse s'avère être une région pauvre en PCBM, comme le montre la figure 2-8.

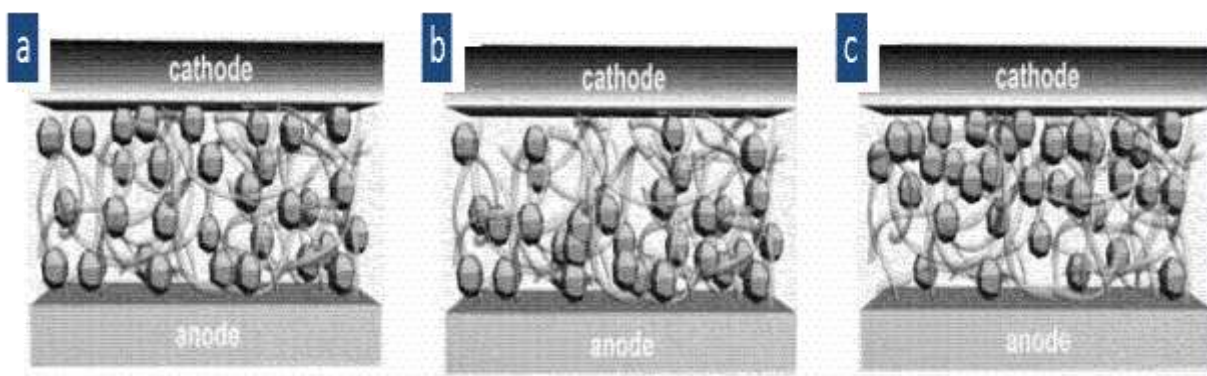


Fig. 2-8. Illustration de la ségrégation de phase verticale des éléments P3HT:PCBM vus en coupe transverse (a) distribution homogène, (b) distribution riche en PCBM près de l'anode de la cellule PVO, (c) distribution riche en PCBM près de la cathode de la cellule PVO – images reproduites à partir de [2-13].

1.4.2. Effets des recuits sur la ségrégation verticale

Il est important de noter, cependant, que les éléments P3HT et PCBM peuvent librement migrer ou diffuser lorsque l'on applique un traitement de recuit thermique ou chimique à la cellule PVO. En effet, ces recuits vont entraîner un mouvement caractéristique des chaînes de polymère P3HT, ce qui va forcer les molécules de PCBM à se déplacer dans la couche active. En fait, si le processus de recuit est réalisé avant le dépôt de la cathode métallique (ex : Al), un élément spontanément mobile comme le PCBM diffuse facilement vers les espaces libres de la couche active et de ses interfaces que vers les zones confinées comme l'interface anode/PEDOT:PSS. Ceci est d'autant plus vrai que la température de transition vitreuse (T_g) est relativement faible près des espaces libres du mélange P3HT:PCBM. Par conséquent, de nombreuses distributions verticales des éléments du mélange P3HT:PCBM sont induites selon les traitements de recuits thermiques ou chimiques, ce qui entraîne une ségrégation des éléments P3HT et PCBM aux interfaces avec l'anode et la cathode de la cellule PVO.

Pour illustrer ces effets, nous prendrons l'étude de *Orimo et al.* Sur les effets du recuit avant et après le dépôt de l'électrode métallique (exemple : en aluminium) dans le cas d'une structure conventionnelle de cellule photovoltaïque avec une couche active à hétérojonction en volume D/A [2-14]. Les densités de population des polymères P3HT et des molécules PCBM sont obtenues par spectroscopie de photoélectron induit par les rayons-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) [2-14].

En comparant les dispositifs où l'on applique un recuit avant la métallisation finale (pre-annealing) à ceux où le recuit est opéré après la métallisation (post-annealing), on observe que le traitement post-recuit exhibe une augmentation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), ce qui est attribué à la diminution de la saturation de la densité de courant en mode inverse (J_0). On observe bien ce phénomène dans la figure 2-9. Les mesures par XPS ont démontré que le P3HT est dominant à l'interface avec la couche métallique supérieure (en Al dans notre cas) lors du traitement pré-recuit, alors que c'est le PCBM lors d'un traitement post-recuit. Ainsi, si l'on se réfère au traitement par post-recuit, la ségrégation de PCBM formée à la surface de l'interface entre la cathode métallique et le film actif peut servir comme couche bloqueur de trou, ce qui entraîne la réduction du J_0 et par voie de conséquence améliore le V_{oc} .

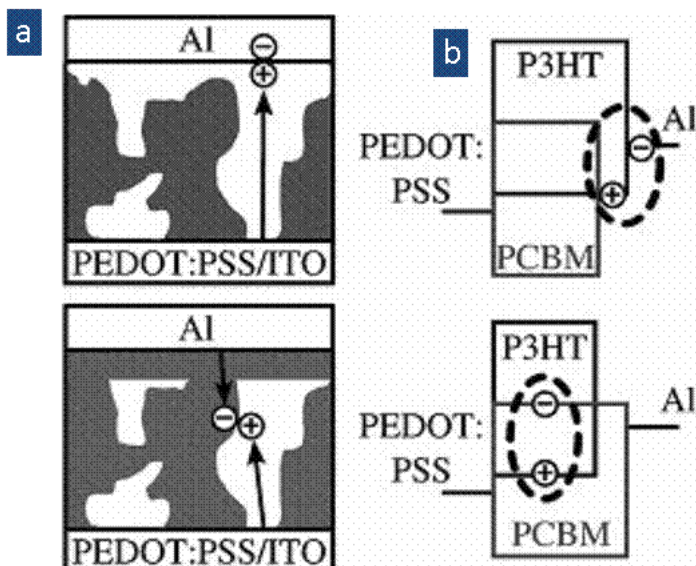


Fig. 2-9. Illustration schématique de la surface de ségrégation des éléments du mélange P3HT:PCBM (gauche) et les diagrammes d'énergie correspondants associés à la principale recombinaison par interface (droite). (a) par traitement pré-recuit et (b) par traitement post-recuit. Les zones blanches et grises représentent respectivement le P3HT et le PCBM - images reproduites à partir de [2-14].

La corrélation observée entre la formation des domaines et les performances photovoltaïques indiquent qu'un certain degré de ségrégation des composants P3HT et PCBM est bénéfique. Par conséquent, pour exploiter plus profondément et optimiser les performances des cellules photovoltaïques organiques, nous avons besoin de comprendre le mécanisme du réarrangement moléculaire. Jusqu'ici, les données disponibles sur les morphologies formées sont souvent limitées aux résultats d'imagerie microscopique latérale des films traités. De plus, les cinématiques des changements morphologiques ont encore rarement été reportées.

2. Matériaux des couches interfaciales

2.1. Introduction

Les matériaux que nous allons introduire dans cette section peuvent être utilisés soit comme matériaux pour électrodes, soit comme matériaux pour couches interfaciales. Les autres matériaux, dont par exemple la conductivité n'est pas suffisante, sont uniquement des matériaux pour couches interfaciales. Nous étudierons les matériaux les plus en vue, que nous classerons ainsi :

- (1) **les métaux** ou couches conductrices ;
- (2) **les semi-conducteurs** ou couches semi-conductrices ;
- (3) **les couches dipôles** d'interface.

Nous distinguerons également les matériaux cathodiques (type-n) et anodique (type-p). Nombre de matériaux semi-conducteurs ont déjà prouvé leur efficacité comme matériaux d'interface dans le domaine du photovoltaïque organique. Nous distinguerons deux types de semi-conducteurs :

- les **semi-conducteurs organiques** dont le plus connu est le PEDOT:PSS ;
- les **semi-conducteurs inorganiques** de types oxyde métallique dont nous discuterons ici les plus employés (ex : WO_3 , MoO_3 , ZnO , TiO_x).

De tels matériaux interfaciaux doivent être transparents dans le spectre visible pour maintenir une absorption optimale des cellules photovoltaïques organiques. A noter que fortement dopés, les semi-conducteurs peuvent entraîner une forte conductivité de la couche les constituant et être employés comme électrode transparente. En électronique organique, il a été démontré que le dopage chimique avec des matériaux organiques et inorganiques peut modifier les propriétés des matériaux, telles que la conductivité et le niveau de Fermi. Pour doper efficacement un matériau de type-n, le niveau HOMO du dopant ou son niveau de Fermi doit être inférieur au niveau LUMO du matériau à doper. Inversement, dans le cas d'un matériau de type-p, le niveau LUMO du dopant doit être supérieur au niveau HOMO du matériau à doper [2-15].

2.2. Les métaux

Les métaux peuvent être thermiquement évaporés pour former des couches optiques qui seront utilisées comme électrodes non-transparentes ou transparentes ou/et couches interfaciales [2-16]. Les métaux les plus employés pour constituer les électrodes appliquées aux cellules photovoltaïques organiques sont l'aluminium (Al), l'argent (Ag), et l'or (Au). Ces matériaux sont généralement interfacés avec d'autres métaux, tels que le calcium (Al/Ca et Ag/Ca), le magnésium (Al/Mg) et le titane (Au/Ti). Une combinaison d'un métal ayant un travail d'extraction faible avec des métaux tels que Ag et Al est une façon assez commune de diminuer le travail d'extraction de

l'électrode et de prévenir de la diffusion des atomes Ag et Al dans la couche photoactive des dispositifs photovoltaïques [2-17].

Le travail d'extraction de ces métaux s'étale de 5.1 eV pour Au à 2.7 eV pour Ba [2-18]. La figure 2-10 illustre les caractéristiques photovoltaïques (V_{oc} , FF , PCE) obtenues dans le cas de structure conventionnelle de cellules photovoltaïques organiques à partir de différentes électrodes métalliques et/ou de leur interface employée comme cathode. A partir de la figure 2-10, on note que les métaux Al et Ag, employés seuls, ont les performances des cellules photovoltaïques organiques les plus basses. En interfaçant ces matériaux avec les métaux Mg, Ca, Ba, LiF, les performances des dispositifs sont nettement améliorées en diminuant le travail d'extraction de la cathode, protégeant la couche active de la diffusion de Al et Ag et en servant de bloqueur de charges. Ces métaux d'interface ont aussi la propriété de doper la couche active par des charges de type-n. Ceci est possible quand le travail d'extraction du métal est plus petit que le niveau d'énergie LUMO de la couche active (dopage des molécules de C_{60} par du Mg) [2-19].

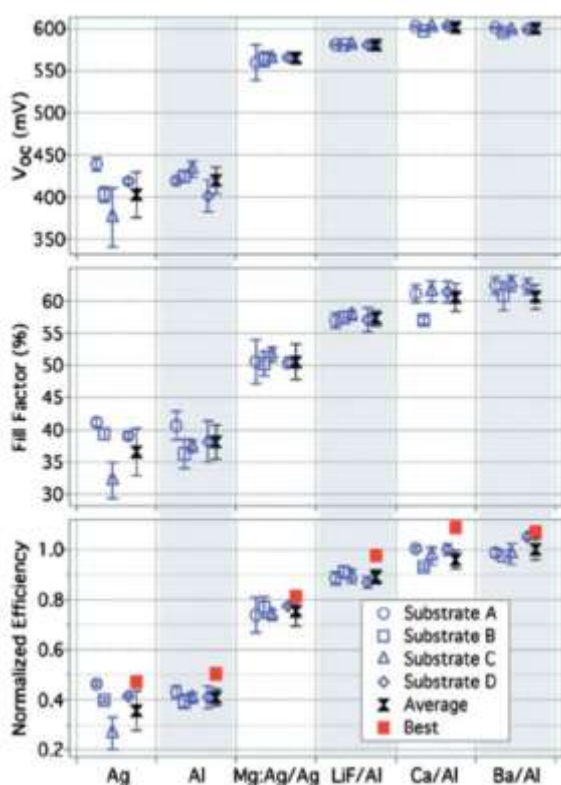


Fig. 2-10. Illustration des caractéristiques photovoltaïques (V_{oc} , FF , PCE) obtenues dans le cas de structure conventionnelle de cellules photovoltaïques organiques à partir de différents métaux d'électrode et/ou de leur interface employés comme cathode – images reproduites à partir de [2-18].

La figure 2-11 donne la classification de l'ensemble des métaux et semi-métaux selon leur travail d'extraction [2-18].

2.3. Les semi-conducteurs organiques

Les couches semi-conductrices organiques sont élaborées à partir de polymères ou de petites molécules. Typiquement, dans le cas de couches d'interface, les petites molécules sont obtenues par évaporation thermique, alors que les polymères sont la résultante de procédés chimiques. Cette dernière solution est plus attractive pour des procédés de production peu chers et rapides comme le *roll-to-roll*. Les étapes de vide peuvent ainsi être évitées mais l'inconvénient majeur reste les contraintes dues aux solvants et à la réticulation des polymères, qui sont utilisés dans l'empilement des couches, ce qui réclame des procédés appropriés.

Les matériaux de couches interfaciales de type-p sont des matériaux pour le transport des trous, lesquels peuvent être dopés-p. Les matériaux de couches interfaciales de type-n sont les matériaux de transports d'électrons, lesquels peuvent être dopés n. Les petites molécules ont l'avantage que les matériaux et le dopant peuvent être co-évacués. On pourra se référer à l'article de *Walzer et al.* sur les matériaux organiques dopés appliqués dans le domaine des OLEDs et ceux des petites molécules dans celui du photovoltaïques organique [2-20].

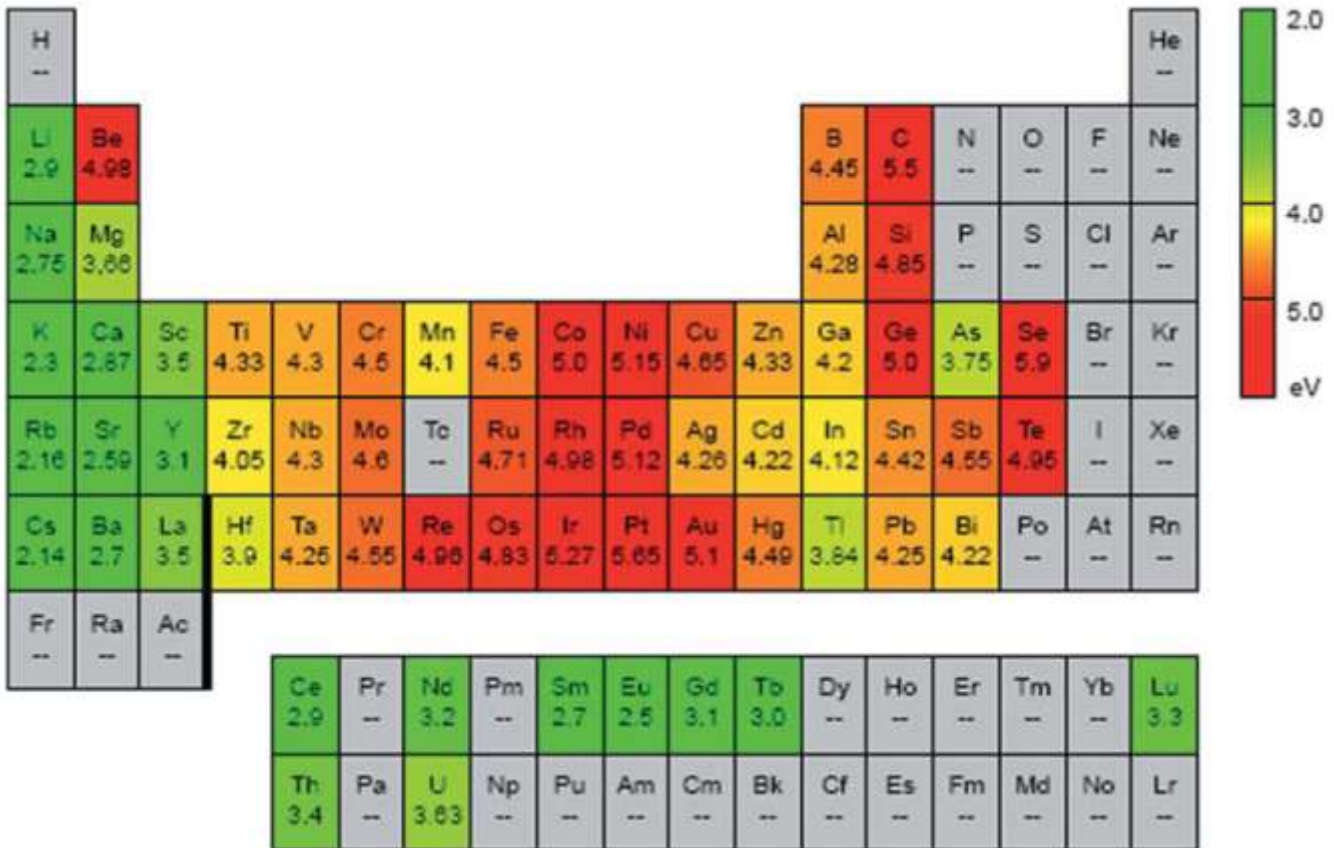


Fig. 2-11. Classification des métaux et semi-métaux selon leur travail d'extraction – images reproduites à partir de [2-18].

2.3.1. Semi-conducteurs organiques de type-p

Le polymère poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) est l'un des matériaux organiques les plus utilisés, dans le domaine de l'électronique organique, pour les couches interfaciales de type-p ou encore comme matériau d'électrode transparente. Habituellement, le PEDOT est dopé par le polymère poly(styrene sulfonate) (PSS) pour améliorer la conductivité et la solubilité dans les solvants protiques [2-21]. L'utilisation du PEDOT:PSS comme couche interfaciale de type-p dans les cellules photovoltaïques organiques va permettre de modifier ces dispositifs en :

- améliorant la sélectivité de l'anode ;
- réduisant la rugosité du substrat où s'applique la solution (ex : lissage de la morphologie de surface de l'électrode anodique, généralement à base d'ITO) ;
- modifiant le travail d'extraction de l'électrode anodique.

On notera que si le PEDOT:PSS est devenu le semi-conducteur organique de référence pour les couches interfaciales de type-p appliquées au photovoltaïque organique, d'autres matériaux de ce

type ont également permis d'obtenir des performances comparables, tels que le polyaniline (PANI) [2-22] et plus récemment le sulfoné poly(diphénylamine) [2-23] et le polyaniline-poly(styrene sulfonate) (PANI-PSS) [2-24].

La figure 2-12 synthétise les performances J-V (J_{sc} , V_{oc} , FF and PCE) obtenues pour une structure conventionnelle de cellules photovoltaïques organiques selon plusieurs épaisseurs de PEDOT:PSS appliqué comme couche interfaciale de type-p [2-25]. Tous les paramètres de ces dispositifs montrent une nette amélioration quand le PEDOT:PSS est utilisé. On note également que du fait des bonnes propriétés de transparence et de conductivité, le PEDOT:PSS peut jouer le rôle d'espaceur optique et influencer les performances des cellules.

L'amélioration de la conductivité du PEDOT:PSS réduit les pertes dans les résistances séries des cellules, ce qui va accroître le PCE de ces dernières. Ceci rend ce semi-conducteur d'autant plus intéressant en vue d'application comme électrode transparente. On prendra comme exemple la solution à base de mannitol-p qui dope le PEDOT:PSS et améliore la conductivité et par conséquent les performances des cellules photovoltaïques organiques. Une augmentation du PCE de 4.5 % à 5.2 % a ainsi pu être enregistrée [2-26].

Les adhésifs pour le PEDOT:PSS, lesquels améliorent la conductivité, incluent des solvants très diélectriques tels que le diméthyle sulfoxyde et le N, N diméthylformamide ou des composants chimiques polarisés tels que le glycérol, éthylène glycol, polyalcools et sorbitol. L'amélioration de la conductivité des cellules est principalement expliquée par la modification de la morphologie à l'interface entre l'électrode transparente anodique et la couche active. A noter également que des couches à base de PEDOT:PSS hautement conductrices sont aujourd'hui élaborées pour être employées seules ou associées en remplacement des électrodes transparentes à base d'ITO [2-27].

Un des désavantages majeurs du PEDOT:PSS est son acidité intrinsèque, laquelle peut causer la dégradation de l'intérieur d'une cellule photovoltaïque organique. *Jong et al.* ont étudié l'interface ITO/PEDOT:PSS par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS*) et ont montré que le PEDOT:PSS gravait l'ITO [2-28]. Le recuit et la conservation dans l'air des échantillons augmentaient la concentration d'indium à l'intérieur du PEDOT:PSS. Une description détaillée des autres mécanismes de dégradation du PEDOT:PSS est donnée dans d'autres publications [2-29].

Ces résultats tendent à freiner l'expansion du PEDOT:PSS comme matériau de couches interfaciales anodiques pour les cellules photovoltaïques organiques.

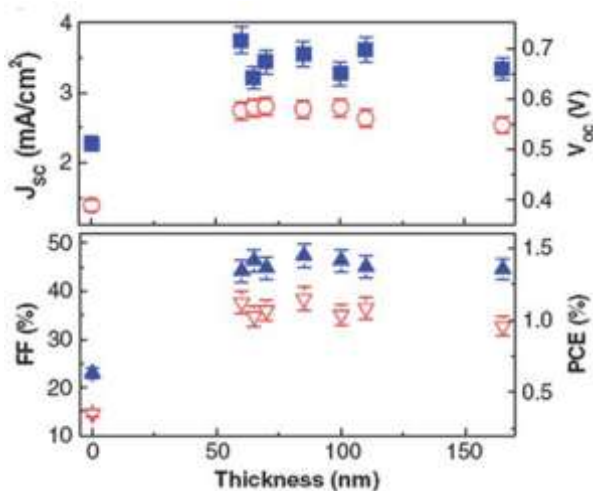


Fig. 2-12. J_{sc} (carré), V_{oc} (cercle), FF (triangle) et PCE (triangle inverse) en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS – images reproduites à partir de [2-25].

2.3.2. Semi-conducteurs organiques de type-n

Pourtant, très utilisés dans le domaine de l'électronique organique et plus spécifiquement des dispositifs OLEDs, les semi-conducteurs organiques de type-n sont encore très faiblement employés dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques. Nous assistons cependant à un intérêt croissant pour ce type de matériaux avec l'expansion des matériaux photoactifs à petites molécules dans le domaine solaire.

Nous n'aborderons cependant pas dans ce chapitre, l'emploi des semi-conducteurs organiques de type-n. Nous préférons donc orienter le lecteur vers l'excellente synthèse de ces matériaux réalisée par *Walzer et al.* [2-30].

2.4. Les semi-conducteurs inorganiques

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, on étudiera les métaux oxydés. Le type du matériau oxydé dépend de la position de sa bande de valence et de sa bande de conduction. Comme ces matériaux doivent être interfacés avec la couche organique des cellules, nous devons appliquer deux principes selon le **type-n** ou **type-p** du semi-conducteur :

- pour un métal oxydé de **type-n**, les électrons se déplacent du niveau LUMO de l'accepteur de la couche photoactive (ex : PCBM) à la bande de conduction du semi-conducteur;
- pour un métal oxydé de **type-p**, la bande de valence du semi-conducteur doit correspondre au niveau HOMO du donneur de la couche photoactive (ex : P3HT);

Un large gap de la bande interdite du matériau d'interface entraîne la formation d'une barrière pour les charges inappropriées (ex : trous vers la cathode ou électrons vers l'anode) et rend possible des contacts fortement sélectifs. La figure 2-13 résume l'approche dans le cas de l'interfaçage d'un semi-conducteur avec une couche photoactive de type P3HT:PCBM sur une large gamme de métaux oxydés de type -p ou -n. Le matériau d'interface PEDOT:PSS, qui est le plus employé dans les cellules photovoltaïques organiques, est ici choisi comme référence.

2.4.1. Les semi-conducteurs inorganiques de type-p

L'exploitation des matériaux semi-conducteurs inorganiques de type-p comme couches interfaciales a longtemps été pensée pour le remplacement du PEDOT:PSS dans les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques. En effet, comme nous l'avons vu, le PEDOT:PSS est un semi-conducteur organique de type-p assez sensible à l'oxygène et donc peu stable pour les dispositifs nécessitant une longue durée de vie. Les matériaux inorganiques peuvent être la solution pour atteindre une bonne stabilité des cellules.

Quatre oxydes métalliques de type-p, ayant une bonne transparence et une bande de valence correspondante au niveau HOMO du P3HT se sont imposés comme les principaux matériaux d'interface anodique appliqués aux cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit de :

- l'oxyde de tungstène ou *tungsten oxide* (WO_3) [2-31];
- l'oxyde de nickel ou *nickel oxide* (NiO) [2-32];
- l'oxyde de vanadium ou *vanadium oxide* (V_2O_5) [2-33];
- l'oxyde de molybdène ou *molybdenun oxide* (MoO_3) [2-34];

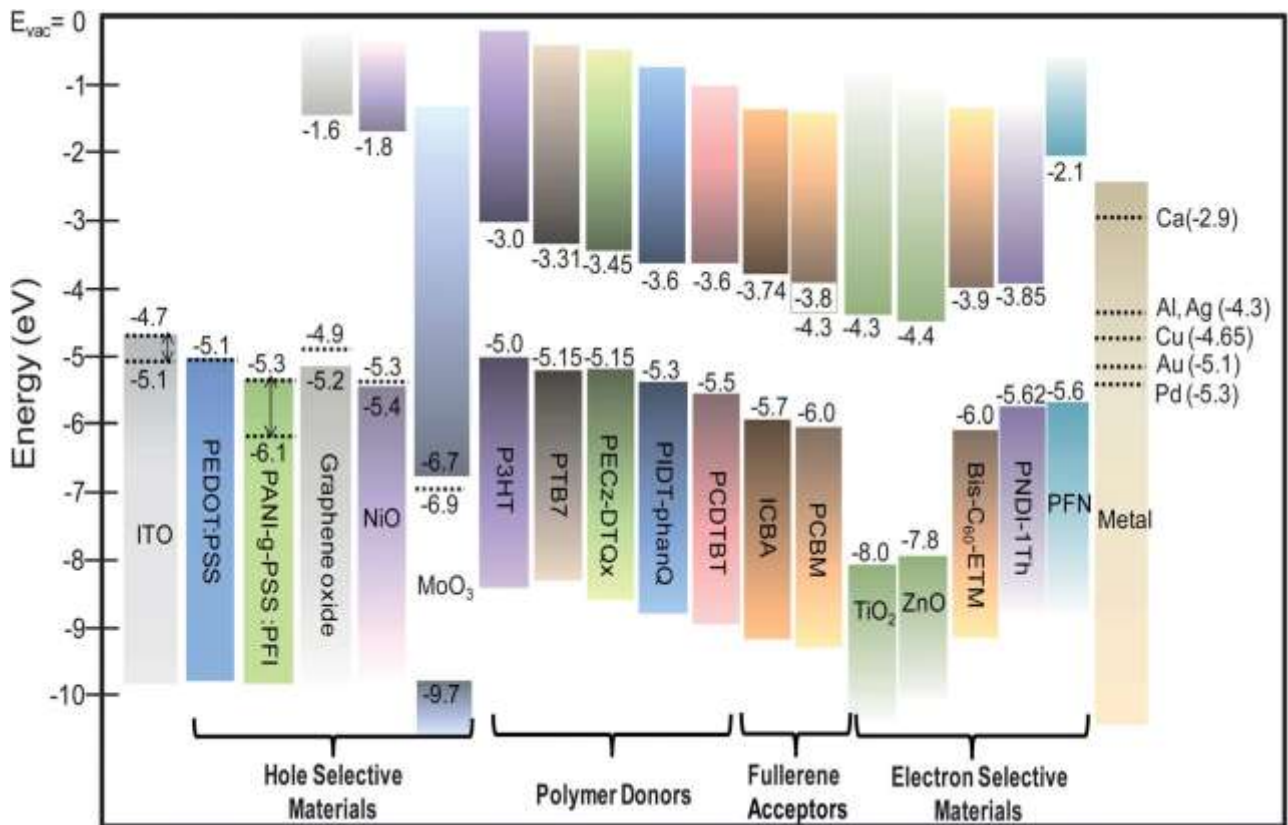


Fig. 2-13. Vue schématique des gaps et niveaux d'énergie de quelques uns des principaux dispositifs photovoltaïque récemment développés, incluant les électrodes transparentes, les matériaux sélectifs au passage des trous ou électrons, les polymères donneurs, fullerènes accepteurs et les électrodes métalliques. Les lignes en pointillées correspondent aux fonctions de travail de ces matériaux – image reproduite à partir de [2-47].

Le travail d'extraction de chacun de ces matériaux est repris dans la figure 2-13, et comparé au niveau d'énergie des éléments P3HT et PCBM de la couche active des cellules. La figure 2-14 représente les matériaux semi-conducteurs de type-p WO_3 , NiO , V_2O_5 et MoO_3 sous leurs formes brute et oxydée.

On trouvera une synthèse des résultats d'exploitation de V_2O_5 et MoO_3 dans le photovoltaïque organique par *Yang et al.* [2-33]. Plusieurs cellules intégrant des couches minces de différentes épaisseurs de ces matériaux ont été étudiées et comparées avec des cellules de référence à base de couches classique de PEDOT:PSS. Ces résultats sont présentés dans le tableau 2-1. On observe ainsi une nette amélioration des caractéristiques photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF et PCE) dans toutes les cellules contenant des oxydes métalliques d'épaisseurs choisies par rapport à une cellule élaborée à partir de l'électrode d'ITO seule. En comparaison avec la couche d'interface de PEDOT:PSS sur ITO, les auteurs ont dépassé les performances de ces cellules en optimisant l'épaisseur des couches interfaciales à base d'oxydes métalliques, soit 3 nm pour le V_2O_5 et 5 nm pour le MoO_3 .

Ces résultats ont été confirmés dans le cas de structures conventionnelles en exploitant également le WO_3 et le NiO comme matériaux d'interface anodique des cellules photovoltaïques organiques. Plus récemment, on retrouve ces matériaux dans l'exploitation de structures inverses des cellules photovoltaïques [2-34]. Parmi ces matériaux, le MoO_3 semble s'imposer aujourd'hui comme le semi-conducteur de type-p permettant d'atteindre les meilleures performances de ce type de dispositifs [2-35]. On observe cette tendance également dans la synthèse présentée dans le tableau 2-1.



Fig. 2-14. Représentation des quatre principaux matériaux semi-conducteurs de type-p employés dans le photovoltaïque organique sous leurs formes brute et oxydée : (a) WO_3 ; (b) NiO ; (c) V_2O_5 ; (d) MoO_3 .

Anode	$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF (%)	PCE (%)
ITO only	7.82	0.49	51.1	1.96
ITO/PEDOT:PSS (25 nm)	8.95	0.59	59.6	3.18
ITO/ V_2O_5 (1 nm)	8.86	0.59	47.5	2.48
ITO/ V_2O_5 (3 nm)	8.83	0.59	59.1	3.10
ITO/ V_2O_5 (5 nm)	8.54	0.59	57.2	2.88
ITO/ V_2O_5 (10 nm)	8.16	0.59	57.9	2.79
ITO/ MoO_3 (1 nm)	8.75	0.53	42.3	1.98
ITO/ MoO_3 (3 nm)	8.86	0.59	58.3	3.06
ITO/ MoO_3 (5 nm)	8.94	0.60	61.9	3.33
ITO/ MoO_3 (10 nm)	8.73	0.60	59.8	3.13
ITO/ MoO_3 (20 nm)	8.19	0.58	59.9	2.86

Tab. 2-1. Exemples de couches interfaciales anodiques à base de semi-conducteurs inorganiques de type-p – données reproduites à partir de [2-33].

2.4.2. Les semi-conducteurs inorganiques de type-n

Les semi-conducteurs inorganiques de type-n ont d'abord été exploités comme couches interfaciales cathodiques supérieures pour les structures *conventionnelles* de cellules photovoltaïques organiques où leurs rôles étaient multiples. Plus récemment, avec la prépondérance des structures inverses, ces matériaux se sont imposés avec succès comme couches interfaciales cathodiques.

Deux métaux oxydés sont généralement choisis comme semi-conducteurs inorganiques de type-n pour leurs propriétés de transparence dans le spectre de la lumière visible et pour la bonne adéquation de leur bande de conduction avec le niveau LUMO du PCBM, il s'agit :

- du dioxyde de titane ou *titanium dioxide* (TiO_2) [2-36], [2-37];
- de l'oxyde de zinc ou *zinc oxide* (ZnO) [2-38].

Le travail d'extraction de chacun de ces matériaux est repris dans la figure 2-13, en les comparant au niveau d'énergie des éléments P3HT et PCBM de la couche active des cellules. La

figure 2-15 représente les matériaux semi-conducteurs de type-n TiO_2 et ZnO sous leurs formes brute et oxydée.



Fig. 2-15. Représentation des deux principaux matériaux semi-conducteurs de type-n employés dans le photovoltaïque organique sous leurs formes brute et oxydée: (a) TiO_2 ; (b) ZnO .

Les caractéristiques comparatives des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse basées sur deux couches interfaciales cathodiques : oxydes de titane amorphe (TiO_x) et anatase (TiO_2) sont présentées sur la figure 2-16 [2-39]. Sous illumination, le rendement (*PCE*) de la cellule employant le TiO_2 (2.48 %) est supérieur à celui avec le TiO_x (2.13 %), ce qui peut être interprété par la différence de densité de charges entre les deux matériaux. Des résultats comparables ont été obtenus avec l'exploitation du ZnO dans des conditions similaires, ce que nous présenterons dans la Section 3 de ce chapitre.

A noter, que la conception d'oxydes métalliques sous forme de structures 3D est une autre approche pour améliorer le rendement (*PCE*) des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse intégrant des couches interfaciales cathodiques. Plusieurs études font état par exemple de différences de performances entre les structures 2D et 3D de couches interfaciales cathodiques à base de ZnO . Ceci est interprété par l'augmentation des interfaces donneur/couche interfaciale accepteur et l'amélioration du transport des électrons vers la cathode [2-40].

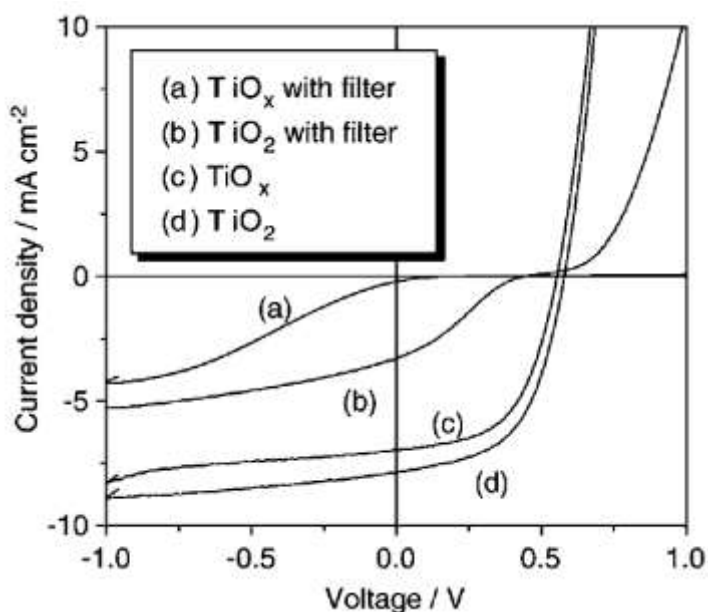


Fig. 2-16. Caractéristiques comparatives de cellules photovoltaïques organiques à structure inverse basées sur deux couches interfaciales cathodiques : oxydes de titane amorphe (TiO_x) et anatase (TiO_2) – image reproduite à partir de [2-39].

2.5. Les dipôles

La modification du travail d'extraction de l'électrode par couche de dipôle est une voie alternative pour générer l'interface requise et pour former un contact ohmique. Le traitement de surface du matériau de l'électrode par une couche de dipôle peut entraîner la modification du travail d'extraction de l'électrode à travers la formation d'un dipôle en surface. La figure 2-17 illustre le simple cas d'un traitement acide et base du matériau d'une électrode.

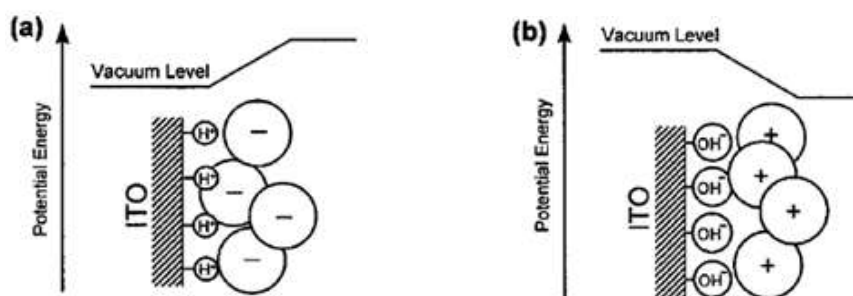


Fig. 2-17. Illustration schématique de l'absorption monocouche d'acide de Bronsted (a) et de bases (b) sur la surface d'une électrode d'ITO. Le niveau quantitatif du vide correspondant est également indiqué sur le graphe - images reproduites à partir de [2-41].

L'arrangement des molécules et des charges résulte d'un changement du travail d'extraction. Un traitement acide entraîne la protonation (ajout d'un proton à un atome ou une molécule) de la surface d'ITO et un dipôle interfacial s'écartant de l'électrode est formé avec les anions (ion qui ayant gagné un ou plusieurs électrons porte une ou plusieurs charge(s) électrique(s) négative(s), ce qui mène à l'augmentation du travail d'extraction de l'électrode. A la différence, un traitement à l'aide d'une base forme un dipôle interfacial se rapprochant de l'électrode ce qui entraîne la réduction du travail d'extraction de cette dernière. Un grand nombre de contre-ion résulte dans une plus grande surface de dipôle et ainsi change le travail d'extraction plus efficacement [2-41].

2.5.1. Les monocouches auto-assemblées (ou SAM)

Dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques, l'ajustement de la hauteur de la barrière d'énergie peut être obtenu par la modification du travail d'extraction de l'électrode en utilisant des monocouches auto-assemblées (self-assembly monolayers ou SAM) en appliquant l'empilement suivant : électrode/SAM/couche photoactive [2-42]. L'intensité et la direction du dipôle détermine le travail d'extraction résultant du substrat modifié par la SAM et de l'interface. En ajustant la barrière d'énergie, il en résulte des améliorations dans les performances du dispositif. De nombreux groupes de chercheur se sont penchés sur l'impact des différentes variétés de SAMs sur le travail d'extraction des électrodes, aussi bien aux interfaces électrode/SAM et SAM/couche active, sur les performances des dispositifs solaires organiques.

Nous prendrons comme exemple les travaux de *Yip et al.* qui ont étudié la modification de l'interface supérieure d'une structure conventionnelle type ZnO/électrode (Al) à partir d'une série de SAMs de type BA-X (para-substituted benzoic acid) avec dipôles négatifs ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$) et positifs ($-\text{SH}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$) [2-43]. Le tableau 2-2 résume l'ensemble des résultats obtenus sur un dispositif photovoltaïque organique de type : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/BA-X(SAM)/Al.

Les SAMs avec un dipôle négatif augmentent le niveau de la barrière d'énergie entre ZnO et l'électrode d'Al, ce qui entraîne une diminution des performances des dispositifs. Les SAMs avec un dipôle positif montrent un effet positif sur les performances photovoltaïques avec un PCE

passant de 3.16 % pour une structure sans SAMs (ZnO/Al) à 4.21 % pour une interface SAMs de type BA-OCH₃/Al. Ces résultats corroborent les niveaux d'intensité du dipôle, puisque le dipôle ayant l'intensité la plus élevée permet d'atteindre des meilleures performances photovoltaïques. Ainsi, les auteurs de cette étude ont montré que l'emploi des SAMs permettait de faire varier les propriétés des électrodes métalliques de façon appropriée pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques.

Cathode configuration	Voc/ V	Jsc/ mA cm ⁻²	FF	PCE [%]	Rp [Ω cm ²]	Rs [Ω cm ²]
ZnO/BA-OCH ₃ /Al	0.65	11.61	0.55	4.21	648.8	1.5
ZnO/BA-CH ₃ /Al	0.64	11.63	0.49	3.63	438.0	2.1
ZnO/BA-H/Al	0.64	11.46	0.48	3.48	583.3	2.2
ZnO/Al	0.6	11.29	0.47	3.16	392.5	3.1
ZnO/BA-SH/Al	0.45	10.44	0.42	1.95	184.7	13.3
ZnO/BA-CF ₃ /Al	0.3	8.97	0.31	0.84	64.1	24.2
ZnO/BA-CN/Al	0.27	8.15	0.28	0.62	47.2	14.4

Tab. 2-2. Résumé des performances photovoltaïques d'un dispositif ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ZnO/BA-X(SAM)/Al élaboré à partir de différent variétés de SAMs à base de BA-X – données reproduites à partir de [2-43].

2.5.2. Les sels métalliques

L'utilisation de sels métalliques (salts) comme couches interfaciales métal/organique a longtemps été l'une des approches les plus en vue dans l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques avec des matériaux comme le fluorure de lithium LiF et le Cesium Carbonate (Cs₂CO₃). Par exemple, le LiF est très utilisé comme interface de l'électrode d'Al dans le cas des structures conventionnelles. Cette intégration permet d'améliorer de manière très significative les performances photovoltaïques des dispositifs solaires organiques [2-44]. Les effets positifs de cette interface sont principalement dûs aux propriétés suivantes :

- le dopage du matériau donneur par le Li ;
- la modification du travail d'extraction de l'électrode à travers la formation d'un dipôle.

A noter qu'à l'origine, l'interface LiF/Al a été utilisée dans le domaine de l'électronique organique et des OLEDs dans des structures avec du tris(8 hydroxyquinoline) aluminium : (Alq₃)/LiF/Al. Il est suggéré que la décomposition du LiF menait au dopage chimique de l'Alq₃ par le Li, les ions de Li⁺ diffusant à l'intérieur et dopant la couche organique. Si ces effets sont favorables aux performances des dispositifs organiques, ils en limitent également la durée de vie. C'est ainsi qu'a été introduit un autre matériau de type sel, le Césium (Cs). Ce dernier est connu pour avoir un plus faible taux de diffusion du dopant que le Lithium ce qui augmente la durée de vie des dispositifs organiques l'employant.

Le Cs est également utilisé pour composer le matériau Cs₂CO₃, qui par ses propriétés de transparence est plus largement exploité à l'interface avec l'ITO (ITO/ Cs₂CO₃) pour l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à structure inverse. Outre la transparence, on exploitera avec ce matériau ses propriétés de modification du travail d'extraction de l'ITO à travers la formation d'un dipôle. La figure 2-18 illustre cette approche (étude de *Huang et al.* [2-45]).

2.6. Les matériaux émergents d'interface

L'oxyde de Graphène (Graphene Oxide - GO) est un autre matériau très intéressant qui a montré des résultats prometteurs en tant que couche sélective des trous (holes selective layer - HSL) efficace pour les VPOs [2-46]. GO est un dérivé oxydé de graphène, qui peut être préparé par oxydation chimique du graphite naturellement abondant en grande quantité et à faible coût. La

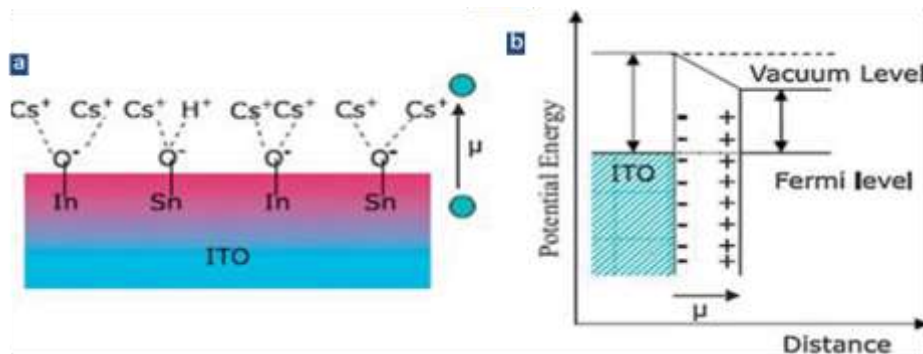


Fig. 2-18. Illustration schématique de l'interfaçage ITO/ Cs_2CO_3 dans l'exploitation d'une cellule photovoltaïque organique : (a) formation du dipôle à l'interface, (b) barrières d'énergie des matériaux mis en jeu – images reproduites à partir de [2-45].

processabilité en solution et ses propriétés électroniques et optiques uniques le rend comme nanomatériau prometteur pour diverses applications. La largeur de la bande interdite de GO a été mesurée à 3.6 eV, tandis que ses HOMO et LUMO ont été mesurés à -5.2 eV et -1.6 eV, respectivement. Le travail d'extraction de GO a été mesuré par la microscopie à sonde de Kelvin, montrant des valeurs comprises entre -4.9 et -5.1 eV [2-46].

Les niveaux d'énergie du GO suggèrent qu'il peut transporter des trous et bloquer les électrons, ce qui le rend un bon matériau sélectif des trous pour le PVO. *Li et al.* ont d'abord exploré l'utilisation de GO comme couche sélective des trous (**HSL**). Pour la cellule photovoltaïque organique à base de P3HT:PCBM et ont démontré que les cellules basés sur une fine couche de nanofeuillets de GO (2 nm) pourraient avoir des performances comparables à ceux utilisant une couche de PEDOT:PSS. Toutefois, les dispositifs avec des films plus épais de GO ont montré des faibles performances en raison de la nature isolante du GO [2-46].

Pour avoir une meilleure compréhension des processus électroniques aux interfaces ITO/GO/BHJ, les auteurs ont effectué des mesures en régime transitoire de court-circuit pour étudier la dépendance de la cinétique de recombinaison des charges du film BHJ sur différents substrats. Les résultats ont montré que le taux de recombinaison des charges dans l'échantillon d'ITO/GO/BHJ est inférieure à celle de l'échantillon l'ITO/BHJ et ITO/PEDOT:PSS/BHJ, ce qui suggère que GO est plus efficace dans la suppression des fuites de courant et de séparation des porteurs de charge par l'intermédiaire du transport de trous à ITO et le blocage des électrons.

2.7. Synthèse

En conclusion, nous avons discuté de l'impact des couches interfaciales sur les performances des cellules solaires organiques et passé en revue un large éventail de matériaux appliqués pour le PVO. Nous avons distingué entre les matériaux métalliques, organiques, inorganiques et semi-conducteurs de type n et p pouvant jouer le rôle de couches interfaciales et examiné les plus importants. Pour le développement de structures photovoltaïque organiques futures avec l'augmentation des rendements et la durée de vie, le bon choix de matériaux d'interface sera essentiel. De nombreux groupes ont démontré que les interfaces améliorées sont essentielles pour un PCE optimisé.

3. Intégration des couches interfaciales dans les cellules PVOs

L'intégration des couches interfaciales dans les cellules photovoltaïques organiques reste un point très délicat dans l'élaboration des cellules photovoltaïques organiques. Pour réaliser la meilleure configuration de ces dispositifs, il s'agit de trouver la bonne combinaison entre : (i) les matériaux (interfaces avec la cathode et l'anode), les structures du dispositif (conventionnelle ou inverse) et les procédés de fabrication (dépôts par voies humides ou sèches).

Il est très difficile d'identifier un seul matériau qui peut simultanément satisfaire à tous les besoins requis. Plusieurs classes de matériaux et leurs hybrides ont été explorés, ce qui inclut les polymères conducteurs, les métaux oxydes, les matériaux réticulables, les polymères à électrolytes conjugués, les molécules fonctionnelles auto-assemblées et les matériaux à base de graphène. Les concepts et les propriétés interfaciales de ces matériaux à la fois dans le cas de structures conventionnelles et inverses de cellules photovoltaïques organiques seront discutés. Aussi, il sera mis en évidence l'intégration de ces matériaux d'interface avec les hautes performances des polymères à faible gap de conduction et les dérivés fullerènes comme matériaux actifs pour produire des dispositifs photovoltaïques stables et efficaces. Les niveaux d'énergie de ces matériaux actifs et interfaciaux sont présentés sur la figure 2-13.

Dans cette section, nous réaliserons une synthèse de l'ensemble des matériaux appliqués pour les couches interfaciales selon les structures des cellules photovoltaïques organiques. Nous nous aiderons pour ce faire, du travail de synthèse réalisé par *Yip et al.* et le groupe du Pr. A. Jen de l'Université de Washington (Etats-unis) [2-47].

Cette étude se basera sur l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à partir d'électrodes transparentes de type ITO déposé sur des substrats en verre, ce qui reste aujourd'hui encore la configuration la plus employée pour ces dispositifs.

3.1. Structure conventionnelle

Le tableau 2-3 représente une synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle pour différentes configurations de couches interfaciales (anode et cathode). L'ensemble de ces données est référencé dans l'article de *Yip et al.* dont s'inspire cette synthèse [2-47].

3.1.1. Généralités

Le polymère conducteur PEDOT:PSS reste le matériau le plus couramment utilisé dans les couches interfaciales anodiques des structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques. Souvent déposé sur ITO et associé à la couche active P3HT:PCBM (ex : PC₆₁BM), cette configuration est en train de changer avec l'évolution des polymères donneurs ayant des niveaux HOMO plus profonds (ex : -5.64 V) tel que le matériau PCDTBT:PC₇₁BM.

Le travail d'extraction du PEDOT:PSS a ainsi été augmenté pour améliorer le contact ohmique et maximiser V_{oc} . Cette évolution a déjà permis d'atteindre des rendements records dont le plus élevé était $PCE = 8.4\%$ en 2011 [2-47].

3.1.2. Cas des couches interfaciales anodiques

On notera également que de plus en plus de solutions sont proposées pour remplacer le PEDOT:PSS. Dans les matériaux organiques, le choix s'est porté sur des solutions telles que le PSSA-g-PANI (self-doped, grafted copolymer) et le SPDPA (self-doped conducting polymer, sulfonated poly-(diphenylamine)) dont la conductivité et l'acidité peuvent être mieux contrôlées. Les matériaux transporteur de charges réticulables sont une autre classe de matériaux organiques

envisagés pour remplacer le PEDOT:PSS : TFB-PABTSi₂, TPA-PFCB et BT-BTPA/p-IDT-BTA. Ce dernier matériau a été testé avec un polymère donneur à faible gap (PIDT-PhanQ dans la couche à hétérojonction).

Les matériaux inorganiques ne sont pas oubliés pour autant et l'on voit de plus en plus de solutions à base de métaux oxydés apparaître remplaçant le PEDOT:PSS. Les propriétés optique, électrique et mécanique de ces matériaux les rendent très efficaces dans l'emploi de couches interfaciales anodiques. On les retrouve par exemple dans les semi-conducteurs de type-p comme le NiO, V₂O₅ et MoO₃ (on peut aussi envisager l'utilisation du WO₃). Cependant, leur emploi reste encore à l'état de premières études. Ils pourraient pourtant se déployer avec l'amélioration des techniques de dépôt (voir la section Procédés des couches interfaciales).

A noter l'emploi récent d'oxyde de graphène (GO) comme couche interfaciale anodique et les très bonnes performances obtenues avec ces matériaux dans les cellules photovoltaïques.

Tab. 2-3. Synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle dans différentes configurations de couches interfaciales. A noter que l'ensemble de ces données est référencé dans l'article de *Yip et al.* dont s'inspire cette synthèse [2-47].

Configuration anodique (sur substrat verre)	Couche photoactive	Configuration cathodique	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/Ca	0.61	10.6	67	4.4	[2-62]
ITO/PANI-g-PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al	0.59	10.9	62	4.0	[2-63]
ITO/SPDPA	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/Ca	0.60	10.3	68	4.2	[2-64]
ITO/TFB-PABTSi ₂	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/LiF	0.54	9.3	63	3.1	[2-65]
ITO/TPA-PFCB/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/Ca	0.61	9.4	67	3.9	[2-66]
ITO/BT-BTPA/p-IDT-BTA	PIDT-phanQ:PC ₆₁ BM	Al/Ca	0.85	9.5	66	5.5	[2-67]
ITO/NiO (sputtered)	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/LiF	0.64	11.3	69	5.2	[2-32]
ITO/NiO (sol-gel)	PCDTBT:PC ₇₁ BM	Al/Ca	0.88	11.5	65	6.7	[2-68]
ITO/VO _x (sol-gel)	P3HT:PC ₆₁ BM	Ag/Al	0.53	9.6	59	3.0	[2-69]
ITO/MoO ₃ (vac)	PCDTBT:PC ₇₁ BM	Al/TiO _x (sol-gel)	0.89	10.9	67	6.5	[2-70]
ITO/MoO ₃ (NPs)	P3HT:PC ₆₁ BM	Al	0.57	7.7	67	2.9	[2-71]
ITO/GO	P3HT:PC ₆₁ BM	Al	0.57	11.4	54	3.5	[2-46]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/TiO _x (sol-gel)	0.61	11.1	66	5.0	[2-72]
ITO/PEDOT:PSS	PCDTBT:PC ₇₁ BM	Al/TiO _x (sol-gel)	0.88	10.6	66	6.1	[2-73]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/TiO _x C ₆ (NPs)	0.58	10.8	67	4.2	[2-74]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/ZnO(NPs)/SAM	0.65	11.1	63	4.6	[2-75]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/ZnO(NPs)-PEG	0.60	10.7	69	4.4	[2-76]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/P(VDF-TrFE)	0.59	12.8	60	4.5	[2-77]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/WPF-6oxy-F	0.64	10.1	60	3.9	[2-78]
ITO/PEDOT:PSS	PCDTBT:PC ₇₁ BM	Al/PF2(6-b-P3TMAHT)	0.89	10.6	67	6.5	[2-79]
ITO/PEDOT:PSS	PEC ₂ -DTQ _x -PC ₇₁ BM	Al/PFN	0.81	10.4	66	6.1	[2-80]
ITO/PEDOT:PSS	PTB7:PC ₇₁ BM	Al/Ca/PFN	0.76	15.8	70	8.4	[2-48]
ITO/PEDOT:PSS	P3HT:PC ₆₁ BM	Al/PEG-C ₆₀	0.66	10.5	65	4.4	[2-81]
ITO/PEDOT:PSS	PIDT-phanQ:PC ₆₁ BM	Ag/C ₆₀ -surfactant	0.88	11.5	61	6.2	[2-82]

3.1.3. Cas des couches interfaciales cathodiques

Les matériaux Ca et LiF restent les principaux matériaux utilisés dans des couches interfaciales cathodiques entre l'électrode Al et la couche photoactive à base de polymères donneurs. On observe cependant que ces matériaux commencent à être remplacés par des solutions à base d'oxydes métalliques ou semi-conducteur de type-n, tels que le TiO_x et le ZnO dont les procédés de dépôt s'améliorent constamment, étant même compatibles avec les techniques de type *roll-to-roll*.

3.2. Structure inverse

Le tableau 2-4 représente une synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse pour différentes configurations de couches interfaciales (anode et cathode). L'ensemble de ces données est référencé dans l'article de *Yip et al.* dont s'inspire cette synthèse [2-47].

3.2.1. Cas des couches interfaciales cathodiques

L'un des premiers matériaux appliqués comme couche interfaciale cathodique dans les cellules photovoltaïques organiques inverses a été le carbonate de césium Cs_2CO_3 . Ce matériau s'aligne sur le travail d'extraction de l'ITO en réduisant ce dernier de 4,66 eV à 3,06 eV, facilitant ainsi la collecte des électrons au niveau de la cathode. Cependant, les propriétés d'isolant du Cs_2CO limitent sa généralisation comme matériau interfacial cathodique appliqué aux dispositifs photovoltaïques organiques inverses.

Comme observé dans le cas des cellules conventionnelles, le TiO_x et le ZnO prennent de plus en plus l'ascendant sur les autres matériaux dans l'élaboration des couches interfaciales destinées aux cellules photovoltaïques organiques. Ceci est encore beaucoup plus marqué dans le cas des structures inverses de ces dispositifs. Ces oxydes métalliques ou semi-conducteurs de type-n peuvent modifier les électrodes à base d'ITO et ainsi faciliter la collecte des électrons pour une meilleure efficacité des dispositifs photovoltaïques. Cependant, les propriétés de transport des charges des films à base d'oxydes métalliques restent encore fortement dépendantes de la morphologie et de la cristallinité de ces matériaux, ce qui nécessite d'importants efforts de recherche pour développer de nouvelles méthodes de dépôt de couches minces et améliorer ces propriétés propres aux TiO_x et ZnO.

Dans le cas du TiO_x , les premiers procédés ont été élaborés à partir de solutions sol-gel obtenues à basse température et déposées sur ITO. Ces couches interfaciales ont permis d'atteindre des rendements $PCE = 3.1 \%$ pour des cellules photovoltaïques organiques inverses élaborées à partir de P3HT:PCBM. En modifiant le film de TiO_x avec de l'électrolyte de polymère à base de polyfluorène (FPQ-Br), les performances des cellules ont été améliorées et $PCE = 3.6 \%$ a pu être atteint. Le rôle de l'électrolyte de polymère était dans ce cas d'introduire un dipôle d'interface qui abaisse la barrière d'énergie entre l'ITO et la couche photoactive à base de P3HT:PCBM, entraînant la réduction de la résistance de contact interfacial. Les électrolytes de polymères conjugués, telle que le WPF-6 oxy-F, peuvent également être directement employés sur l'ITO pour réduire le travail d'extraction de cette dernière de 4,66 à 4,22 eV. Cependant, malgré l'intérêt de ces solutions sol-gel pour l'élaboration de TiO_x , elles restent tout de même peu favorables à la mobilité des électrons, sauf en augmentant les températures de recuit, ce qui freine leur développement.

L'utilisation du ZnO comme matériau pour la réalisation de couches interfaciales cathodiques se rapproche des performances obtenues avec le TiO_x . En effet, le ZnO et le TiO_x (ou TiO_2) ont des structures de bande très similaires. Cependant, la mobilité des électrons est beaucoup plus importante dans le cas des films de ZnO, ce qui donne à ce matériau un avantage indéniable sur le

TiO_x [2-48]. Dans les premières cellules photovoltaïques inverses à base de P3HT:PCBM, le ZnO fut élaboré à partir de solution sol-gel appliqué sur l'ITO. Par la suite, l'utilisation du ZnO à partir de nanoparticules (NPs) s'est imposée car ne nécessitant pas de traitements thermiques élevés ou incompatibles avec les substrats flexibles. Les meilleurs rendements restent cependant encore ceux obtenus des cellules utilisant dans leur fabrication des solutions sol-gel (exemple : $PCE = 7.4\%$ pour une structure verre/ITO/ZnO (sol-gel)/PDTGTPD:PC₇₁/MoO₃/Ag [2-49]).

Tab. 2-4. Synthèse des principales caractéristiques connues des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse dans différentes configurations de couches interfaciales. A noter que l'ensemble de ces données est référencé dans l'article de *Yip et al.* dont s'inspire cette synthèse [2-47]

Configuration cathodique (sur substrat verre)	Couche photoactive	Configuration anodique	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	Ref
ITO/CS ₂ CO ₃	P3HT:PC ₆₁ BM	V ₂ O ₅ /Al	0.59	11.1	63	4.2	[2-83]
ITO/TiO _x (sol-gel)	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Au	0.56	9.0	62	3.1	[2-37]
ITO/TiO _x /FPQ-Br	P3HT:PC ₆₁ BM	MoO ₃ /Au	0.58	8.9	70	3.6	[2-84]
ITO/WPF-6-oxy-F	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.66	8.8	59	3.4	[2-85]
ITO/ZnO (sol-gel)	PDTGTPD:PC ₇₁ BM	MoO ₃ /Ag	0.85	12.6	68	7.3	[2-86]
ITO/ZnO (sol-gel)	PCDTBT:PC ₇₁ BM	MoO ₃ /Ag	0.88	10.4	69	6.3	[2-87]
ITO/ZnO (sol-gel)	aPTPTBT:PC ₇₁ BM	VO _x (sol-gel)/Ag	0.82	11.6	53	5.0	[2-88]
ITO/ZnO NPs	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.62	10.7	54	3.6	[2-89]
ITO/ZnO NPs/C ₆₀ -SAM	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.63	12.0	61	4.5	[2-90]
ITO/ZnO (sol-gel)/C-PCBSD	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.60	12.8	58	4.4	[2-91]
ITO/ZnO (sol-gel)/C-PCBSD	P3HT:ICBA	PEDOT:PSS/Ag	0.84	12.4	60	6.2	[2-92]
ITO/n-doped P-PCBM-S	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.63	9.1	44	2.5	[2-93]
ITO/n-doped PNDI-1Th	P3HT:PC ₆₁ BM	PEDOT:PSS/Ag	0.59	10.0	58	3.4	[2-94]
ITO/SPMA	P3HT:PC ₆₁ BM	V ₂ O ₅ /Al	0.60	10.5	57	3.6	[2-95]
ITO/(P3HT/PEDOT:PSS)n	P3HT:PC ₆₁ BM	V ₂ O ₅ /Al	0.54	7.1	46	1.9	[2-96]
ITO/TiO ₂	P3HT:PCBM	SPDA/Au/Ag	0.58	10.5	64	3.9	[2-97]
ITO/ZnO (sol-gal)	P3HT:PC ₆₁ BM	TPD-BVB/Au	0.60	7.9	62	3.0	[2-98]
ITO/ ZnO NPs/C ₆₀ -SAM	P3HT:PC ₆₁ BM	GO/Ag (ou Au ou Al)	0.62	10.3	62	3.9	[2-99]
ITO/ZnO NPs	PIDT-phanQ:PC ₇₁ BM	GO/Ag	0.86	10.9	62	5.9	[2-100]

A noter également l'ajout de self-assembly monolayers (SAM) pour modifier les caractéristiques des films de ZnO ou de métaux oxydés. Cette approche permet d'améliorer les propriétés des couches interfaciales en agissant essentiellement sur les énergies de surfaces de ces dernières pour un meilleur contact avec les couches à hétérojonction en volume des cellules photovoltaïques.

L'ensemble de ces éléments liés montre l'ascendant croissant du ZnO par rapport aux autres matériaux dans l'élaboration des couches interfaciales cathodiques appliqués aux cellules photovoltaïques organiques inverses.

3.2.2. Cas des couches interfaciales anodiques

Avant d'aborder cette étude, on remarquera que les électrodes anodiques employées dans les cellules photovoltaïques organiques inverses sont aujourd'hui clairement basées sur les matériaux métalliques, notamment l'argent (Ag). Ce choix s'est imposé face à l'or (Au) qui, malgré un travail d'extraction plus favorable aux cellules inverses (travail d'extraction supérieur à l'Ag), pose des problèmes de diffusion dans les couches inférieures lors des procédés de dépôt par évaporation, ce qui a pour conséquence de dégrader les performances des cellules.

L'aluminium (Al) n'est pas non plus un choix compatible avec les structures inverses pour son trop faible travail d'extraction, entraînant un risque d'oxydation de l'électrode et l'instabilité des cellules dans le temps.

La prédétermination de l'électrode anodique va bien entendu largement orienter le choix des matériaux dans les couches interfaciales anodiques. Ainsi, en étudiant dans la littérature récente l'ensemble des solutions proposées, on montrera que deux types de matériaux s'imposent aujourd'hui dans le domaine :

- matériau inorganique : le trioxyde de molybdène (MoO_3) pour ses propriétés ohmiques et énergétiques en meilleure adéquation avec l'électrode Ag que d'autres oxydes métalliques comme le V_2O_5 , WO_3 et CuO ou Cu_2O (utilisé dans les OLEDs).
- matériau organique : le PEDOT:PSS dont les niveaux d'énergie s'alignent favorablement avec ceux de l'Ag et qui présente aussi l'avantage de la souplesse et la facilité de dépôt des matériaux organiques. Cependant, le PEDOT:PSS reste un matériau très sensible à l'humidité et à l'oxygène ce qui le rend moins intéressant en termes de stabilité. De plus, du fait de sa forte énergie de surface, supérieure à celle de la couche active à base de P3HT:PCBM, ce matériau ne présente pas une bonne mouillabilité lors de son dépôt, ce qui entraîne une moins bonne homogénéité de cette couche interfaciale.

Comme avancé précédemment, le MoO_3 s'impose aujourd'hui comme le matériau des couches interfaciales anodiques dans le cas de structure inverse de cellules photovoltaïques organiques.

3.3. Synthèse

Toutes ces études semblent montrer qu'aujourd'hui le ZnO s'impose comme l'un des matériaux les mieux adaptés aux couches interfaciales cathodiques appliquées dans les cellules photovoltaïques organiques (conventionnelles et inverses). Si ce matériau s'est imposé, c'est en grande partie du à ses propriétés intrinsèques :

- une bonne stabilité chimique
- un travail d'extraction correspondant aux niveaux d'énergie des couches actives à base de P3HT:PCBM.
- des caractéristiques optiques favorables : bonne transparence et absorption des photons dans la zone d'émission des ultraviolets et sa transparence
- une forte conductivité électrique

Les recherches dans ce domaine ont été très prolifiques ces cinq dernières années et ne semblent pas faiblir car de nombreux aspects restent encore à étudier comme le matériau en lui-même, ses méthodes de dépôt et sa compatibilité avec des substrats flexibles et des procédés *roll-to-roll*.

Nous dédions la section suivante à l'ensemble des procédés d'élaboration des couches interfaciales à base de ZnO existant dans la littérature et leurs effets sur les cellules photovoltaïques organiques.

4. Procédés de dépôt des couches interfaciales : étude du ZnO

De nombreuses techniques de fabrication existent pour faire croître des couches interfaciales à base de ZnO [2-50]. La plupart d'entre elles se basent sur des procédés par voies humides, comme les solutions de type sol-gel ou à base de nanoparticules. En effet, ces techniques offrent une bonne compatibilité avec les substrats flexibles et par conséquent avec les procédés de type *roll-to-roll*. Elles ont ainsi été longtemps privilégiées par rapport à d'autres techniques. Cependant, comme nous le verrons dans cette section, ces solutions présentent également de nombreux désavantages relatifs à la qualité et la stabilité des couches développées.

C'est ainsi que les procédés par voies sèches, malgré leur handicap de nécessiter des phases de dépôt sous vide, ont commencé à apparaître comme des méthodes de dépôt susceptibles de remplacer celles par voies humides. Par exemple, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition - CVD) ou par pulvérisation (sputtering) sont devenus très concurrentiels pour la fabrication de couches interfaciales à base d'oxydes métalliques comme le TiO_x ou le ZnO. Cette tendance s'est même accélérée avec l'avènement d'équipements de dépôt sous vide compatibles avec les procédés de type *roll-to-roll*. Il reste cependant de nombreuses études à effectuer pour connaître les conditions optimales d'utilisation de ces techniques (température, pression, débit) et de l'effet de ces dernières sur les différents substrats de dépôt employés dans le cas de cellules photovoltaïques organiques. Nous présenterons brièvement dans cette section les techniques de dépôt sous vide les plus utilisées dans le domaine du solaire organique et énumérerons les recherches en cours ou à développer dans la cas précis des couches interfaciales à base de ZnO.

4.1. Dépôt de ZnO par voies humides

4.1.1. Procédés sol-gel

Dans les premières cellules photovoltaïques inverses à base de P3HT:PCBM, le ZnO fut élaboré à partir de solution sol-gel appliqué sur l'ITO. On observera dans ces cas que la qualité cristalline du ZnO dépendra de la température de recuit appliquée. Plus le recuit thermique sera élevé, plus les propriétés électriques du ZnO seront améliorées et par conséquent les performances photovoltaïques des cellules [2-51]. Dans ces conditions, les meilleurs rendements ($PCE = 7,3\%$) ont été produits à partir de couche à hétérojonction en volume de type PDTGTPD:PC₇₁BM.

Cependant, de telles conditions thermiques ne sont pas compatibles avec des procédés pour substrat flexible qui exigent des températures inférieures à 200 °C, voire moins pour certains plastiques. Plus récemment, le groupe d' A. J. Heeger (University of Santa Barbara, U.S.) a démontré que l'élaboration de ZnO par sol-gel pouvait être obtenue à des températures basses (130, 150 et 200 °C), compatibles avec des procédés sur substrat flexible [2-52]. Les rendements de telles cellules atteignant un $PCE = 6,3\%$ pour une couche à hétérojonction en volume élaborée à partir de PCDTBT:PC₇₁BM. Cette voie semble la plus prometteuse dans l'utilisation des solutions sol-gel pour constituer les couches interfaciales cathodiques à base de ZnO pour cellules inverses.

4.1.2. Procédés à base de nanoparticules

L'autre voie fréquemment utilisée pour le dépôt de films de ZnO comme couches interfaciales de cellules photovoltaïques organiques est le procédé à base de nanoparticules de ZnO (ZnO nanoparticles - NPs) [2-53]. Cette solution est très populaire car elle permet de développer des nanostructures de ZnO de faible dimension avec des performances équivalentes à la caractéristique intrinsèque ou en volume du ZnO, un procédé simple de synthèse des nanoparticules de ZnO peut être obtenu via une hydrolyse et une condensation d'acétate de zinc dihydraté utilisant de l'hydroxyde de potassium et du méthanol. Le film de ZnO qui en résulte a

une bonne mobilité d'électrons (environ $0.066 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$), sans l'ajout post-production de traitement thermique [2-54]. De nombreuses structures inverses de cellules photovoltaïques organiques, incorporant un film mince de nanoparticules de ZnO comme couches interfaciales cathodiques, ont été largement étudiées. Il a ainsi été prouvé que ces dispositifs produits à température ambiante affichaient des performances similaires à celles obtenues à partir d'un procédé à haute température d'une solution de sol-gel.

Cependant, les solutions de ZnO à base de nanoparticules sont aussi connues pour leur instabilité et leurs propriétés qui dépendent fortement de la taille des particules. Ceci empêche également de contrôler précisément l'épaisseur du film formé. Toutes ces contraintes de fabrication rendent une telle solution difficile à exploiter dans un processus industriel où la reproduction des couches produites doit être la plus régulière possible.

4.2. Dépôt de ZnO par voies sèches

4.2.1. Approche générale

Les procédés de dépôt par voie sèche pour la croissance de films de ZnO peuvent être regroupés en deux principales catégories :

- les procédés de dépôt chimique en phase vapeur;
- les procédés de dépôt physique en phase vapeur.

Ces deux techniques sont basées sur une déposition des couches à partir d'une phase gazeuse (vapeur métallique). Les techniques de dépôt sous vide en phase vapeur font toutes intervenir trois étapes distinctes dans le processus d'élaboration d'une couche mince :

1. création de vapeur métallique : cette première étape peut être réalisée soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), soit par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition - PVD) ;
2. transfert de la vapeur en milieu plasmatisé : les différents constituants de la vapeur produite forment le plasma métallique. Une fois la phase vapeur produite, elle doit être transférée de la source d'atomisation jusqu'au substrat à revêtir sans trop perdre ses caractéristiques physiques d'origine. Le transfert de la phase vapeur se fait à l'aide d'un champ électrique ;
3. condensation de dépôt sur le substrat : la vapeur qui atteint le substrat doit se condenser uniformément de façon à faire croître le film mince sur le substrat polarisé négativement.

Même si le coût des techniques de dépôts chimique et physique en phase vapeur est très élevé, les possibilités d'application et les avantages sont importants. Les films minces qui peuvent être obtenus par ces techniques sont très denses et homogènes. Sa reproductibilité est excellente si on la compare avec les solutions par voies humides.

4.2.1.1. Création de vapeur par dépôt chimique en phase vapeur

La production de la phase vapeur est basée sur une réaction chimique. Les atomes du métal sont libérés du composé par suite de cette réaction. Le procédé est conduit sous pression atmosphérique dans des atmosphères gazeuses comprenant en général des vapeurs de composés chimiques du métal à déposer.

4.2.1.2. Création de vapeur par dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur est conduit sous basse pression (10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques, soit la pulvérisation cathodique et l'évaporation :

- a) Pulvérisation cathodique : cette technique résulte du bombardement d'une cible par des particules énergétiques, généralement des ions positifs (argon, néon) accélérés d'un plasma gazeux. La cible est dans ce cas portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où son nom de pulvérisation cathodique.
- b) Sublimation : L'évaporation des substances à déposer peut être obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule, induction, faisceau laser, arc électrique, faisceau d'électrons, plasma, électrodes, rayonnement, résistance, ou décharge au gaz.

4.2.1.3. Types d'équipement pour dépôt CVD et PVD

Il existe aujourd'hui de nombreux équipements de dépôt en phase vapeur types PVD et CVD. Dans le cadre de cette thèse, nous n'aborderons que la technique de pulvérisation cathodique magnétron à radio fréquence (rf) comme nous le décrirons dans la section suivante. Par contre, une comparaison de cette technique de pulvérisation avec les autres types d'équipements pour dépôt CVD et PVD sera repris dans le tableau 2-5 dans le cas des couches interfaciales à base de ZnO appliquées aux cellules photovoltaïques organiques. Dans cette synthèse, les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques seront abordés.

4.2.2. Technique de pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD) de couches minces. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat [2-55], [2-56]., [2-57].

4.2.2.1. Principe

L'application d'une différence de potentiel entre la cible (cathode) et l'anode (substrat) au sein d'une atmosphère raréfiée (sous vide pour une pression entre 1 et 100 Pa, afin de polluer le moins possible le substrat) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière, comme le montre la figure 2-20a. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes de la cible sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film.

Une photographie d'un plasma créé par pulvérisation cathodique en cours d'un dépôt de couche mince est présentée sur la figure 2-20b.

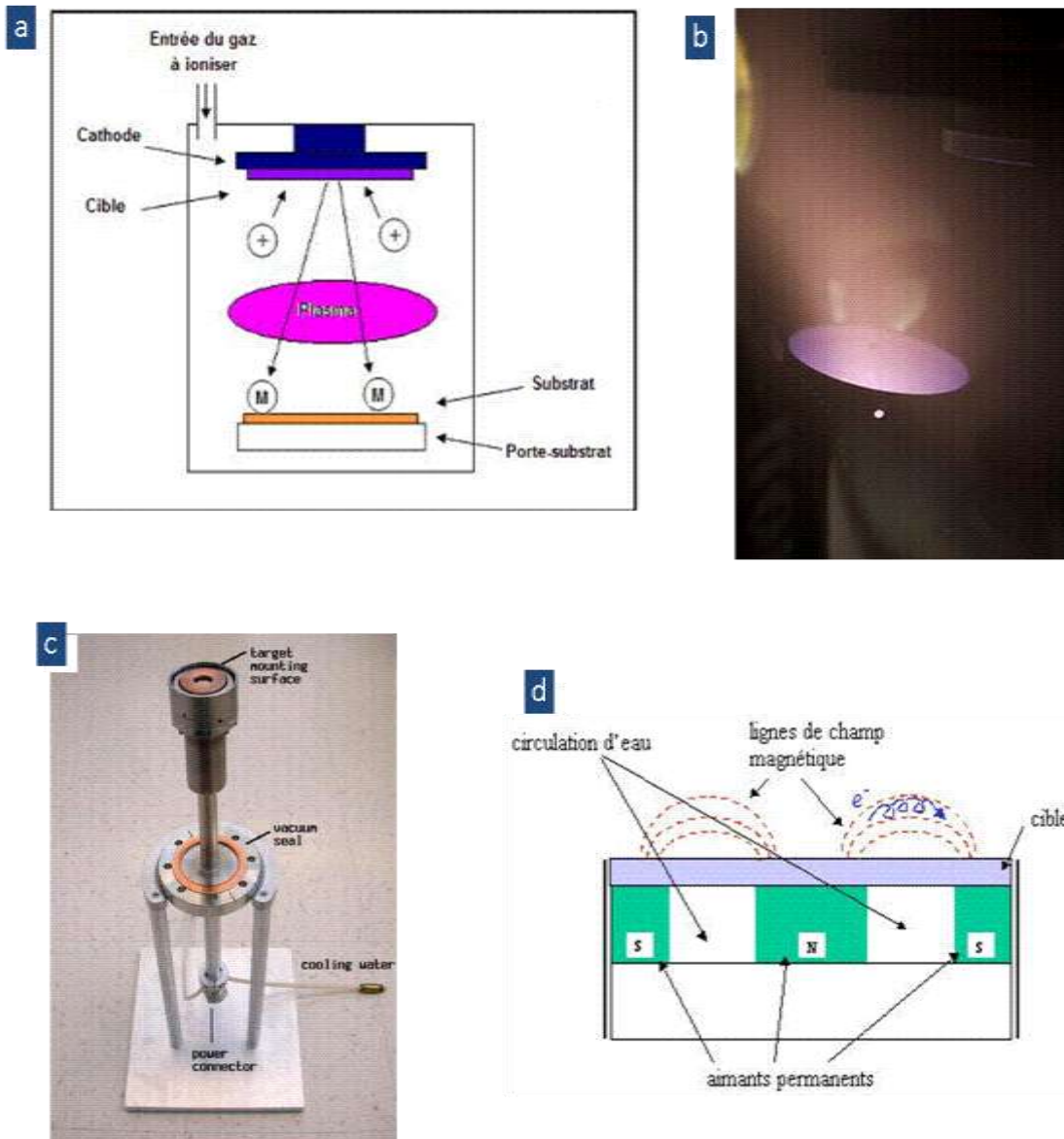


Fig. 2-20. Illustration des techniques de pulvérisation cathodique magnétron (a) schéma de principe de la pulvérisation cathodique (b) pulvérisation cathodique en cours de dépôt de couche mince ; (c) canon magnétron à pulvérisation; (d) configuration d'une cathode magnétron.

4.2.2.2. La pulvérisation cathodique magnétron

Il existe différents types de dépôt utilisant les principes de pulvérisation cathodique, tels que la pulvérisation cathodique triode, la pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance (High power impulse magnetron sputtering – HIPIMS), la pulvérisation par cathode creuse (Glow flow sputtering – GFS), la pulvérisation par faisceau d'ions (Ion-beam sputtering – IBS), le dépôt assisté par canon à ions (Ion beam assisted deposition – IBAD) et la pulvérisation cathodique magnétron.

Toutes ces sources de pulvérisation sont habituellement des magnétrons qui utilisent des champs magnétiques pour emprisonner des électrons près de la surface du magnétron sur lequel est fixée la cible. Nous présenterons ici le type de dépôt que nous emploierons dans cette thèse, soit la pulvérisation cathodique magnétron [2-58].

Dans la technique de pulvérisation cathodique magnétron, les électrons suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique subissant plus de collisions

ionisantes avec les éléments neutres gazeux près de la surface de cible. Le gaz de pulvérisation est inerte, typiquement de l'argon (Ar). Le supplément d'ions argon créés par suite de ces collisions conduit à une vitesse de dépôt plus élevée. Cela a pour conséquence que le plasma peut être maintenu à une plus basse pression. Les atomes pulvérisés sont électriquement neutres et donc insensibles au piège magnétique. L'accumulation de charges sur des cibles isolantes peut être évitée par l'utilisation du mode rf dans lequel le signe de la polarisation anode-cathode est changé à haute vitesse (13.56 MHz). La figure 2-20c présente un canon magnétron à pulvérisation alors que la configuration de la cathode magnétron est illustrée sur la figure 2-20d.

4.2.2.3. Comparaison avec d'autres méthodes de dépôt

Un important avantage de la pulvérisation cathodique comme technique de dépôt est que les films déposés ont la même composition que le matériau source. Le transfert presque stœchiométrique entre le film et la cible peut surprendre du fait que le rendement de pulvérisation dépend de la masse atomique des atomes dans la cible. On pourrait donc s'attendre à ce qu'un composant d'un alliage ou d'un mélange pulvérise plus rapidement que les autres composants, menant à un enrichissement de ce composant dans le dépôt. Cependant, comme seuls les atomes à la surface de la cible peuvent être pulvérisés, l'éjection plus rapide d'un élément laisse la surface enrichie avec les autres, ce qui compense efficacement la différence dans les vitesses de pulvérisation. Ceci contraste avec les techniques thermiques d'évaporation, où un composant de la source peut avoir une pression vapeur plus élevée, ce qui conduit à un film déposé avec une composition différente de la source.

Par contre, les substrats en plastique ne sont en général pas recommandés pour ce type de méthode de dépôt et sont généralement traités par évaporation.

Une comparaison de cette technique de pulvérisation avec les autres types d'équipement pour les dépôts CVD et PVD sera repris dans le tableau 2-5.

Tab. 2-5. Synthèse des techniques de dépôts CVD et PVD pour l'intégration de couches interfaciales à base de ZnO dans des cellules photovoltaïques organiques.

<i>Equipements</i>	<i>Types de dépôt en phase vapeur</i>	<i>Avantages et inconvénients</i>	<i>Ref.</i>
Pulvérisation cathodique magnétron (sputtering magnétron)	PVD	- vitesse de dépôt élevée, faibles températures de dépôt (température ambiante), dépôt sur de grandes surfaces (compatible <i>roll-to-roll</i>) - cible sensible à la fissuration, réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse.	[2-58]
Plasma-enhanced vapour deposition (PECVD)	CVD	- vitesse de dépôt faible, températures de dépôt relativement basses (< 300 °C) - difficulté de déposer des matériaux purs, inhomogénéités sur des pièces de géométrie complexe, difficulté de dépôt sur des grandes surfaces.	[2-59]
Microwaves plasma chemical vapor deposition (MPCVD)	CVD	- vitesse de dépôt élevée, faibles températures de dépôt. - dépôt non uniforme en épaisseur.	[2-60]
Atomic layer deposition (ALD)	CVD	- vitesse de dépôt long, faible température de dépôt. - dépôt uniforme couche par couche, contamination due à la vitesse de dépôt.	[2-61]

Toutes ces sources de pulvérisation sont habituellement des magnétrons qui utilisent des champs magnétiques pour emprisonner des électrons près de la surface du magnétron sur lequel est fixée la cible. Nous présenterons ici le type de dépôt que nous emploierons dans cette thèse, soit la pulvérisation cathodique magnétron [2-58].

5. Synthèse et positionnement de thèse

En explorant dans ce chapitre l'ensemble des fonctions et composantes des couches interfaciales, nous avons pu exposer l'importance de ces recherches en vue de l'expansion du photovoltaïque organique.

A partir d'un état de l'art des nombreux travaux qui ont été menés de part le monde, nous avons analysé entre autre l'influence des matériaux d'interface et les techniques de dépôt sur les performances des cellules photovoltaïques organiques. Ainsi, il est apparu que l'émergence d'oxydes métalliques de type TiO_2 et ZnO déposés par voie sèche, permet aujourd'hui d'envisager une nouvelle approche de fabrication de ces dispositifs.

En effet, l'exemple du dépôt par pulvérisation cathodique de couches interfaciales à base de ZnO rentre parfaitement dans les objectifs de production à grande échelle de cellules photovoltaïques organiques et permet également d'envisager des accroissements des performances et de la stabilité des cellules.

Cependant, avant d'aborder cette thèse, peu d'étude avait encore confronté ce matériau comme couche interfaciale déposée par voie sèche dans le cas de procédés de type *roll-to-roll* ou de l'utilisation de substrats flexibles. Il était donc opportun d'engager des recherches dans ce domaine d'application et d'explorer les propriétés et l'apport de ces couches interfaciales dans les structures et composantes des cellules photovoltaïques organiques.

Nous avons choisi de prospecter dans ce domaine en utilisant le ZnO comme oxyde métallique déposé par technique de pulvérisation cathodique. C'est dans ce contexte que s'est formée notre collaboration avec nos partenaires de l'IPCMS (A. Dinia, S. Colis et G. Schmerber), lesquels ont partagé nos recherches en apportant leur expertise dans le domaine des oxydes métalliques et des techniques de dépôt par voie sèche et plus particulièrement celle par pulvérisation cathodique magnétron rf.

Pour mener à bien nos travaux, nous nous sommes fixés quatre thèmes d'étude liés à l'exploitation des cellules photovoltaïques organiques et l'apport des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique dans ces configurations:

- (i) Cas des structures conventionnelles et inverses ;
- (ii) influence des substrats rigides et flexibles ;
- (iii) compatibilité avec des procédés de type *roll-to-roll* ;
- (iv) applications sur des matériaux transparents conducteurs à base de graphène.

Références

- 2-1. R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, *The role of buffer layers in polymer solar cells*, Energy & Environmental Science, 4, 285-310, 2011.
- 2-2. H. Ma, H.-L. Yip, F. Huang, and A. K.-Y. Jen, *Interface engineering for organic electronics*, Advanced Functional Materials, 20, 1-18, 2010.
- 2-3. R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, *Interface materials for organic solar cells*, Journal of Materials Chemistry, 20, 2499-2512, 2010.
- 2-4. L.-M. Chen, Z. Xu, Z. Hong, and Y. Yang, *Interface investigation and engineering - achieving high performance polymer photovoltaic devices*, Journal of Materials Chemistry, 20, 2575-2598, 2010.
- 2-5. C.-Z. Li, H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, *Functional fullerenes for organic photovoltaics*, J. Mater. Chem., 22, 4161, 2012.
- 2-6. F. Huang, Y.-J. Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu, and A. K.-Y. Jen, *Crosslinkable hole-transporting materials for solution processed polymer light-emitting diodes*, Journal of Materials Chemistry, 18, 4495-4509, 2008.
- 2-7. G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, *Efficient inverted polymer solar cells*, Applied Physics Letters, 88, 253503, 2006.
- 2-8. K. Suemori, M. Yokoyama, and M. Hiramoto, *Electrical shorting of organic photovoltaic films resulting from metal migration*, Journal of Applied Physics, 99, 036109, 2006.
- 2-9. A. Kumar, S. Sista, and Y. Yang, *Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells*, Journal of Applied Physics, 105, 094512, 2009.
- 2-10. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, *New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells*, Advanced Materials, 18, 572-576, 2006.
- 2-11. A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, and A. J. Heeger, *Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells*, Applied Physics Letters, 95, 013302, 2009.
- 2-12. M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, *Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends*, Nature Materials, 7, 2008.
- 2-13. J. Jo, S.-I. Na, S.-S. Kim, T.-W. Lee, Y. Chung, S.-J. Kang, D. Vak, and D.-Y. Kim, *Three-dimensional bulk heterojunction morphology for achieving high internal quantum efficiency in polymer solar cells*, Advanced Functional Materials, 19, pp. 2398-2406, 2009.
- 2-14. A. Orimo, K. Masuda, S. Honda, H. Benten, S. Ito, H. Ohkita, and H. Tsuji, *Surface segregation at the aluminum interface of poly-3-hexylthiophene/fullerene solar cells*, Applied Physics Letters, 96, 043305, 2010.
- 2-15. W. Gao, A. Khan, *Electronic structure and current injection in zincphthalocyanine doped with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: Interface versus bulk effects*, Organic Electronics, 3, 53 (2002).
- 2-16. J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, and P. Peumans, *Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes*, Nano Letters, 8(2), 689-692, 2009.
- 2-17. M. O. Reese, M. S. White, G. Rumbles, D. S. Ginley, and E. Shaheen, *Optimal negative electrode for poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices*, Applied Physics Letters, 92, 053307, 2008.
- 2-18. M. H. B. Michaelson, *The work function of the elements and its periodicity*, Journal of Applied Physics, 48, 4729, 1977.
- 2-19. M. Chikamatsu, T. Taima, Y. Yoshida, K. Saito, and K. Yase, *Mg-doped C60 thin film as improved n-type organic semiconductor for a solar cell*, Applied Physics Letters, 84, 127, 2004.

- 2-20. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers*, Chem. Rev., 107, 1233-1271, 2007.
- 2-21. Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, *Polymer light emitting diodes with polyethylene dioxythiophene polystyrene sulfonate as the transparent anode*, Synth. Met., 87, 171, 1997.
- 2-22. Y. Yang and A. J. Heeger, *Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency*, Applied Physics Letters, 64, 1245, 1994.
- 2-23. C. Y. Li, T. C. Wen, T. H. Lee, T. F. Guo, J. C. A. Huang, Y. C. Lin, and Y. J. Hsu, *An inverted polymer photovoltaic cell with increased air stability obtained by employing novel hole/electron collecting layers*, Journal of Materials and Chemistry, 19, 1643, 2009.
- 2-24. J. Jang, J. Ha and K. Kim, *Organic Light-Emitting Diodes with Polyaniline-Poly(styrene sulfonate) as a Hole Injection Layer*, Thin Solid Films, 516, 3152, 2008.
- 2-25. Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, *Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells*, Organic Electronics, 10, 205-209, 2009.
- 2-26. C. J. Ko, Y. K. Lin, F. C. Chen, and C. Chu, *Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices*, Applied Physics Letters, 90, 063509, 2007.
- 2-27. K. Tvingstedt and O. Inganäs, *Electrode Grids for ITO Free Organic Photovoltaic Devices*, Advanced Materials, 19, 2893, 2007.
- 2-28. M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn and M. J. A. de Voigt, *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, 77, 2255, 2000.
- 2-29. M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, *Stability/degradation of polymer solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 686-714, 2008.
- 2-30. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*, Chemistry Reviews, 107, 1233-1271, 2007.
- 2-31. S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, and S. Yoo, *Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes*, Organic Electronics, 10, 791, 2009.
- 2-32. M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 105(8), 2783-2787, 2008.
- 2-33. V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W., and Y. Tang, *Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells*, Applied Physics Letters, 88, 073508, 2006.
- 2-34. A. A. Damitha, T. Adikaari, D. M. Nanditha, M. Dissanayake, and S. R. P. Siva, *Organic-inorganic solar cells: recent developments*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 16(6), 1595-1606, 2010.
- 2-35. F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, Jian Wang, Jin Wang, Z. Xu, and Y. Wang, *Recent development of the inverted configuration organic solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, 1785-1799, 2011.
- 2-36. K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Air-stable polymer electronic devices*, Advanced Materials, 19, 2445-2449, 2007.
- 2-37. C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec, *Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact*, Applied Physics Letters, 89, 233517, 2006.
- 2-38. A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, *An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer*, Applied Physics Letters, 93, 221107, 2008.

- 2-39. T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, K. Takahashi, *Inverted type bulk-heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin film as electron collector electrode*, *Thin Solid Films*, 517, 3766-3769, 2009.
- 2-40. K. Takanezawa, K. Tajima, and K. Hashimoto, *Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer*, *Applied Physics Letters*, 93, 063308, 2008.
- 2-41. F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, and Quoc Toan Le, and Yongli Gao, *A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases*, *Applied Physics Letters*, 74, 880, 1999.
- 2-42. S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, N. S. Baek, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, *Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells*, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 5113-4119, 2008.
- 2-43. H.-L. Yip, S. K. Hau, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, *Polymer Solar Cells using Self-Assembled Monolayers Modified ZnO/Metals as Cathodes*, *Advanced Materials*, 20, 2376, 2008.
- 2-44. C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, *The Effect of LiF/Metal Electrodes on the Performance of Plastic Solar*, *Applied Physics Letters*, 80, 1288-1290, 2002.
- 2-45. J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process*, *Advanced Materials*, 20, 415-419, 2008.
- 2-46. S. S. Li, K. H. Tu, C. C. Lin, C. W. Chen and M. Chhowalla, *Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells*, *ACS Nano*, 2010, 4, 3169–3174.
- 2-47. H.-L. Yip and Y. Yang, *Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells*, *Energy & Environmental Science*, 5, 5994, 2012.
- 2-48. Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, and Y. Cao, *Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells*, *Advanced Materials*, 23, 4636-4643, 2011.
- 2-49. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *For the bright future - Bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %*, *Advanced Materials*, 22, E 135-138, 2010.
- 2-50. J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, *Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells*, *Energy & Environmental Science*, 4, 3861-3877, 2011.
- 2-51. M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley, *Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer*, *Applied Physics Letters*, 89, 143517, 2006.
- 2-52. Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seiffter, and A. J. Heeger, *Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer*, *Advanced Materials*, 23, 1679-1683, 2011.
- 2-53. H. W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. N. Yang, and R. A. J. Janssen, *Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells*, *J. Phys. Chem.*, 109, 9505-9516, 2005.
- 2-54. A. L. Roest, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, and A. Meulenkaamp, *Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells*, *Phy. Rev. Letters.*, 89, 036801, 2002.
- 2-55. M. Suchoa, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis, *Comparative study of zinc oxide and aluminum doped zinc oxide transparent thin films grown by direct current magnetron sputtering*, *Thin Solid Films* 515, 6562–6566, 2007.
- 2-56. J. Owen , M. S. Son , K. H. Yoo , B. D. Ahn , S. Y. Lee , *Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode*, *Appl. Phys. Lett.*, 90 , 033512, 2007.
- 2-57. S.-T. Hwang and C.-B. Park, *The Electrical and Optical Properties of Al-Doped ZnO Films Sputtered in an Ar:H₂ Gas Radio Frequency Magnetron Sputtering System*, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 11, 81-84, 2010.

- 2-58.** P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Jr., *Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett., 82, 7, 1117-1119, 2003.
- 2-59.** M. D. Barankin, E. Gonzalez II, A. F. Ladwig and R. F. Hicks, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2007, 91, 924.
- 2-60.** K.-S. Shin, H.-J. Park, B. Kumar, K.-K. Kim, S.-G. Ihn and S.-W. Kim, *Low-temperature growth and characterization of ZnO thin films for flexible inverted organic solar cells*, J. of Mater. Chem., 2011, 21, 12274-12279.
- 2-61.** J.-C. Wang, W.-T. Weng, M.-Y. Tsai, M.-K. Lee, S.-F. Horng, T.-P. Perng, C.-C. Kei, C.-C. Yu and H.-F. Meng, *Highly efficient flexible inverted organic solar cells using atomic layer deposited ZnO as electron selective layer*, J. of Mater. Chem., 2010, 20, 862-866.
- 2-62.** G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 864–868.
- 2-63.** J. W. Jung, J. U. Lee and W. H. Jo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 633–637.
- 2-64.** C.-Y. Li, T.-C. Wen and T.-F. Guo, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4478–4482.
- 2-65.** A. W. Hains, C. Ramanan, M. D. Irwin, J. Liu, M. R. Wasielewski and T. J. Marks, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 175–185.
- 2-66.** Y. Sun, M. Wang, X. Gong, J. H. Seo, B. B. Y. Hsu, F. Wudl and A. J. Heeger, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1365–1367.
- 2-67.** Y. Sun, S.-C. Chien, H. L. Yip, Y. Zhang, K.-S. Chen, D. F. Zeigler, F.-C. Chen, B. Lin and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 5006–5015.
- 2-68.** K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry and D. C. Olson, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 813–820.
- 2-69.** K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt and T. Riedl, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 377–381.
- 2-70.** Y. Sun, C. J. Takacs, S. R. Cowan, J. H. Seo, X. Gong, A. Roy and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2226–2230.
- 2-71.** T. Stubhan, T. Ameri, M. Salinas, J. Krantz, F. Machui, M. Halik and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98, 253308.
- 2-72.** J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. L. Ma, X. Gong and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 572–576.
- 2-73.** S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, *Nat. Photonics*, 2009, 3, 297–302.
- 2-74.** M.-H. Park, J.-H. Li, A. Kumar, G. Li and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1241–1246.
- 2-75.** H.-L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek and A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 193313.
- 2-76.** S. B. Jo, J. H. Lee, M. Sim, M. Kim, J. H. Park, Y. S. Choi, Y. Kim, S.-G. Ihn and K. Cho, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 690–698.
- 2-77.** Y. B. Yuan, T. J. Reece, P. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang and J. S. Huang, *Nat. Mater.*, 2011, 10, 296–302.
- 2-78.** S. H. Oh, S. I. Na, J. Jo, B. Lim, D. Vak and D. Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 1977–1983.
- 2-79.** J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8416–8419.
- 2-80.** Z. He, C. Zhang, X. Xu, L. Zhang, L. Huang, J. Chen, H. Wu and Y. Cao, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3086-3089.
- 2-81.** J. W. Jung, J. W. Jo and W. H. Jo, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 1782–1787.
- 2-82.** K. O'Malley, C.-Z. Li, H. L. Yip and A. K. Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2, 82–86.
- 2-83.** H. H. Liao, L. M. Chen, Z. Xu, G. Li and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 173303.

- 2-84.** H. Choi, J. S. Park, E. Jeong, G.-H. Kim, B. R. Lee, S. O. Kim, M. H. Song, H. Y. Woo and J. Y. Kim, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 2759–2763.
- 2-85.** S.-I. Na, T.-S. Kim, S.-H. Oh, J. Kim, S.-S. Kim and D.-Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 213301.
- 2-86.** C. M. Amb, S. Chen, K. R. Graham, J. Subbiah, C. E. Small, F. So and J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 10062–10065.
- 2-87.** Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 1679–1683.
- 2-88.** C.-P. Chen, Y.-D. Chen and S.-C. Chuang, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3859–3863.
- 2-89.** S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley and A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 253301.
- 2-90.** S. K. Hau, H.-L. Yip, H. Ma and A. K. Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93, 233304.
- 2-91.** C.-H. Hsieh, Y.-J. Cheng, P.-J. Li, C.-H. Chen, M. Duboscq, R.-M. Liang and C.-S. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 4887–4893.
- 2-92.** Y.-J. Cheng, C.-H. Hsieh, Y. He, C.-S. Hsu and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 17381–17383.
- 2-93.** N. Cho, H.-L. Yip, S. K. Hau, K.-S. Chen, T.-W. Kim, J. A. Davies, D. F. Zeigler and A. K. Y. Jen, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 6956–6961.
- 2-94.** N. Cho, H.-L. Yip, J. A. Davies, P. D. Kazarinoff, D. F. Zeigler, M. M. Durban, Y. Segawa, K. M. O'Malley, C. K. Luscombe and A. K. Y. Jen, *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1, 1148–1153.
- 2-95.** L. Motiei, Y. Yao, J. Choudhury, H. Yan, T. J. Marks, M. E. van der Boom and A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 12528–12530.
- 2-96.** D. A. Rider, B. J. Worfolk, K. D. Harris, A. Lalany, K. Shahbazi, M. D. Fleischauer, M. J. Brett and J. M. Buriak, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 2404–2415.
- 2-97.** C.-Y. Li, T.-C. Wen, T.-H. Lee, T.-F. Guo, J.-C.-A. Huang, Y.-C. Lin and Y.-J. Hsu, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1643–1647.
- 2-98.** Y. Sun, X. Gong, B. B. Y. Hsu, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 193310.
- 2-99.** Y. Gao, H.-L. Yip, K.-S. Chen, K. M. O'Malley, O. Acton, Y. Sun, G. Ting, H. Chen and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 1903–1908.
- 2-100.** J. Zou, H. L. Yip, Y. Zhang, Y. Gao, S.-C. Chien, K. O'Malley, H. Chen and A. K. Y. Jen, *High-Performance Inverted Polymer Solar Cells: Device Characterization, Optical Modeling, and Hole-Transporting Modifications*, *Adv. Funct. Mater.*, Volume 22, Issue 13, pages 2804–2811, July 10, 2012 .

Chapitre 3

Pulvérisation à basse température de couches interfaciales de ZnO déposées sur films organiques P3HT:PCBM pour cellules photovoltaïques conventionnelles

1. Introduction

1.1. Contexte scientifique

Comme nous l'avons introduit dans les précédents chapitres, les structures conventionnelles de cellules photovoltaïques organiques perdent petit à petit de leur intérêt en comparaison avec les structures inverses [3-1]. En effet, ces dernières s'imposent aujourd'hui comme les configurations ayant le meilleur potentiel industriel (stabilité, procédés et à terme aussi performances). Cependant, l'étude des structures conventionnelles n'est pas abandonnée pour autant. Il reste en effet encore de nombreux domaines à explorer et d'importantes applications à envisager avec de tels dispositifs. Ceci est d'autant plus vrai avec les derniers développements dans le domaine des couches interfaciales qui pourraient rendre ces structures à nouveau attractives [3-2]. En effet, l'utilisation de matériaux d'interface comme les métaux oxydés a le potentiel pour corriger les principaux défauts inhérents à ce type de dispositifs.

Par exemple, le remplacement du PEDOT:PSS par des semiconducteurs inorganiques de type-n comme le V_2O_5 ou le MoO_3 (voir Chapitre 2) est déjà une réalité dans de nombreux cas de structures conventionnelles à fort rendement énergétique [3-3]. L'insertion d'oxydes métalliques à l'interface avec la cathode des cellules permet également d'améliorer de façon significative la durée de vie de ces composants, tout en conservant, voire même en augmentant, les performances de ces derniers [3-4]. Les semi-conducteurs inorganiques de type-n comme le ZnO et le TiO_x ont déjà montré tout leur potentiel comme matériaux de couches interfaciales [3-5]. Le ZnO tend par ailleurs à s'imposer (devant le TiO_x) dans le domaine du photovoltaïque organique comme le matériau d'interface le mieux adapté aux structures de ces dispositifs [3-6].

Cependant, l'emploi du ZnO doit encore faire face à de nombreux défis technologiques avant de pouvoir être exploité à son meilleur avantage. Le premier défi est de pouvoir le fabriquer avec des méthodes de dépôt par voie sèche. De plus, dans une perspective de production industrielle, le ZnO doit pouvoir être fabriqué à partir de procédés de type *roll-to-roll*. Ceci implique l'emploi de matériaux flexibles et aussi de tenir compte des limitations thermiques et des contraintes mécaniques liées à ce type de substrats.

Nous savons que parmi les techniques qui peuvent être utilisées pour déposer le ZnO pour former une couche interfaciale, les procédés à base de pulvérisation cathodique sont très prometteurs. En effet, cette technique permet d'obtenir des films de ZnO homogènes et denses à température ambiante avec une très bonne reproductivité [3-7]. De plus, ces dépôts sont compatibles avec des procédés de type *roll-to-roll* [3-8]. Cependant, dans le cas des structures conventionnelles, le ZnO est utilisé comme couche interfaciale cathodique et doit être déposé sur la couche active des cellules photovoltaïques. La technique de pulvérisation est connue pour être mal adaptée au dépôt sur des substrats souples ou organiques [3-9]. En effet, durant le dépôt par pulvérisation, l'énergie transmise peut modifier la morphologie du substrat et par voie de conséquence dégrader ses propriétés [3-10]. Pour toutes ces raisons, les moyens de pulvérisation cathodique ont longtemps été évités pour le dépôt de matériaux sur des substrats souples ou organiques. Cependant, récemment, cette approche de dépôt par pulvérisation a donné de bons résultats dans le cas de contacts métalliques en Aluminium (Al) appliquée au photovoltaïque organique [3-11]. A noter que ces travaux de recherche s'appliquaient aux dispositifs photovoltaïques de type *fenêtre solaire (solar window)*, lesquels nécessitent l'emploi d'électrodes transparentes aussi bien à l'anode qu'à la cathode de ces cellules. Ces études ont montré que les dommages observés dans les couches actives après pulvérisation pouvaient être évités en appliquant un traitement par recuit thermique approprié. A notre connaissance, peu d'équipes ont repris ces travaux alors que cette approche pourrait permettre d'ouvrir une nouvelle voie dans ce domaine d'applications.

Il nous a donc paru opportun d'étudier plus en détails ces conditions de dépôt sur des couches actives de cellules photovoltaïques organiques. Notre approche s'est orientée naturellement sur le dépôt du ZnO comme matériau de couche interfaciale pour les structures conventionnelles. L'objectif de ces recherches était aussi rendre compatible cette technique de dépôt avec les procédés de type *roll-to-roll*, ce qui impliquait des conditions de pulvérisation à température ambiante pour l'emploi de substrats flexibles dans les procédés de fabrication.

Ces recherches ont été menées en étroite collaboration avec les chercheurs A. Dinia, S. Colis et G. Schmerber de l'IPCMS qui ont une expertise sur les techniques de pulvérisation pour le dépôt du ZnO sur différents types de substrat.

1.2. Objectifs

Pour répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés dans ces premiers travaux, nous avons divisé nos recherches en deux parties :

- la première partie concerne l'étude de l'influence des durées (ou des épaisseurs) de dépôt du ZnO par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence (rf) sur la qualité des couches actives à hétérojonction D/A ou P3HT:PCBM et sur les performances des cellules photovoltaïques organiques ;
- la deuxième partie met en évidence les effets thermiques appliqués aux cellules photovoltaïques organiques après production du dispositif pour restaurer et contrôler la morphologie des couches actives endommagées durant les procédés de pulvérisation – cette étude permettra d'analyser et de montrer comment les cellules peuvent retrouver des performances comparables à celles ne nécessitant pas de dépôt aussi contraignant.

2. Conditions expérimentales

2.1. Fabrication de la cellule conventionnelle PVO

2.1.1. Structure

La configuration de la cellule conventionnelle que nous allons étudier est détaillée dans la figure 3-1a. Il s'agit d'un empilement de type verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al ou la couche interfaciale de ZnO est insérée entre la couche active et la cathode. La couche active est une hétérojonction en volume D/A de type P3HT:PCBM et la cathode une couche métallique d'Al. La partie anodique de la cellule est représentée par le verre/ITO/PEDOT:PSS. Le diagramme des énergies de cette cellule photovoltaïque est illustré dans la figure 3-1b. On remarquera le bon alignement des niveaux d'énergie entre le P3HT:PCBM, le ZnO et la cathode d'Al.

2.1.2. Fabrication

Nos cellules ont été élaborées à partir de substrats en verre couvert d'une couche d'ITO (CEC20S, $\leq 20 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, $20 \times 20 \text{ mm}^2$) de chez Präzisions Glass & Optik GmbH. Une première phase de nettoyage est appliquée aux échantillons avec un bain d'acétone, puis d'alcool isopropylique placé dans une cuve à ultrasons et suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée (DI water). Le nettoyage se poursuit avec un procédé d'UV ozone pendant 10 min. La couche interfaciale de PEDOT:PSS, de chez Bayer Baytron Co., est d'une épaisseur d'environ 40 nm déposée par spin-coating sur le substrat ITO, puis séchée dans un four à 120°C pendant 15 min. La couche active a été déposée par spin-coating à partir d'une solution de P3HT:PCBM (rapport en poids (1:1) dans le dichlorobenzène) pour former une couche de 120 nm d'épaisseur. Le P3HT (98,5% régiorégulier

de Sigma Aldrich) et le PCBM (PC61BM de Solenne Co. BV) ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans purification.

La cible de ZnO utilisée pour la pulvérisation (de chez Neyco Co.) présente une pureté de 99,999%. Le diamètre et l'épaisseur de la cible sont respectivement de 50.8 mm et 3 mm. Le processus de pulvérisation a été fait en utilisant un plasma d'argon. Avant le dépôt, un processus de pré-pulvérisation a été effectué pendant 5 min afin de nettoyer la cible. La pression pendant le dépôt a été fixée à environ 8×10^{-3} Torr. Les autres conditions de dépôt, comme la puissance et la température du substrat pendant la pulvérisation, seront spécifiquement étudiées et variées comme il suit :

- 50, 100 et 150 W pour la puissance;
- 40 (~ ambiante), 100 et 140 °C pour la température.

Une fois le film de ZnO formé, l'électrode supérieure d'aluminium (Al) de la cellule a été déposée par évaporation thermique à une pression d'environ 2×10^{-6} Torr. Finalement, les échantillons préparés ont été recuits à 140°C pendant 15 min sous atmosphère d'azote pour optimiser la morphologie de l'hétérojonction inhérente à la couche active à base de P3HT:PCBM. Cette étape de recuit est connue pour largement contribuer à l'amélioration des performances de la cellule à base de P3HT:PCBM [3-12]. La surface active des cellules ainsi fabriquée est d'environ 9 mm². La figure 3-1b présente l'image d'un échantillon ainsi fabriqué.

Les procédés de fabrication des cellules photovoltaïques organiques sont repris plus en détails en annexe 3-1.

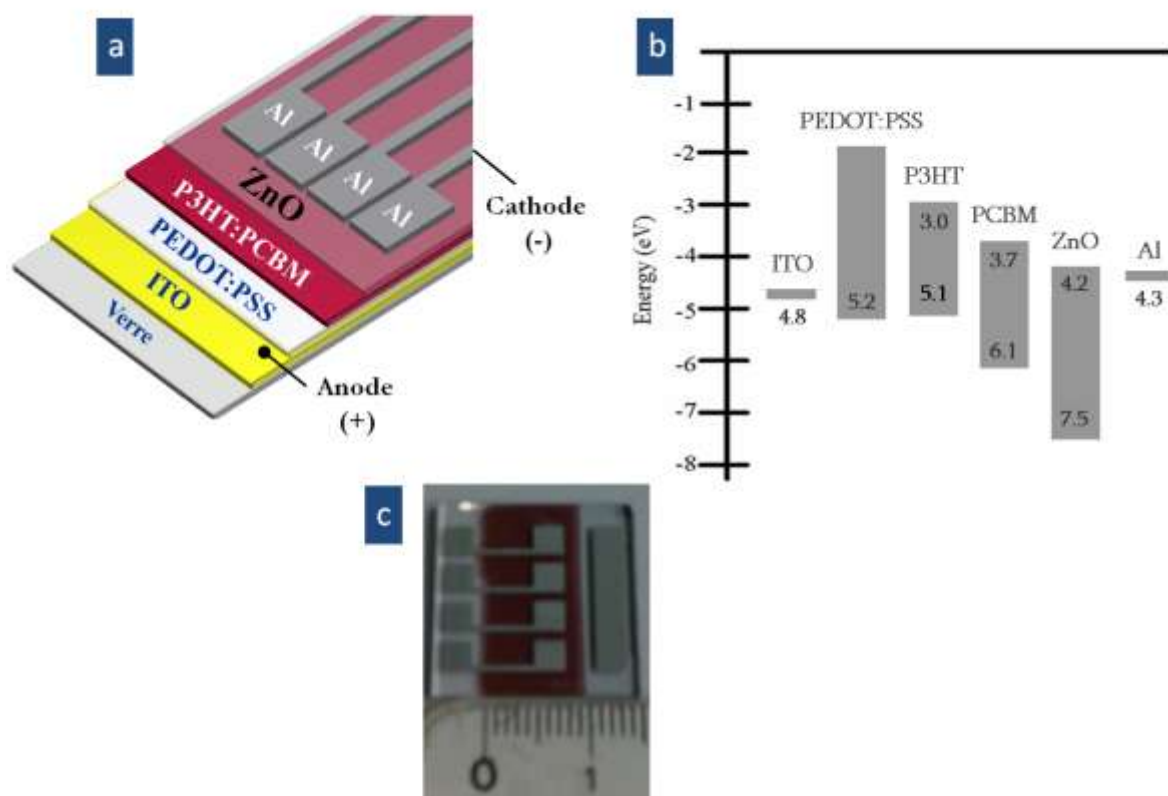


Fig. 3-1. Cellule photovoltaïque organique à structure conventionnelle intégrant une couche interfaciale cathodique de ZnO déposé par pulvérisation cathodique magnétron rf : (a) empilement de la structure verre/ ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al ; (b) diagramme des énergies des différentes couches de la cellule ; (c) photographie de la cellule fabriquée.

2.2. Choix des conditions de pulvérisation du ZnO

2.2.1. Système de pulvérisation cathodique

L'ensemble des dépôts de ZnO que nous avons réalisé à l'IPCMS à l'aide du système de pulvérisation cathodique magnétron rf (de chez Torr International, Inc.) [3-13]. Ce système permet le dépôt non-réactif par pulvérisation cathodique en mode rf de couches minces métalliques ou oxydes. Il contient une cible unique placée parallèlement à environ 5 cm du porte-substrat. Le porte-substrat peut être chauffé jusqu'à 300 °C à l'aide d'une lampe halogène placée en-dessous, et mis en rotation pendant le dépôt afin d'assurer une meilleure homogénéité des couches. La puissance du plasma peut être variée jusqu'à 300 W. La pression de base dans l'enceinte est d'environ 10^{-6} Torr. Le dépôt standard d'une couche de ZnO se fait en utilisant un flux d'argon de 20 sccm, ce qui conduit à une pression pendant le dépôt d'environ 8.5×10^{-3} Torr. Un oscillateur en quartz permet de suivre en temps réel l'évolution des épaisseurs des couches. Il faut noter que pendant le dépôt la température du substrat peut évoluer, particulièrement dans le cas des couches épaisses (long temps de pulvérisation). Pour la plupart des cellules présentées dans le cadre de ce travail cette température ne dépasse jamais les 40 °C (épaisseurs des couches de ZnO inférieures à 100 nm).



Fig. 3-2 : Photographie du système de pulvérisateur cathodique magnétron rf qui sera utilisé dans ces recherches.

Ce système est couramment employé par les chercheurs *A. Dinia*, *S. Colis* et *G. Schmerber* du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) [3-14]. Il faut souligner que cette équipe possède une expérience importante dans la synthèse (sous forme de couche mince ou poudre) et les caractérisations structurale et optique du ZnO [3-15], [3-16]. En effet, une importante activité a été développée autour du ZnO i) dopé aux ions magnétiques des métaux de transition (Co, Mn) en vue de la réalisation des semi-conducteurs magnétiques dilués, ii) dopé à l'Al et au Mo pour moduler la conduction de ces TCOs, iii) dopé aux ions de terre rare (Yb, Eu) pour des applications de conversion photovoltaïque, et iv) non-dopé pour des cellules PV organiques-inorganiques. La figure 3-2 présente le système de pulvérisation cathodique magnétron rf avec lequel nous avons déposé l'ensemble de nos couches de ZnO.

Le système de pulvérisation cathodique que nous employons permet de contrôler facilement l'épaisseur des couches déposées. Les paramètres de dépôt conditionnent directement les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques de ces films. La puissance, la

température et le débit d'Ar utilisés dans les processus de pulvérisation sont les principaux paramètres sur lesquels nous pouvons agir pour optimiser les procédés à partir de cette technique de dépôt [3-17], [3-18].

L'optimisation de ces paramètres demande donc une étude appropriée de chacune des fonctions de pulvérisation. Dans notre cas, l'optimisation du dépôt d'un oxyde métallique comme le ZnO sur la couche organique P3HT:PCBM a nécessité un travail préliminaire important.

2.2.2. Choix de la puissance de pulvérisation

Pour déterminer les meilleures conditions de puissance de pulvérisation pour nos dépôts de ZnO, nous avons réalisé des essais à température ambiante. Dans un premier temps, la durée de pulvérisation a été réduite pour minimiser les effets de transmission d'énergie sur le substrat. Nous avons choisi un temps de dépôt court de 25 s équivalent à une épaisseur de ZnO de 20 nm. Finalement, nous avons choisi d'étudier trois puissances de pulvérisation : 50, 100, et 150 W. A titre de référence une cellule conventionnelle a été réalisée sans dépôt de ZnO.

Le tableau 3-1 synthétise les résultats photovoltaïques des cellules étudiées dans ces conditions de pulvérisation. Pour une puissance de pulvérisation de 50 W, les résultats de caractérisation J-V donnent des performances photovoltaïques très faibles avec un rendement de seulement $\eta \approx 0.46 \%$, ce qui indique un mauvais fonctionnement de la cellule, comme le confirme les caractéristiques I-J de cette cellule sous illumination et sous obscurité données sur les figures 3-3a et 3-3b. Cependant, la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) mesurée pour cet échantillon est assez proche de la cellule de référence (6.3 contre 6.7 mA/cm²), ce qui tendrait à prouver que des photocourants sont bien générés par la cellule.

Cette tendance est d'ailleurs confirmée en augmentant la puissance de pulvérisation lors du dépôt du ZnO de 50 à 100 W avec de très bonnes performances photovoltaïques des cellules si on la compare à la référence. En effet, à une puissance de 100 W, le rendement de la cellule est de $\eta \approx 2.4 \%$ par rapport au rendement de la cellule sans ZnO qui est de $\eta \approx 2.1 \%$. Cet avantage se confirme avec la mesure de J_{sc} qui atteint une valeur de 8 contre 6.7 mA/cm² pour la cellule de référence. Sur les courbes J-V de la cellule à 100 W, on observe les formes caractéristiques des cellules photovoltaïques, comme le montre les figures 3-3a et 3-3b. Cependant, la dérive de la densité de courant observée dans le quadrant à tension positive est typique des composants à forte résistance série. Cette impression est confirmée par la mesure de la résistance série ($R_s \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}^2$) qui est deux fois plus grande par rapport à la cellule de référence ($R_s \approx 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Ces mesures de résistance montrent également une forte valeur pour une puissance de 50 W ($R_s \approx 267 \Omega \cdot \text{cm}^2$), confirmant le très mauvais fonctionnement de la cellule réalisée dans ces conditions de pulvérisation.

A noter que l'essai réalisé à une puissance de pulvérisation de 150 W n'a pas pu être achevé. Pendant le dépôt de ZnO, la cible s'est fracturée sous l'effet de la puissance de pulvérisation (cible frittée de ZnO et non de zinc pur).

Ces premiers essais d'optimisation ont été suffisamment concluants pour choisir une puissance de pulvérisation de 100 W pour le reste de nos études. En effet, pour cette valeur nous observons un comportement assez proche de la cellule de référence sans ZnO, alors qu'avec une puissance inférieure (50 W), la cellule ne fonctionne pas.

Nous relèverons également que ces résultats obtenus à une puissance de 100 W ont été produits à des températures basses, inférieures à 40 °C en fonction du niveau énergétique de bombardement lors de la pulvérisation. Ces performances nous montrent déjà le bon comportement de nos cellules pour des conditions thermiques compatibles avec l'utilisation de substrats flexibles, dont la température ne doit généralement pas dépasser 200 °C [3-19].

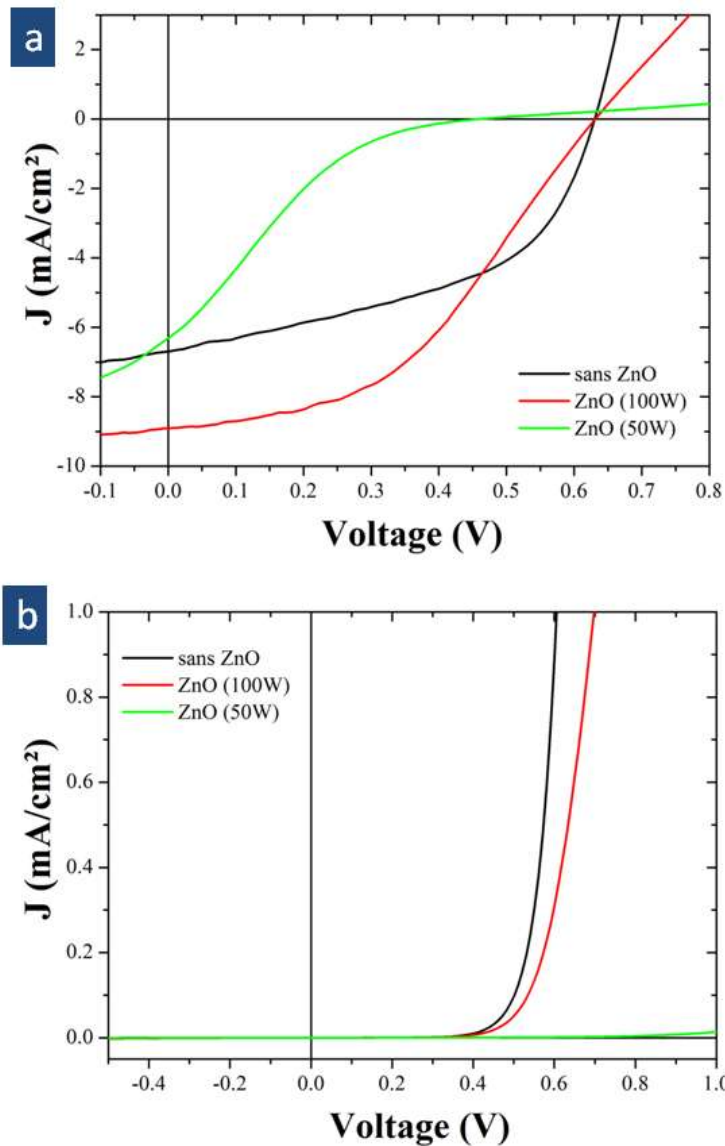


Fig. 3-3. Caractéristiques J-V de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle (verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al) intégrant une couche interfaciale de ZnO déposé par pulvérisation cathodique magnétron rf pour différentes conditions de puissance (température du substrat ne dépassant pas 40 °C) : (a) sous illumination; (b) sous obscurité.

Tab. 3-1. Performances des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle (verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al) intégrant une couche interfaciale de ZnO déposé par pulvérisation cathodique magnétron rf pour différentes conditions de puissance (température de pulvérisation équivalent à 40 °C – durée de dépôt équivalent à une épaisseur du film de ZnO = 20 nm).

Puissance (W)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega.cm$)	R_{sh} ($\Omega.cm$)
sans dépôt de ZnO	0.63	6.7	48	2.1	20	200
50	0.46	6.3	16	0.5	267	61
100	0.63	8.0	46	2.4	40	619
150	Pas de résultats – cible détériorée à cette puissance					

2.2.3. Choix de la température de pulvérisation

Le bon comportement des cellules réalisées dans les conditions de pulvérisation à une puissance de 100 W devrait déjà satisfaire nos objectifs. Cependant, dans le but de connaître l'influence de la température de pulvérisation sur les performances de nos cellules, nous avons choisi d'étudier deux autres conditions de températures à 100 et 140 °C lors d'une pulvérisation à 100 W. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus sans dépôt de ZnO. Pour augmenter le transfert énergétique et les contraintes sur la couche organique, nous avons décidé d'accroître la durée de pulvérisation à 60 s atteignant une épaisseur de dépôt de 54 nm.

Le tableau 3-2 synthétise les résultats photovoltaïques des cellules étudiées dans ces conditions de pulvérisation. La figure 3-4 montre les caractéristiques J-V obtenues sous illumination dans ces mêmes conditions de pulvérisation.

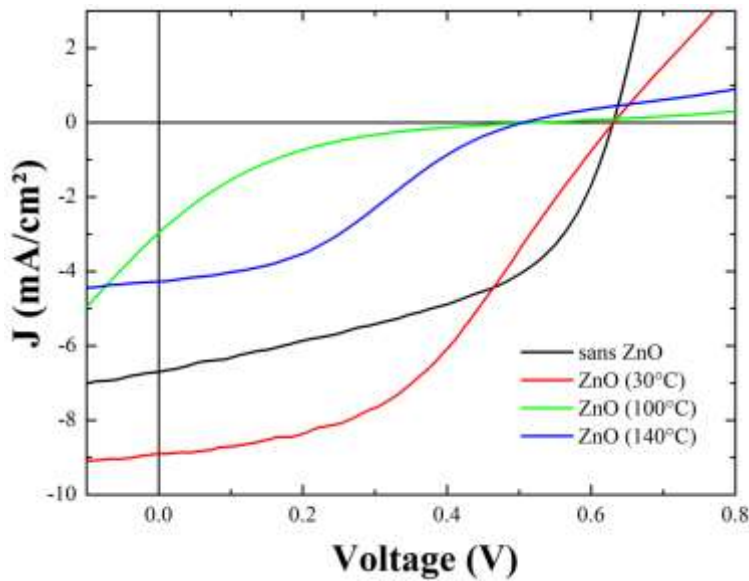


Fig. 3-4. Caractéristiques J-V sous illumination de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle (verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al) intégrant une couche interfaciale de ZnO déposée par pulvérisation cathodique magnétron rf pour différentes conditions de température (puissance de pulvérisation = 100 W – épaisseur du film de ZnO de 54 nm).

On relèvera que lors des essais de pulvérisation à 100 et 140 °C, les performances photovoltaïques des cellules se dégradent assez nettement par rapport à ce que l'on est supposé obtenir à température ambiante (proche de la cellule de référence). Le rendement de la cellule produite à 100 °C est de $\eta \approx 0.2 \%$, ce qui est extrêmement faible et indique un très mauvais fonctionnement du dispositif. En observant la courbe des caractéristiques J-V, on relève un comportement en contre-diode de cette cellule, laissant supposer qu'il se produit une inversion d'injection des charges à l'interface P3HT:PCBM/ZnO, comme le montre la figure 3-4. Cet effet est moins ample mais reste conséquent à une température de pulvérisation plus élevée (140 °C), même si le rendement de la cellule obtenue dans ces conditions se rapproche de celui de la référence : $\eta \approx 0.8$ contre 1.2 %. La résistance série relevée dans ces deux cas de pulvérisation confirme ce mauvais fonctionnement des cellules avec des valeurs $R_s \approx 833$ et $154 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour respectivement les températures de 100 et 140 °C.

Ces résultats nous indiquent que les meilleures conditions thermiques pour procéder à la pulvérisation du ZnO restent encore les conditions à température ambiante. En effet, l'augmentation de la température semble transformer l'interface P3HT:PCBM/ZnO et empêcher l'injection des charges à la cathode, ce qui se traduit par un mauvais fonctionnement des cellules

Tab. 3-2. Performances des cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle (verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al) intégrant une couche interfaciale de ZnO déposée par pulvérisation cathodique magnétron rf pour différentes conditions de température (puissance de pulvérisation = 100 W – durée de dépôt équivalente à une épaisseur du film de ZnO de 54 nm).

Température (°C)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
sans dépôt de ZnO	0.63	6.7	48	2.1	20	200
T° ambiante (~40 °C)	0.63	8.0	46	2.4	40	619
100	0.51	3.0	11	0.2	833	63
140	0.50	4.3	34	0.8	154	366

2.2.4. Synthèse

Ce premier travail de paramétrage des dépôts par pulvérisateur cathodique magnétron rf nous a permis de trouver des conditions appropriées pour le dépôt du ZnO sur des couches actives P3HT:PCBM en vue de l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle. A ce stade de nos recherches, il n'était pas question de trouver des conditions parfaites de pulvérisation mais de définir une fenêtre d'utilisation des dépôts de ZnO pour nous permettre d'engager des investigations sur sa croissance et des effets de dépôt sur les performances des cellules photovoltaïques.

Nous avons ainsi montré que le ZnO pouvait croître sur la surface organique du P3HT:PCBM et donner des cellules de bonne qualité lors d'une pulvérisation à 100 W et à basse température (autour de 40 °C). A noter que le débit d'Ar impliqué dans ces dépôts a été fixé au départ. Hors de cette fenêtre de paramétrage, nous avons montré que nos cellules ne répondaient pas aux critères de fonctionnement et de performances requis. C'est le cas en diminuant la puissance de pulvérisation ou en l'augmentant jusqu'à 150 W. C'est le cas en augmentant la température de dépôt puisque nous avons observé un comportement en contre-diode de nos cellules, laissant supposer une transformation de la morphologie à l'interface P3HT:PCBM/ZnO. Dans l'état de nos connaissances, ces phénomènes restent encore inexpliqués.

A présent que les paramètres de pulvérisation ont été établis, nous allons pouvoir étudier la croissance et les effets de dépôt du ZnO sur la couche active P3HT:PCBM en vue de l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques à structure conventionnelle.

3. Etude de la croissance et des effets de dépôt du ZnO sur la couche active P3HT:PCBM

L'ensemble des cellules photovoltaïques élaborées dans cette partie se base sur les conditions de fabrication et de pulvérisation établies dans les sections précédentes.

Pour comprendre comment croît le ZnO et quels sont les effets de dépôt sur la couche active P3HT:PCBM, nous étudierons la qualité cristalline, la morphologie et les propriétés optiques de la couche interfaciale de ZnO pour trois épaisseurs du film de ZnO : 20, 54 et 100 nm (pour respectivement 25, 60 et 120 s de pulvérisation). Les caractérisations cristalline, morphologique et optique sont réalisées :

- pour l'analyse cristalline : par diffraction des rayons X (DRX ou X-Ray Diffraction - XRD) – l'appareil utilisé est un Bruker D8 Advance diffractomètre (40 mA, 40 kV) équipé avec un détecteur Sol'X et utilisant le rayonnement monochromatique Cu-Ka1 ($\lambda = 0.154056$ nm) ;

- pour l'analyse morphologique :
 - à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 6700F ;
 - à l'aide du microscope à force atomique (AFM) Nanoscope Dimension 3100 de Veeco Instruments utilisé en mode « tapping ».
- pour l'analyse optique : mesures spectroscopiques d'absorption à l'aide un spectrophotomètre UV-Vis Hitachi 3000.

3.1. Analyse de la structure cristalline

La figure 3-5 montre la diffraction des rayons X (DRX) de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO pour trois épaisseurs de couches de ZnO (20, 54 et 100 nm) après l'étape de recuit thermique à 140 °C pendant 15 min. Les couches d'ITO, de ZnO et de P3HT sont bien représentées par leurs pics de diffraction respectifs. Ceci suggère une structure cristalline bien définie pour les principales couches de notre dispositif. Ainsi, on relève les quatre pics de diffraction de l'ITO attribués aux pics (211), (222), (400) et (411), et montrant le caractère polycristallin de cette couche. La cristallisation du mélange P3HT:PCBM est caractérisée par le pic de diffraction (100) de P3HT à $2\theta \approx 5.41^\circ$ qui correspond à l'espacement interchaînes de 16,32 Å associé à une chaîne alkyle interdigitée [3-20].

Le diffractogramme du ZnO est dominé par le pic (002) situé à $2\theta \approx 34.36^\circ$ indépendamment de l'épaisseur de ZnO. Ces pics sont associés aux plans (002) de la phase hexagonale du ZnO indiquant une croissance préférentielle suivant l'axe-c perpendiculaire au substrat organique. Cela peut se comprendre si nous gardons à l'esprit que les plans atomiques les plus denses dans une structure hexagonale sont les plans (001). Ceci est en accord avec d'autres études montrant que le ZnO est texturé même lorsqu'il croît sur des substrats amorphes [3-21], [3-22]. A partir de la largeur à mi-hauteur des pics, nous pouvons estimer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer [3-23] :

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3-1)$$

où d est la taille des cristallites selon la direction de croissance, k est une constante dont la valeur est comprise entre 0.8 et 1, λ est la longueur d'onde incidente des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur du pic situé à l'angle θ . Nous avons pris $k = 0.9$.

Ainsi, en calculant les diamètres moyens des cristallites de ZnO, on remarquera qu'ils sont presque identiques pour les trois cas de dépôt (de 13 à 13.5 nm). Toutefois, il est important de noter une réduction de l'intensité maximale du pic du ZnO en augmentant l'épaisseur de 20 à 100 nm. Cela suggère (et cela sera encore confirmé par des observations par microscopie à force atomique) que la morphologie de la surface des couches de ZnO est fortement dépendante de l'épaisseur de ZnO. Cette morphologie (caractérisée par des valeurs de rugosité différentes) peut provenir d'un mode tridimensionnel de la croissance (Stranski-Krastanov) de ZnO lui-même [3-24], ou de la dynamique de la surface du film P3HT:PCBM sous les conditions de pulvérisation cathodique de ZnO.

3.2. Analyse morphologique

3.2.1. Etude par MEB

La morphologie des couches de ZnO déposé sur la couche organique de P3HT:PCBM a été préalablement étudiée par MEB. La figure 3-6 montre deux images MEB (vues plane et en coupe)

de la cellules intégrant la couche interfaciale de ZnO déposée par pulvérisation cathodique avec une épaisseur de 20 nm.

Le film de ZnO est continu et dense avec des configurations en forme de serpentins, comme le montre la figure 3-6a. Les dimensions de ces motifs sont d'environ 300 nm de large et de 1 à 3 mm de long séparées par des joints de grains.

L'image en coupe obtenue par le MEB de l'empilement des couches sur verre /ITO /PEDOT:PSS /P3HT:PCBM /ZnO est montrée dans la figure 3-6b. Nous n'observons que l'interface supérieure de la couche de P3HT:PCBM présente des oscillations avec une amplitude importante. Ces oscillations sont propagées par la croissance du ZnO, étant donné que l'épaisseur de ZnO semble uniforme partout dans l'échantillon.

Pour la suite de nos investigations, il sera nécessaire de réaliser plusieurs caractéristiques de ces couches de ZnO, soit : i) vérifier si ces oscillations sont intrinsèques au dépôt de la couche P3HT:PCBM ou sont liées au dépôt de ZnO, ii) évaluer et décrire la rugosité avant et après le dépôt des couches de ZnO, et iii) d'évaluer la dépendance de rugosité à l'égard de l'épaisseur de ZnO. Des mesures d'AFM se sont avérées nécessaires et seront montrées par la suite. En plus de la diffraction des rayons X, ces mesures nous aideront à comprendre les mécanismes de croissance de ZnO au-dessus de la couche active P3HT:PCBM.

3.2.2. Etude par AFM

Dans cette partie, la morphologie a été étudiée par AFM. La figure 3-7 montre des images AFM de la surface, avant et après le dépôt de ZnO sur la couche de P3HT:PCBM. Les figures 3-7a et 7c montrent une surface homogène de P3HT:PCBM avant le dépôt de ZnO. La rugosité est plutôt petite pour la couche organique avec un rms de seulement 1 nm. Après le dépôt de ZnO, la rugosité augmente nettement jusqu'à des valeurs d'environ 37 nm, une valeur qui semble indépendante de l'épaisseur de ZnO. Ces données sont reprises dans le tableau 3-3.

Les caractéristiques formées par des serpentins apparaissent pour les trois échantillons et suggèrent une relation entre le ZnO et la morphologie de la couche de P3HT:PCBM située au-dessus (voir les figures 3-7d, 7g et 7j et 3-7e, 7h et 7k). On peut supposer que la couche active change sa morphologie pendant la croissance de ZnO, c'est à dire pendant le processus de pulvérisation. Ceci peut être compris si nous gardons à l'esprit l'énergie des atomes de ZnO de la cible arrivant sur le substrat et qui transfèrent leur énergie à la couche de P3HT:PCBM. Cette énergie peut conduire à une activation de la dynamique des polymères (au moins près de la surface) conduisant ainsi à des caractéristiques en forme de serpentins (voir les figures 3-7d, 7g et 7j). Cette dynamique (en termes d'énergies cinétique et potentielle) de la rugosité de la surface évolue dans le temps durant le processus de pulvérisation. Elle peut inclure une diffusion des molécules de polymère (monomères) sur la surface et/ou une réorganisation du polymère (liaisons chimiques, création de défauts / annihilation, etc.).

Il est donc possible que l'état stable du polymère à l'intérieur de P3HT:PCBM soit pleinement atteint dans un délai nécessaire à la croissance de 20 nm de ZnO. Il apparaît donc tout naturel que la rugosité est à peu près la même lorsque l'on augmente encore l'épaisseur de ZnO à 54 et 100 nm (voir les figures 3-7d et 7g). Une telle hypothèse est soutenue par le fait que, en augmentant l'épaisseur du ZnO, on aura de moins en moins de transfert d'énergie des atomes de zinc et d'oxygène arrivant de la surface vers le film de P3HT:PCBM pendant le dépôt qui est responsable de la rugosité croissante.

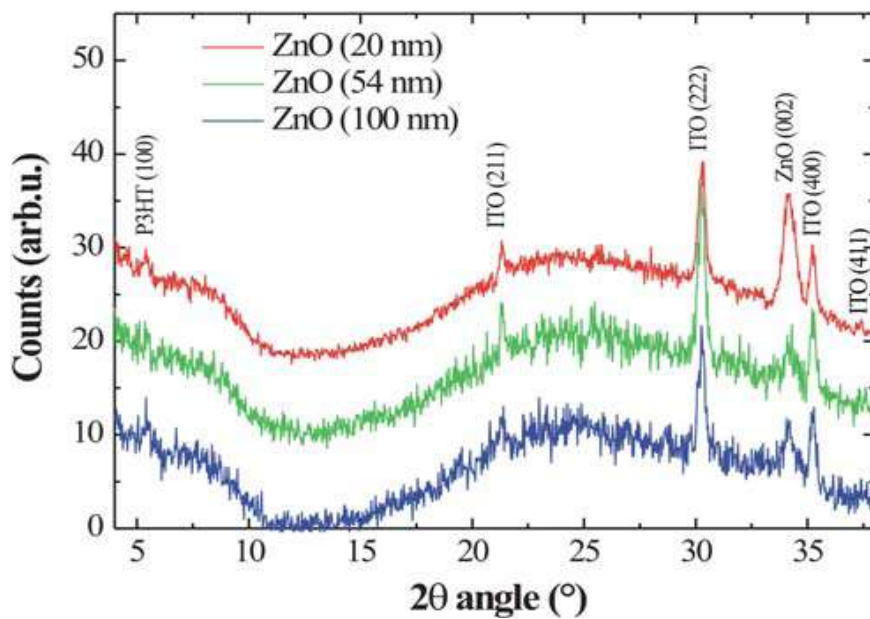


Fig. 3-5. Diffractogrammes DRX de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO. La couche de ZnO est déposée par pulvérisation magnétron rf et présente des épaisseurs de 20, 54, et 100 nm.

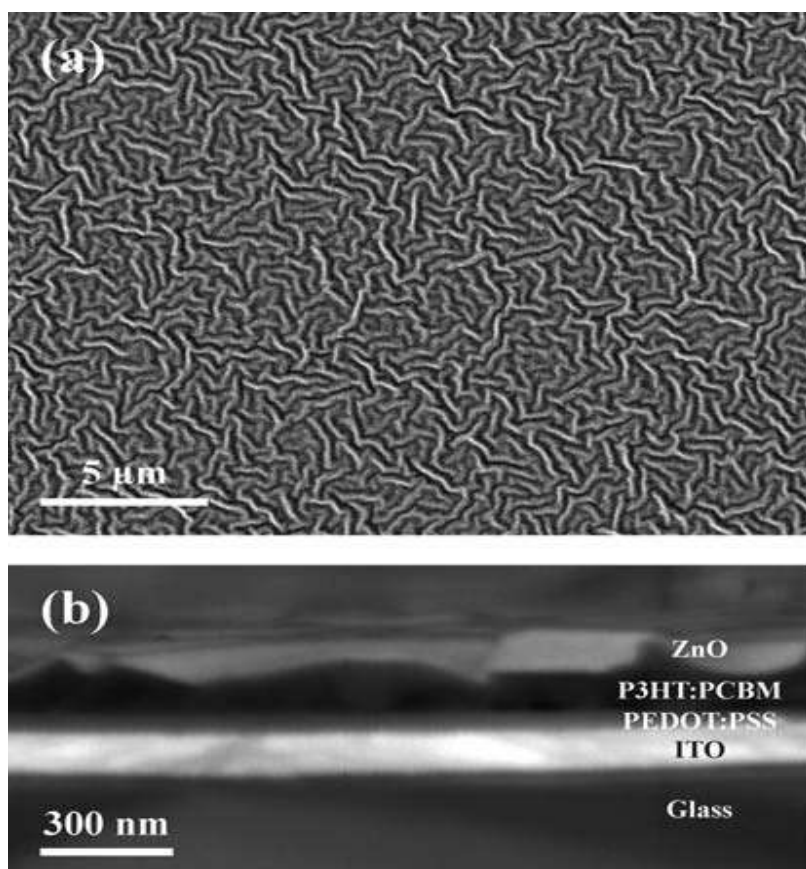


Fig. 3-6. Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO 20 nm : (a) vue plane, (b) vue transverse.

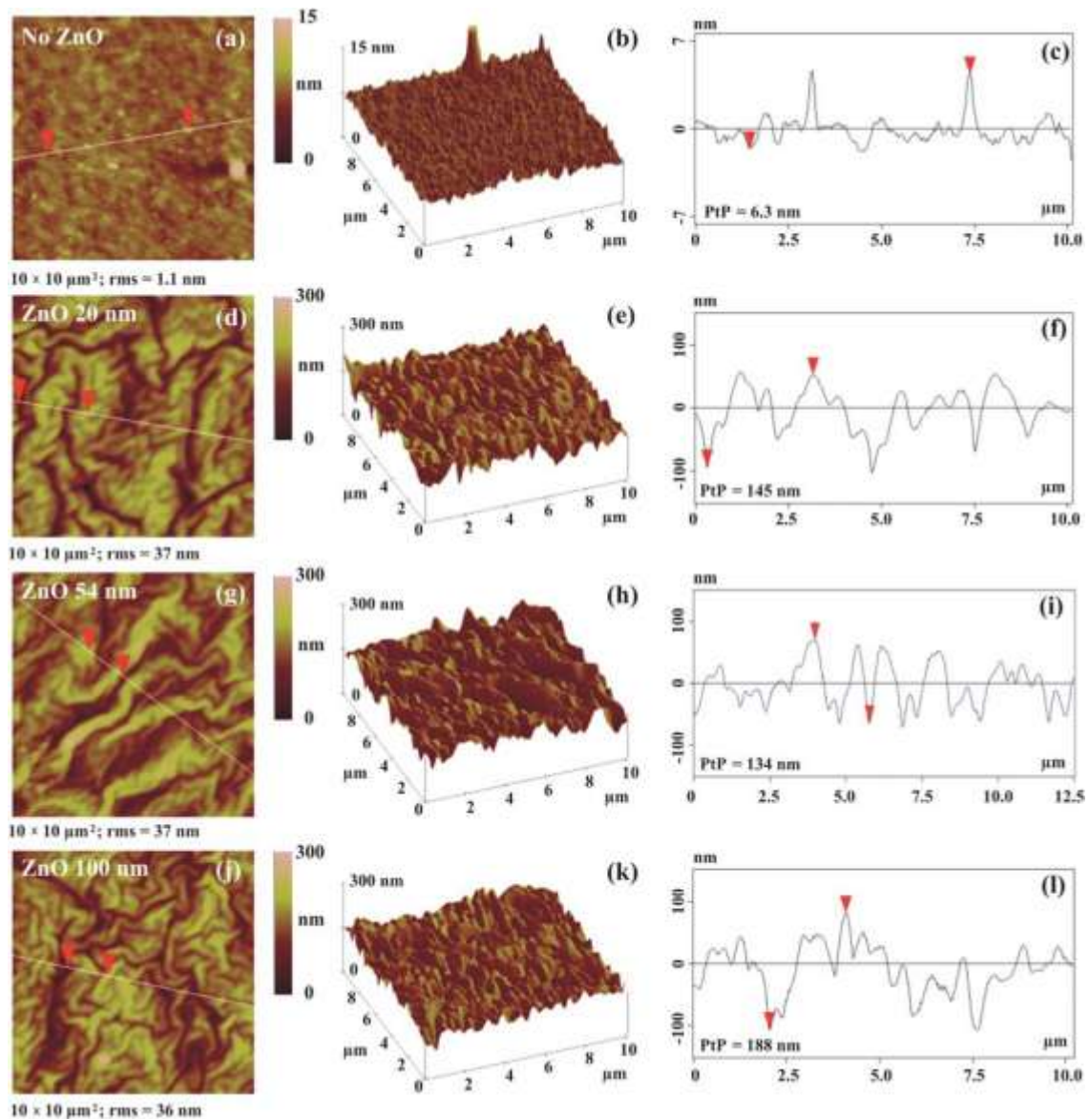


Fig. 3-7. Images AFM en mode tapping de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO représentée dans la première colonne pour différentes épaisseurs du film de ZnO: (a) sans ZnO, (d) 20 nm, (g) 54 nm, et (j) 100 nm. La deuxième colonne montre les images correspondantes de la surface en 3D : (b), (e), (h), et (k). La troisième colonne donne le profil de la section de la surface enregistrée le long des lignes blanches dans les images de la première colonne: (c), (f), (i), et (l), respectivement.

La rugosité mesurée sur la couche de ZnO est la conséquence de la dynamique des polymères et n'est pas due à l'augmentation de l'épaisseur de ZnO. Ceci explique la rugosité constante pour des épaisseurs de ZnO de plus de 20 nm. L'épaisseur critique au-dessus de laquelle la dynamique du polymère s'arrête, et au-dessus de laquelle la rugosité du polymère est constante, est liée aux conditions de pulvérisation cathodique. Le même comportement est également observé lorsque l'on analyse le *Pic-to-Pic* (PtP), montrant la distance maximale verticale des profils enregistrés pour la surface des quatre échantillons (voir les figures 3-7c, 7f, 7i et 7l). Une fois la couche de ZnO déposée, cette distance verticale augmente également (de 6 à 150 nm).

Il est important de noter que la longueur de la période de l'oscillation caractérisant le profil de la section des échantillons avec une couche épaisse de 20 nm de ZnO est plus grande que celle correspondante à l'échantillon avec 54 nm de ZnO (voir les figures 3-7f et 7i). Pour cette raison, nous pouvons également supposer que l'axe-c du film texturé par ZnO soit dévié de plus en plus

de la direction de z lorsque l'épaisseur de ZnO croît de 20 à 54 nm, menant à une réduction des crêtes principales de diffraction de ZnO (la situation est semblable à celle d'un film avec une mosaïcité accrue). Au fur et à mesure que la mosaïcité augmente (dans notre cas la longueur de la période d'oscillation à l'interface supérieure de P3HT:PCBM), la quantité de ZnO, montrant toujours que les plans atomiques (002) sont parallèles à la surface du substrat, diminue, ce qui est compatible avec la diminution du pic de diffraction (002) de la mesure DRX.

Tab. 3-3. Valeur de la rugosité rms correspondante à la surface de chaque épaisseur de ZnO, accompagné de la surface de la couche active sans ZnO.

Epaisseur du ZnO (nm)	Sans ZnO	20	54	100
rms (nm)	1.1	37	37	6

3.3. Analyse optique

Suite aux mesures DRX et à l'analyse AFM et afin d'intégrer avec succès la couche de ZnO dans un dispositif de cellules photovoltaïques organiques, les propriétés optiques ont été également étudiées. Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés pour la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO, avec différentes épaisseurs de ZnO, ainsi que pour une cellule référence (sans dépôt de ZnO). Ces courbes sont présentées dans la figure 3-8.

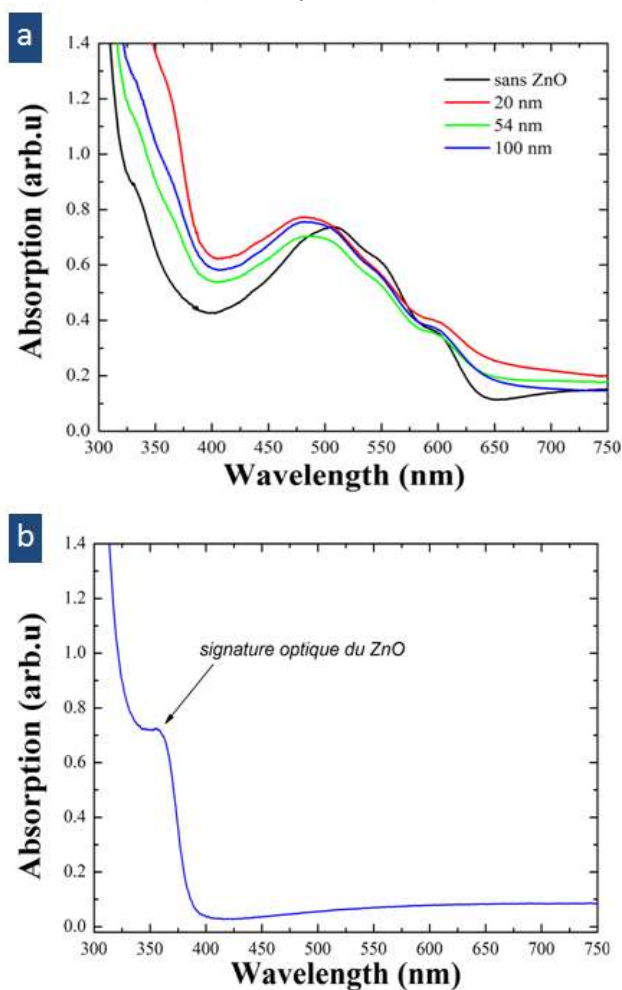


Fig. 3-8. a) Spectre d'absorption de la structure conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO pour différentes épaisseurs de ZnO (20, 54 et 100 nm). b) Spectre d'absorption dans l'UV-Visible d'une couche de ZnO d'épaisseur 150 nm déposée par pulvérisation cathodique sur substrat verre.

Tous les échantillons montrent trois pics caractéristiques d'absorption vibronique du P3HT semi-cristallin à 505, 550 et 600 nm (voir figure 3-8a) [3-25]. Ces résultats sont en accord avec les données DRX. Une signature optique typique du PCBM est également observée dans l'échantillon de référence entre 320-400 nm. A noter que le décalage du premier pic caractéristique de 505 à 470 nm des trois courbes d'absorption correspondantes aux échantillons avec ZnO (voir courbes 20, 54 et 100 nm de la figure 3-8a). Cela peut être attribué à la diminution de la longueur de conjugaison du polymère (P3HT) par les effets de pulvérisation cathodique engendrés lors du dépôt de ZnO.

Les mesures optiques de la figure 3-8a et b montrent également la signature typique des couches de ZnO. Elle indique une bonne qualité optique de ce matériau. La bande interdite optique de la couche la plus mince de ZnO (20 nm) est estimée à environ 375 nm (3,3 eV). Cette valeur augmente pour une épaisseur de film de ZnO de 54 nm, puis diminue à nouveau lorsque l'épaisseur augmente à 100 nm. L'augmentation de la bande interdite peut être liée à une amélioration de la qualité structurale du film avec 54 nm de ZnO. En effet, bien que le pic de diffraction des rayons X du ZnO (002) diminue, il est possible que des défauts tels que des lacunes d'oxygène ou interstices des atomes de Zn en position interstitielle (jusqu'ici connus comme les défauts les plus communs dans ZnO) sont réduits lorsque l'épaisseur augmente, cela conduit à une augmentation du gap.

Pour le film de 100 nm de ZnO, il est possible que la concentration des défauts augmente à nouveau, ce qui est cohérent avec le pic de diffraction des rayons X bien que l'épaisseur de ZnO soit plus importante. Si la densité des défauts est assez grande, les niveaux atomiques dans le gap de ZnO pourraient se diviser pour former une bande d'impuretés. Si cette bande est assez proche ou est partiellement superposée à la bande de conduction, elle entraîne un rétrécissement de la bande interdite. Ceci est probablement le mécanisme de la baisse de la bande interdite pour le film de ZnO le plus épais. Enfin, on trouve aussi une augmentation de l'absorption sur la gamme de longueur d'onde allant de 450 à 700 nm après le dépôt de ZnO. Ce résultat suggère que les films de ZnO agissent comme un espaceur optique. Cependant, cette hypothèse n'est valable que si l'on fait la mesure d'absorbance dans la zone où se situe la couche de ZnO, soit entre l'électrode d'Aluminium (miroir cathode) et la couche active [3-26].

3.4. Caractéristiques photovoltaïques

Afin de corroborer les analyses cristalline, morphologique et optique de nos cellules sur les performances photovoltaïques de ces dispositifs, nous avons effectué des mesures de la densité de courant-tension J-V sous éclairage et sous obscurité. Ces caractéristiques ont été obtenues à partir d'un simulateur Oriol Xenon 150 W et d'une unité de mesures HP Agilent. Les conditions d'illumination ont été calibrées sur la base d'une cellule solaire standard pour une intensité de 100 mW.cm⁻² et un AM 1.5G.

Ces caractéristiques J-V sont présentées sur la figure 3-9 en distinguant les relevés obtenus sous illumination (voir figure 3-9a) et sous obscurité (voir figure 3-9b). A noter que les caractéristiques d'une cellule conventionnelle sans couche interfaciale de ZnO sont également intégrées dans ces relevés J-V comme cellule de référence. La synthèse des performances photovoltaïques (J_{sc} , V_{oc} , FF , η , R_s , R_p) de ces cellules est reprise dans le tableau 3-4.

A partir de ces résultats, nous constatons que la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) a augmenté lors du dépôt de ZnO pour des épaisseurs allant jusqu'à 54 nm, atteignant une valeur maximale de 8.7 mA/cm². Cette augmentation peut être due à la couche de ZnO qui se comportait comme un espaceur optique (*optical spacer*) en modifiant la distribution du champ électromagnétique ou en modifiant la rugosité de la surface [3-5]. Ces modifications peuvent en effet améliorer la collecte de photons par la couche active et par conséquent, augmenter J_{sc} .

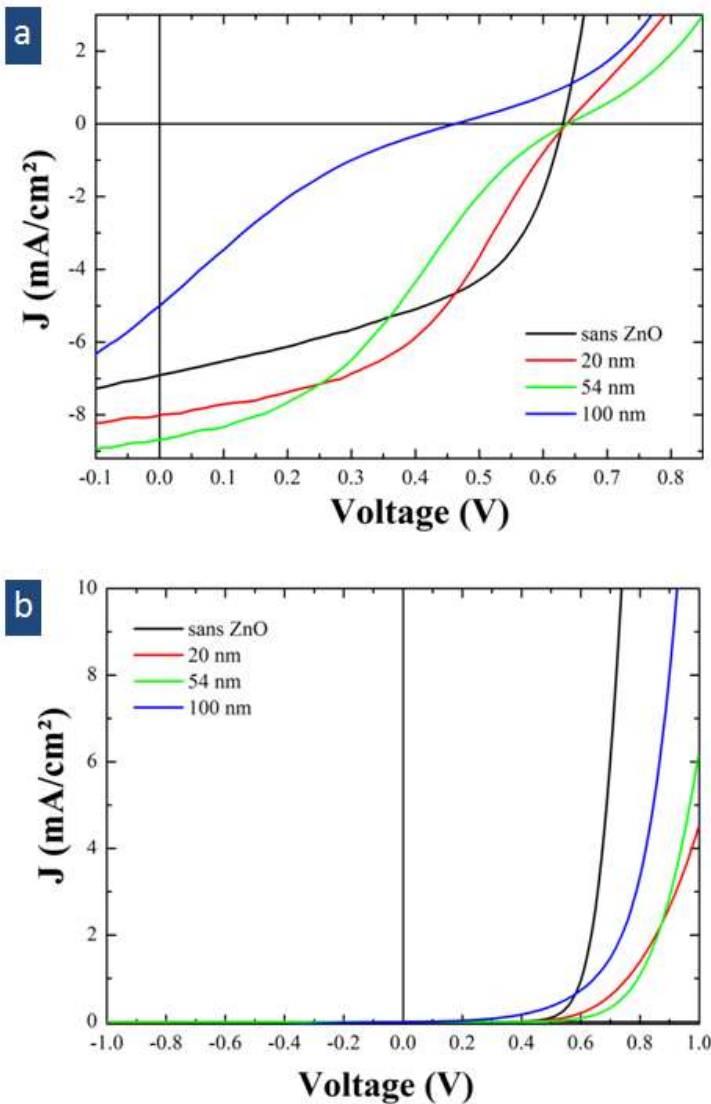


Fig. 3-9. Caractéristiques J-V de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al, sans et avec ZnO pour différentes épaisseurs (20, 54 et 100 nm) : (a) sous illumination et (b) sous obscurité.

A l'inverse, la diminution de J_{sc} pour la couche de ZnO la plus épaisse peut être due à une distribution défavorable du champ électromagnétique ou, plus probablement, à une augmentation significative de la résistance série R_s de la cellule, qui atteint une valeur très élevée, d'environ $178 \Omega \cdot \text{cm}^2$ comparée à celle avec une couche moins épaisse (20 ou 54 nm). La forme en S plus ou moins prononcée dans les courbes J-V indique un comportement en contre-diode dû à l'existence d'une barrière d'énergie à l'interface qui empêche la collecte de charges de manière efficace. Cette barrière augmente (en largeur) avec l'épaisseur de ZnO et est responsable des baisses de V_{oc} et de l'efficacité photovoltaïque [3-27].

Pour l'échantillon avec 20 nm de ZnO, on obtient les meilleurs résultats dans le quatrième quadrant des caractéristiques J-V (densité de courant direct). Ajouté à cela, l'augmentation du photocourant, le dispositif permet une meilleure efficacité énergétique de conversion (η) par rapport à l'échantillon de référence (2.2 à 2.4 %). Cependant, une valeur plus faible est observée pour le facteur de forme (FF), qui est due au comportement de la courbe J-V à densité de courant direct et qui est généralement liée à la résistance série R_s de la cellule photovoltaïque organique [3-28].

Tab. 3-4. Résumé des paramètres des performances photovoltaïques de la cellule photovoltaïque organique conventionnelle intégrant une couche de ZnO de différentes épaisseurs.

Épaisseur de ZnO (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
Sans dépôt de ZnO	0.63	6.9	49	2.2	15	291
20	0.63	8.0	46	2.4	46	268
54	0.64	8.7	35	2.0	89	239
100	0.46	5.0	18	0.4	178	65

3.5. Interprétation et discussion

En résumé, le dépôt de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron rf sur la couche organique de P3HT:PCBM d'une cellule photovoltaïque conventionnelle a été réalisé avec succès. L'influence des conditions de pulvérisation pour différentes durées de dépôt (équivalentes à l'épaisseur de la couche de ZnO pulvérisé) a été étudiée. Malgré la modification nanométrique de la morphologie de la couche de P3HT:PCBM, les caractéristiques J-V ont montré que pour des durées limitées de pulvérisation (20 nm et éventuellement 54 nm d'épaisseur de ZnO), le dépôt de ZnO comme contact supérieur n'a pas provoqué de dégâts fonctionnels de la cellule et a même conduit à une amélioration des performances de cette dernière.

Ces premiers résultats de recherche ont été publiés dans la revue « Journal of Materials Chemistry » en 2011 [3-29].

Cependant, la technique de pulvérisation cathodique engendre d'importantes transformations des couches polymère:fullerène. Ces effets conduisent à un comportement typique en contre-diode des courbes caractéristiques J-V relevées pour des épaisseurs de ZnO entre 54 et 100 nm. Cela souligne l'existence, à partir d'une durée conséquente de pulvérisation, de la création d'une éventuelle barrière d'énergie à l'interface P3HT:PCBM/ZnO qui empêche la collecte des charges de manière beaucoup plus efficace.

L'explication physique de ces effets indésirables est encore actuellement controversée. Cependant, de récentes recherches ont démontré le rôle crucial de la morphologie à l'interface entre la couche active et la couche de transport d'électrons, respectivement P3HT:PCBM et ZnO dans notre cas. Ces résultats ont montré que l'élaboration des cellules organiques peut être directement corrélée aux variations des propriétés de couches interfaciales de ZnO conduisant à une amélioration des performances photovoltaïques [3-30].

Dans les travaux de Hanisch et al. [3-31], où la technique de pulvérisation est employée pour une structure similaire à la nôtre mais dans le cas de la métallisation cathodique de la cellule, il a été reporté que les dommages fonctionnels observés liés à l'interface sur les caractéristiques J-V pouvaient être restaurés en appliquant des traitements thermiques adaptés.

4. Etude des effets thermiques sur la morphologie de l'interface P3HT:PCBM/ZnO après dépôt par pulvérisation

4.1. Approche

Dans cette partie, nous étudierons les effets des recuits thermiques appliqués aux cellules après leur production dite « *produite-en-l'état* ». Pour cela, nous reprendrons les configurations de cellules développées dans la section précédente, soit verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al et intégrant des couches interfaciales de ZnO déposé par pulvérisation pour des durées différentes de dépôt (équivalentes aux épaisseurs de 20, 54 et 100 nm). Selon la durée initiale du dépôt de ZnO, une phase de recuit appropriée a été appliquée. Les recuits en temps et température seront étudiés de manière à restaurer et optimiser la fonctionnalité et les performances de nos dispositifs.

La préparation des échantillons reprend les mêmes procédés que ceux développés dans la première partie de ces recherches. Nous rappelons ici que, après le dépôt de la structure complète de la cellule, tous les échantillons ont subi une étape de recuit thermique à 140°C pendant 15 minutes sous atmosphère d'azote (N₂). Chacune des cellules produite à ce niveau sera désormais dénommée « *produite-en-l'état* ». Les traitements supplémentaires de recuit, ainsi que les mesures de transport ont été effectués dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote (N₂).

4.2. Application des procédés de recuit post-production

Lors de nos précédents résultats, les cellules contenant une couche de ZnO d'une épaisseur de 100 nm, ont montré les plus importantes dégradations fonctionnelles. En effet, comme le rappelle la figure 2-9, dans ces conditions de pulvérisation, les caractéristiques J-V de ces cellules affichaient un comportement en contre-diode très marqué, ce qui correspondait à la quasi non-fonctionnalité de ces dispositifs.

En appliquant des recuits thermiques à de telles cellules dite « *produite-en-l'état* », nous espérons reproduire le comportement en diode photovoltaïque et rendre la fonctionnalité à nos cellules. Nous nous focaliserons dans un premier cas sur le dispositif contenant 100 nm de ZnO, lequel a subi la pulvérisation la plus longue.

4.2.1. Phase de restauration par recuit thermique

Les recuits thermiques envisagés s'appliqueront en deux étapes, comme le montre la figure 3-10. Dans une première phase, nous produirons sur les cellules *produite-en-l'état* les premiers recuits à une température de 160 °C (15 min). Dans une seconde étape, ces cellules seront à nouveau recuites à une température de 180 °C (15 min).

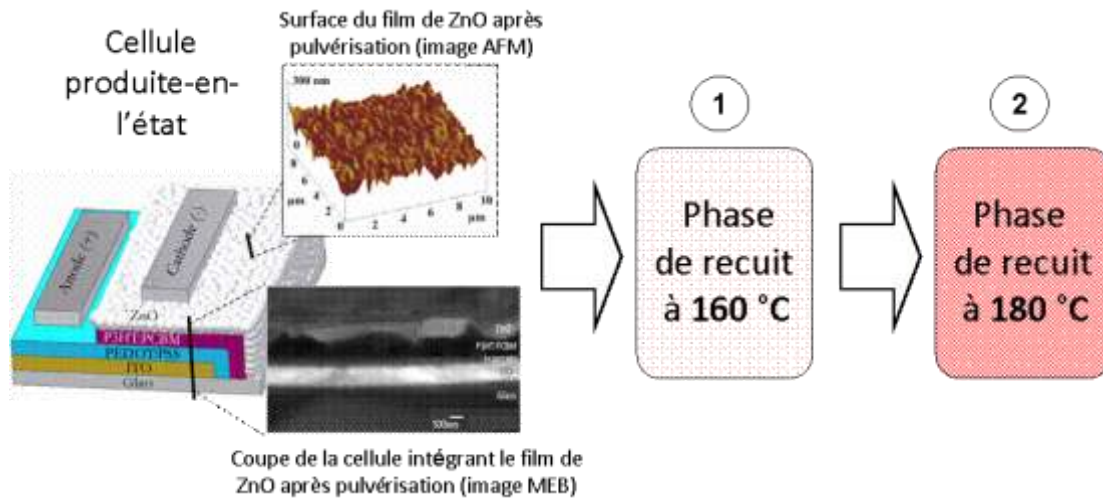


Fig. 3-10. Illustration des phases de recuit des cellules *produite-en-l'état* verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al intégrant des couches interfaciales de ZnO avec différentes épaisseurs.

Après la première phase de recuit à 160 °C, nous observons une correction très importante des caractéristiques photovoltaïques J-V de la cellule, comme le montre la figure 3-11. En comparant ces résultats avec ceux de la cellule de référence (sans dépôt de ZnO), on observe une similitude de comportement entre les deux cellules, excepté dans le quadrant à densité de courant direct où la cellule restaurée présente une dérive caractéristique des cellules à forte résistance série.

Le recuit à 160 °C conduit donc à restaurer la fonctionnalité de la cellule *produite-en-l'état* pour une épaisseur de ZnO de 20 nm. Le rendement (η) converge vers une valeur de 2.4 % comparée au 0.4 % de la cellule avant cette première phase de recuit. L'ensemble des paramètres de performances de la cellule profite d'ailleurs de cette amélioration, comme le présente le tableau 3-5.

Une seconde phase de recuit est ensuite appliquée à 180 °C. On observe alors une dégradation des performances de la cellule à 100 nm d'épaisseur de ZnO, suggérant qu'au-dessus d'une température critique, le recuit n'a plus l'effet positif sur la restauration de notre cellule. Ces résultats sont présentés dans la figure 3-11 et résumés dans le tableau 3-5. A noter que ces observations sont confirmées dans le cas d'une cellule intégrant une couche de ZnO d'épaisseur inférieure (54 nm), bien qu'ayant des détériorations à l'origine moins importantes.

Finalement, si l'amélioration des performances des cellules après l'application de la seconde phase de recuit est bien visible sur nos résultats, on notera que la restauration totale des cellules ne peut être achevée. En effet, si l'on compare les meilleures performances photovoltaïques des cellules après un recuit de 160 °C avec la cellule de référence obtenue sans dépôt de ZnO, on voit bien que l'on conserve une forte résistance série (R_s). Nous avons également relevé que R_s était dépendante du temps de déposition de ZnO sur la couche organique P3HT:PCBM. Plus le dépôt par pulvérisation sera long, plus la restauration de la cellule sera incomplète. La résistance série (R_s) est donc un bon indicateur de l'état de restauration de nos cellules.

Il est également possible que le point optimal de restauration de nos cellules n'ait pas été atteint avec seulement deux températures de recuit et pour une durée déterminée. Il est donc naturel de chercher le point de recuit optimal pour chacune de nos cellules et de voir si une restauration totale est possible. Nous avons donc engagé une nouvelle campagne de mesure avec une approche de recuit plus progressive (en température et en durée). Nous avons aussi choisi une cellule moins dégradée pour ces nouvelles investigations, soit pour une épaisseur de ZnO de 20 nm, pour voir si une restauration quasi-totale est possible.

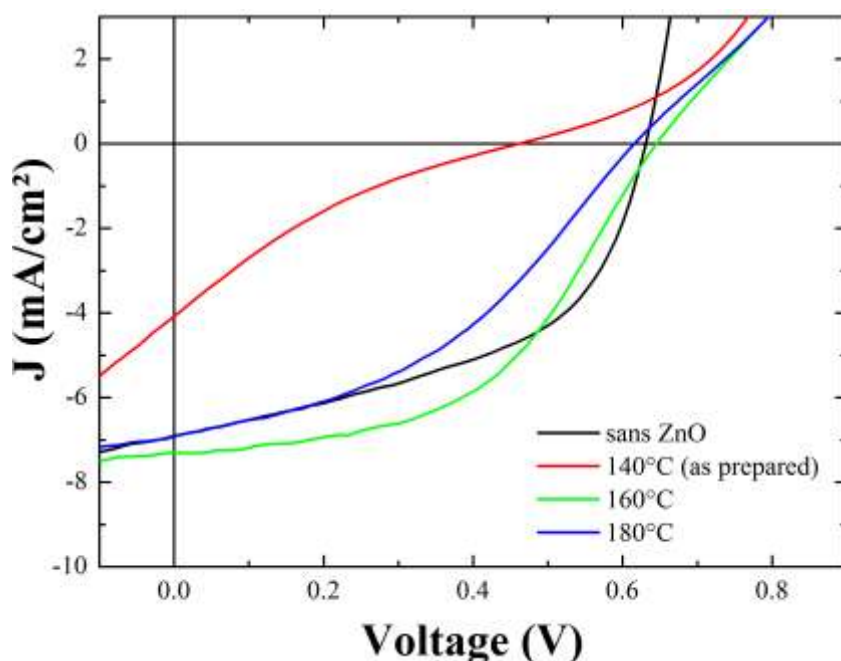


Fig. 3-11. Caractéristiques J-V enregistrées sous illumination pour la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO(100 nm)/Al avec différents recuits cumulés (140 °C pour la cellule *produite-en-l'état*, 160 °C et 180 °C). Une cellule référence (sans dépôt de ZnO) est également produite à titre de comparaison.

Tab. 3-5. Paramètres de performance d'une structure conventionnelle photovoltaïque organique intégrant une couche épaisse de 54 et 100 nm de ZnO, après des traitements thermiques cumulatifs à 140, 160 et 180°C. L'échantillon de référence est également indiqué pour comparaison.

Épaisseur de ZnO (nm)	Température de recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
sans dépôt de ZnO	produite-en-l'état	0.63	6.9	49	2.1	15	291
54 nm	produite-en-l'état	0.64	8.7	35	1.9	89	239
	160 °C/ 15 min	0.64	7.9	45	2.3	39	667
	180 °C/ 15 min	0.61	5.9	35	1.3	55	257
100 nm	produite-en-l'état	0.46	5.0	18	0.4	178	65
	160 °C/ 15 min	0.64	7.3	50	2.4	40	460
	180 °C/ 15 min	0.62	6.9	43	1.9	48	291

4.2.2. Phase de recuits progressifs à faible dégradation

Le traitement thermique a été effectué sur la cellule contenant une couche de ZnO de 20 nm. Comme l'échantillon recuit à 140 °C montrait déjà des performances photovoltaïques élevées et en raison de la faible épaisseur de ZnO, on pouvait s'attendre à une dynamique de suppression des défauts d'interface de manière plus rapide. Par conséquent, un traitement thermique plus lent a été réalisé à la même température à 140 °C en augmentant le temps de recuit de manière cumulatif jusqu'à 60 min, ce qui permettra d'évaluer l'influence du temps de recuit sur l'amélioration et la stabilité des cellules avec un traitement thermique classique.

Les courbes J-V de la cellule photovoltaïque sous illumination intégrant la couche de ZnO d'épaisseur 20 nm sont données dans la figure 3-12 pour les différentes durées de recuit à 140 °C (*produite-en-l'état* et 30 et 60 min). Le tableau 3-6 reprend l'ensemble des mesures des

paramètres de performances photovoltaïques de la cellule étudiée pour une épaisseur de ZnO de 20 nm et les différentes phases de recuit à 140 °C (*produite-en-l'état* et 30 et 60 min) et pour 15 min à 145, 150, 155, 160 °C (traitements thermiques cumulatifs). Les mesures sur la cellule de référence (sans ZnO) sont également intégrées à ces résultats à titre de comparaison.

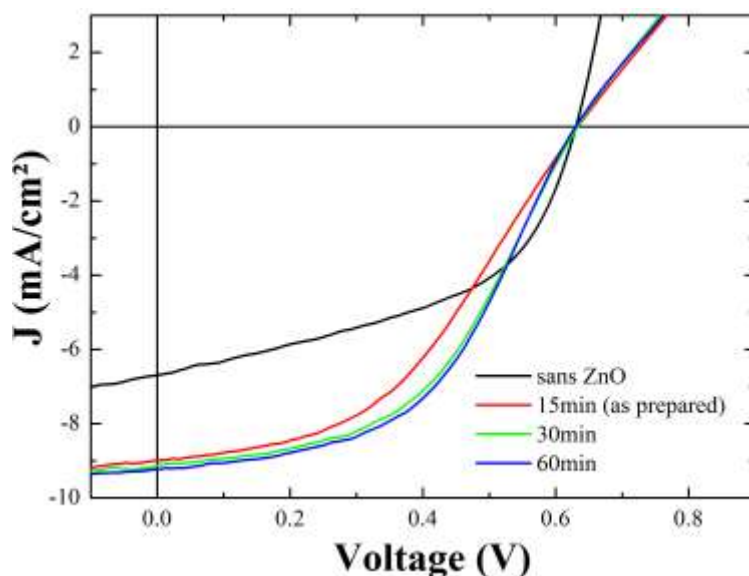


Fig. 3-12. Caractéristiques J-V enregistrées sous illumination pour la structure verre/ITO/PEDOT:PSS /P3HT:PCBM/ZnO (20 nm)/Al avec un recuit et des durées progressifs, la cellule de référence y est également insérée dans ces résultats à titre de comparaison.

Tab. 3-6. Paramètres de performance d'une structure conventionnelle de cellules photovoltaïques organiques intégrant une couche de 20 nm de ZnO, après des traitements thermiques cumulatifs. L'échantillon de référence est également indiqué pour comparaison.

Epaisseur de ZnO (nm)	Température de recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega.\text{cm}^2$)
sans dépôt de ZnO	<i>produite-en-l'état</i>	0.63	6.9	49	2.1	19	208
20 nm	<i>produite-en-l'état</i>	0.63	9.0	44	2.5	38	667
	140 °C/ 30 min	0.63	9.1	49	2.8	30	667
	140 °C/ 60 min	0.63	9.2	50	2.9	30	667
	145 °C/ 15 min	0.63	9.0	50	2.8	30	667
	150 °C/ 15 min	0.64	9.0	49	2.8	30	667
	155 °C/ 15 min	0.62	9.0	49	2.8	30	667
	160 °C/ 15 min	0.61	8.4	45	2.4	30	667

Comme prévu, une augmentation des paramètres J_{sc} , V_{oc} , FF et η est observée lors du premier recuit. La valeur maximale de η est de 2.9 %, valeur obtenue après 60 min de recuit. Cette amélioration est beaucoup plus importante par rapport à la valeur de la référence. La cellule contenant la couche de ZnO (20 nm) caractérisée après le recuit à 140 °C pendant 60 min, a ensuite été chauffée à différentes températures (entre 140 et 160 °C) pendant 15 min. Dans tous les cas la résistance série R_s , estimée à 30 $\Omega.\text{cm}^2$ à partir des courbes J-V est restée importante. Pendant cette procédure de recuit, les paramètres photovoltaïques des cellules sont restés constants jusqu'à 155 °C, température au-dessus de laquelle une lente diminution des performances est observée. En minimisant l'effet cumulatif (ce qui laisse penser que le recuit à

160 °C pendant 15 min est en quelque sorte équivalent au recuit à 140 °C pendant 60 min, puisque entre ces deux recuits les propriétés de la cellule sont relativement similaires), les résultats similaires observés peuvent être obtenus soit en faisant varier la température de recuit, soit la durée du recuit.

4.2.3. Synthèse

L'apport des phases de recuit dans la restauration des performances de cellules photovoltaïques a pu être mis en évidence pour l'ensemble de nos cellules intégrant différentes épaisseurs de ZnO et par conséquent différentes durées de dépôt par pulvérisation.

Les résultats de restauration obtenus sont spectaculaires mais nécessite des études complémentaires. Il reste par exemple à comprendre comment cette restauration se produit pour pouvoir agir sur les paramètres de dépôt du ZnO ou sur les traitements post-dépôt.

Dans ce contexte, la transformation des propriétés des couches interfaciale de ZnO et active de P3HT:PCBM pendant les procédés de pulvérisation et lors des phases de recuit doit être étudiée de manière plus approfondie. C'est dans ce sens que nous aborderons les deux sections suivantes.

4.3. Changement des propriétés des couches ZnO et P3HT:PCBM lors des phases de recuit

4.3.1. Etude de la couche interfaciale de ZnO

La variation des performances des cellules observée lors des recuits ne peut pas être due à des changements de la morphologie et des propriétés de la couche de ZnO. En effet, le traitement thermique des cellules à des températures inférieures à 180 °C (qui ont déjà subi un recuit à 140 °C dans le processus de préparation) ont déjà montré qu'il n'y a pas d'influence significative sur les propriétés structurales et électriques des couches de ZnO [3-32], [3-33].

Afin de confirmer cette hypothèse, des recuits cumulatifs ont été effectués sur une couche de ZnO d'épaisseur 150 nm déposée sur un substrat de verre. L'échantillon, préparé et recuit à différentes températures cumulées (140, 160 et 180 °C) pendant 15 minutes, a été analysé par diffraction des rayons X (DRX) et mesures d'absorption optique. La figure 3-13 montre le diffractogramme de la couche de ZnO *avant et après* recuits cumulatifs.

Comme prévu, tous les diffractogrammes montrent le pic caractéristique du ZnO (002) à environ 34.35° [3-34], indiquant une orientation préférentielle avec l'axe-c perpendiculaire au substrat de verre. Les pics ont la même intensité et la même largeur à mi-hauteur, ce qui indique une taille des cristallites similaire, quelque soit le recuit. Toutefois, de petites différences sont observées après un recuit à 180 °C. Le pic de ZnO (002) est légèrement décalé vers les grands angles, ce qui peut s'expliquer par une structure de ZnO plus compacte (moins de défauts cristallins).

Cependant, ces défauts n'affectent pas les propriétés optiques de la couche de ZnO. En effet, les mesures de transmission optique pour les mêmes échantillons, relevées sur la figure 3-14, montrent des spectres de transmission identiques sans aucune modification du gap optique. Ces mesures supposent seulement de faibles changements des propriétés structurales et optiques de ZnO suivant le traitement thermique subi entre 140 et 180 °C.

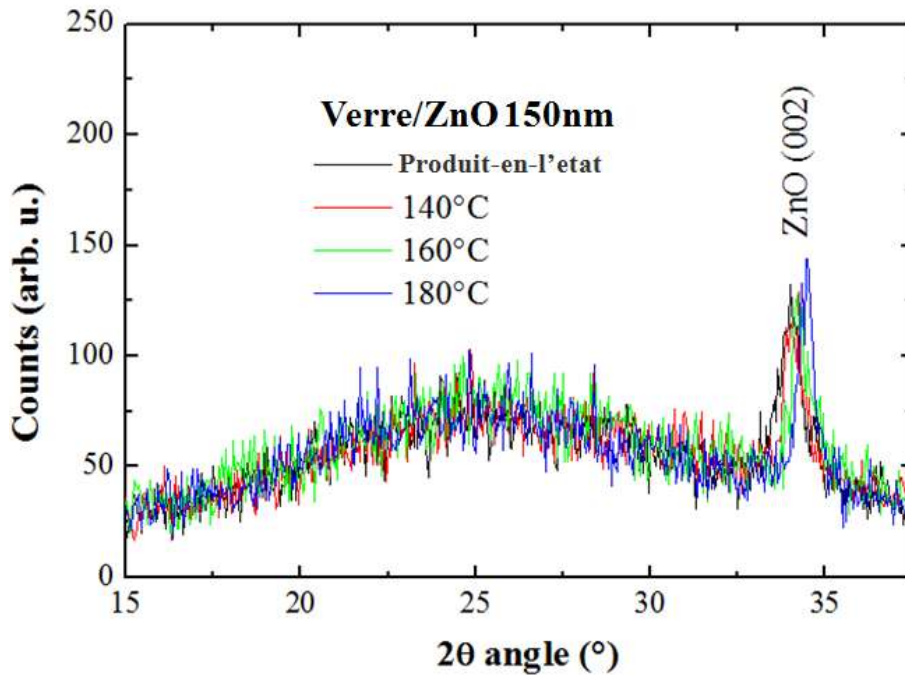


Fig. 3-13. Diffractogrammes des rayons X (DRX) de la structure verre/ZnO (150 nm) recuite à 140, 160 et 180 °C (traitement cumulatif). Les mesures des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé avec une anode de Cu ($\lambda K\alpha_1 = 0.154056$ nm). A titre de comparaison, un échantillon non recuit (produit-en-l'état) est intégré dans ces relevés.

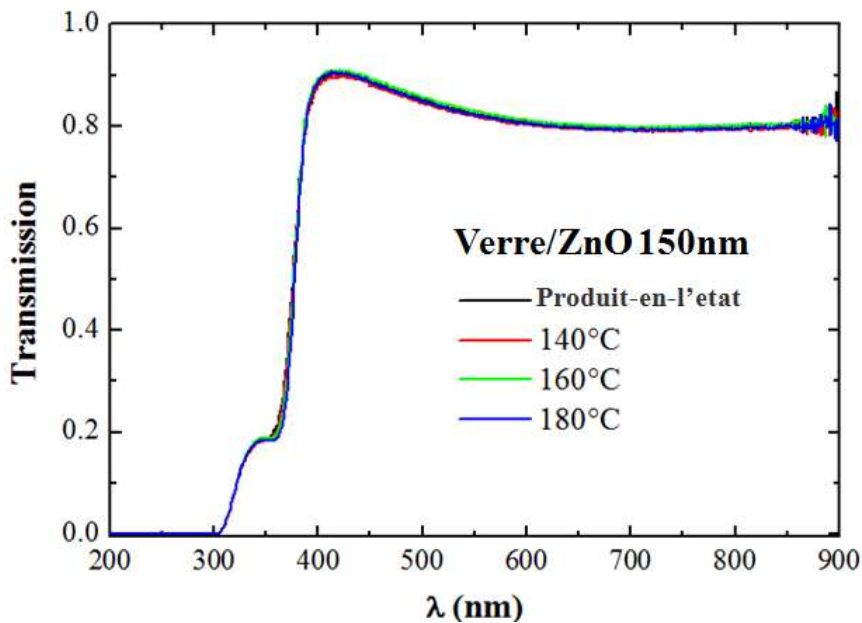


Fig. 3-14. Spectre de transmission de ZnO de la structure verre/ZnO (150 nm) recuite à 140, 160 et 180 °C (traitement cumulatif). Un échantillon produit-en-l'état est intégré dans ces relevés pour comparaison.

Une autre approche peut être exploitée par l'estimation de la résistance série (R_s), qui est souvent calculée en considérant la pente de la courbe de J-V dans le quatrième quadrant du courant direct. Dans le cas d'une influence notable sur les propriétés structurales et électriques des couches de ZnO, les processus successifs de recuit auraient dû conduire à une cristallinité améliorée de la couche active et du ZnO et donc réduire la valeur de R_s (car plus on augmente la

cristallinité du P3HT plus la mobilité des porteurs de charges est meilleure, ce qui a déjà été démontré par ailleurs [3-35]. On peut ainsi estimer que la cristallinité du P3HT caractérisé par une orientation suivant l'axe [100] du plan $\pi \pi^*$ implique une meilleure mobilité des porteurs de charges RR-P3HT. Cependant, sur les caractéristiques J-V obtenues lors des études de recuit dans les figures 3-11 et 3-12, on peut noter un léger changement dans le quadrant du courant direct. On en déduit que la valeur de R_s ne varie que très légèrement en fonction du recuit, ce qui indique qu'aucun changement notable ne se produit sur les propriétés électriques du ZnO.

Par conséquent, après analyse des couches de ZnO, lors des phases de recuit des cellules photovoltaïques, nous pouvons suggérer que l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques est liée principalement aux changements de morphologie dans la couche active organique et non à l'amélioration de la qualité de ses couches d'interface.

4.3.2. Etude de la couche active P3HT:PCBM

Il est possible que les changements de morphologie de la couche active P3HT:PCBM, observés après les dépôts de ZnO, puissent avoir modifiés les mécanismes de ségrégation normalement attendus après un dépôt classique par évaporation thermique, comme nous l'avons déjà introduit dans le Chapitre 2. De nombreux auteurs ont déjà rapporté le rôle de la morphologie et des couches interfaciales dans les phénomènes de ségrégation de phase des éléments du film de P3HT:PCBM. Dans un cas de structure conventionnelle, on devrait observer que le matériau accepteur d'électrons (PCBM) se déplace vers la cathode (souvent Al), tandis que le matériau donneur d'électrons (P3HT) diffuse vers l'anode (ITO/PEDOT:PSS) [3-36], [3-37], [3-38].

Ces mécanismes font encore aujourd'hui l'objet de nombreuses controverses. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent de dire que la ségrégation est liée à l'énergie de surface des composants, associée à une grande mobilité du P3HT et du PCBM, qui est acquise tout en augmentant la température [3-39]. Le traitement thermique améliore également la morphologie de la couche active. En effet, la cristallisation du P3HT (qui se produit juste au-dessus de 100°C, comme rapporté en [3-39]) favorise la séparation de phase avec le PCBM et engendre la formation d'un réseau de structure lamellaire du P3HT interconnecté de largeur nanométrique (10 à 15 nm), et d'agrégats de PCBM (qui cristallise plus lentement), et diffuse préférentiellement dans des régions à faible densité entre les cristallites du P3HT [3-40].

Cette ségrégation donne naissance à un gradient de concentration verticale des deux composants à l'intérieur de la couche active, qui est bénéfique pour les performances d'une cellule photovoltaïque. Un tel gradient de concentration verticale, combinée à l'existence de domaines riches en fullerène et d'autres riches en polymère de taille nanométrique à l'intérieur du noyau de la couche active va permettre :

- 1) une dissociation efficace des excitons ;**
- 2) un transport de charges efficace associé à une sélectivité d'électrons.**

Un recuit peut avoir amélioré le contact entre les couches de P3HT:PCBM et de ZnO, ainsi que l'ordre moléculaire du P3HT:PCBM près de l'interface avec le ZnO. En effet, on peut déjà dire que le dépôt de ZnO par pulvérisation cathodique induit un désordre dans des régions localisées près de la surface de la couche active, en augmentant la fraction amorphe du P3HT ou en mélangeant les deux composants polymères et fullerène. Ces dommages semblent être plus importants lorsque l'on augmente l'épaisseur de la couche de ZnO. Cependant, l'étape de recuit dans la procédure de préparation standard (140°C pendant 15 minutes) n'est probablement pas suffisante pour supprimer ces défauts. Un recuit complémentaire doit être ainsi appliquée induire une ségrégation bénéfique du P3HT et du PCBM vers les électrodes, et qui serait nécessaire pour

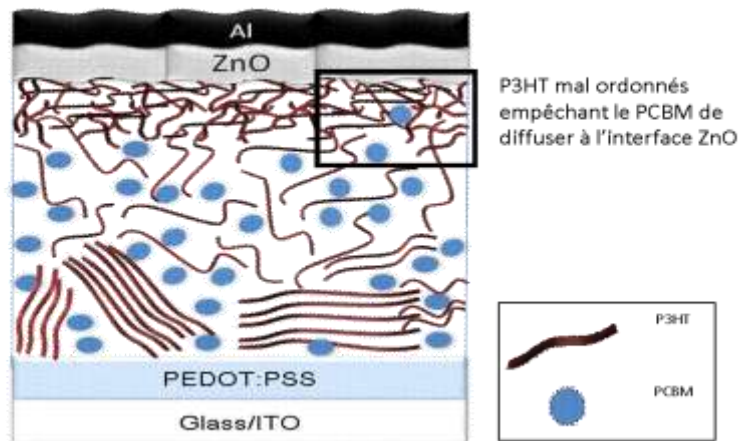
restaurer et améliorer les performances des cellules photovoltaïques endommagées par les procédés de pulvérisation.

Pour démontrer nos hypothèses, nous avons proposé un scénario en trois séquences de ségrégation (voir la figure 3-15), impliquant les effets de recuit sur nos cellules et l'étude de l'interface P3HT:PCBM/ZnO :

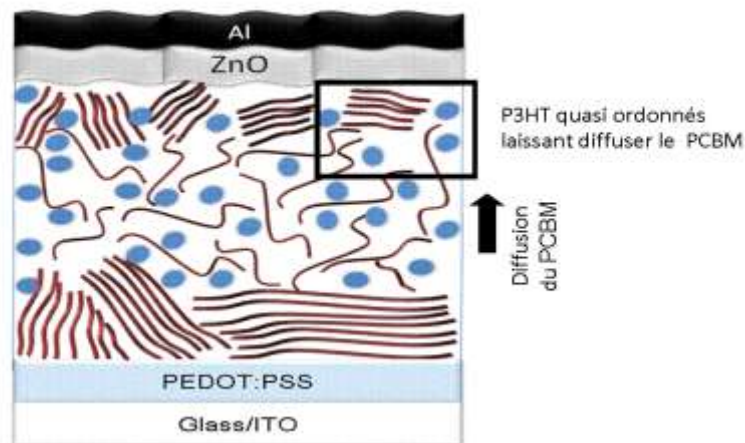
- 1) la première séquence correspond au désordre qui peut être induit sur la région supérieure de la surface du P3HT:PCBM causé par la pulvérisation du ZnO après la production de la cellule PVO et le premier traitement thermique à 140 °C pendant 15 min, comme l'illustre la phase 1) de la figure 3-15. Le désordre du P3HT empêcherait la diffusion des molécules de PCBM vers l'interface avec le ZnO ;
- 2) la seconde séquence correspond à la possible réorganisation moléculaire des chaînes de polymère du P3HT et à la diffusion des molécules de PCBM vers l'interface avec le ZnO après un traitement thermique post-production (second recuit après celui appliqué pour la production de la cellule PVO), comme l'illustre la phase 2) la figure 3-15. En se réorganisant le P3HT deviendrait plus mobile et laisserait plus facilement diffuser le PCBM à travers ses chaînes;
- 3) la dernière séquence correspond à la formation d'une région abondamment riche en PCBM à l'interface de la couche de ZnO, ce qui créerait des agrégats de ces éléments dans cette région, comme l'illustre la phase 3) la figure 3-15.

Cette approche proposée met en évidence la formation d'une région riche en PCBM à l'interface couche active/ZnO, ce qui pourrait expliquer la restauration fonctionnelle de nos cellules après les phases de recuit. Dans le même temps, une concentration importante de P3HT est ordonnée et alignée à l'interface des couches active et de PEDOT:PSS.

1) Cellule *produite-en-l'état* (après pulvérisation)



2) Après une phase de recuit



3) Nouvelle phase de recuit

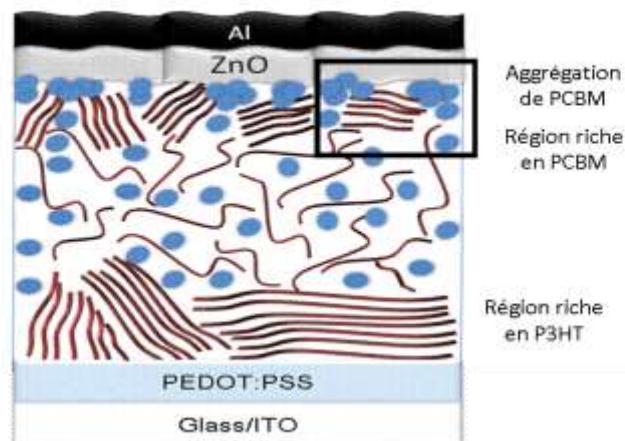


Fig. 3-15. Représentation schématique de la ségrégation verticale : 1) pour les dispositifs préparés avec une région désordonnée à l'interface couche active/ZnO ; 2) pour un recuit thermique du dispositif dans lequel l'ordre moléculaire du P3HT:PCBM conduit à la formation d'une région riche en PCBM à l'interface ZnO et d'une région riche en P3HT à l'interface PEDOT:PSS ; 3) pour un autre recuit dans lequel des agrégats de PCBM convergent vers l'interface couche/ZnO.

4.4. Etude de la ségrégation et du contrôle de la morphologie à l'interface P3HT:PCBM/ZnO

De manière à soutenir le scénario proposé précédemment, nous présenterons une série d'expériences permettant de déduire et d'observer les modifications structurales et morphologiques des éléments P3HT et PCBM de la couche active à l'interface avec le ZnO.

4.4.1. Etude structurale

Dans un premier temps, des mesures DRX de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO intégrant une couche de ZnO avec une épaisseur de 100 nm, préparée et ensuite recuite à 140, 160 et 180 °C pendant 15 min, sont rapportées dans la figure 3-16a.

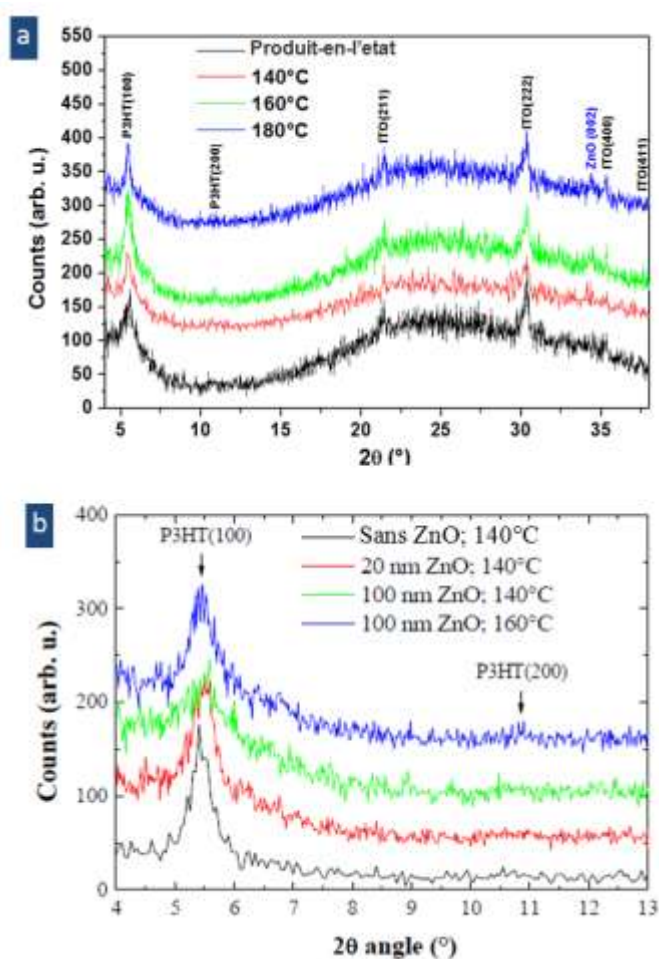


Fig. 3-16. Diffractogrammes de la cellule conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO: a) avec ZnO (100 nm) non recuit et recuits (procédure cumulative) à 140, 160 et 180°C pendant 15 minutes ; b) sans et avec ZnO (20 et 100 nm) à 140°C/15 min et l'échantillon avec ZnO (100 nm) ayant subi un recuit cumulatif à 160°C/15 minutes.

Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent des pics correspondant à l'ITO, le ZnO et le P3HT. Si les pics d'ITO et de ZnO ne montrent aucun changement (en accord aussi avec les résultats de la figure 3-13), les pics correspondant au P3HT [(100) à 5,4 ° et (200) à 10,8 °] ont changé après le recuit. La position de ces pics donne un paramètre de maille de 1.64 nm, ce qui correspond à la distance entre les principales chaînes de P3HT. Ces résultats suggèrent que l'orientation des chaînes de P3HT est parallèle à la direction de croissance [3-41]. Bien que les

positions des pics de P3HT restent inchangées, leur intensité augmente à 160 °C. Cela démontre une possible amélioration de l'organisation des chaînes latérales de P3HT, et donc une dynamique importante du polymère, en particulier après un recuit à 160 °C.

Afin de consolider notre approche en mettant en évidence ces effets de recuit sur la croissance et l'organisation des cristallites de P3HT à l'interface avec ZnO, nous allons comparer les pics de diffraction des rayons X (100) et (200) du P3HT obtenus pour les échantillons de verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO (0, 20, 100 nm) ayant subi un recuit à 140°C pendant 15 min et l'échantillon de 100 nm d'épaisseur de ZnO qui a subi un recuit à 160°C pendant 15 min cumulé à celui de 140 °C. Ces diffractogrammes sont présentés dans la figure 3-16b.

Nous n'avons alors observé aucune différence entre les intensités des pics de diffraction de P3HT (100) pour des échantillons sans ZnO et un film avec 20 nm de ZnO, ce qui suggère une cristallisation similaire entre les principales chaînes de P3HT se produisant à l'interface avec le ZnO, après ou sans pulvérisation. Lorsque la couche de ZnO est de 100 nm d'épaisseur, l'intensité du pic de diffraction de P3HT (100) est considérablement réduite, même après un recuit classique à 140 °C, ce qui peut venir d'un désordre des chaînes de P3HT pouvant se produire à l'interface avec ZnO. Dans le cas d'une couche de ZnO d'épaisseur 20 nm, on peut aussi remarquer qu'après un recuit à 160 °C, on a le même ordre cristallin du P3HT qu'avec un recuit à 140°C, en jugeant par l'intensité du pic de diffraction à 5.4 °.

Ces résultats montrent que, selon la durée du processus de pulvérisation, une nouvelle étape de recuit est nécessaire pour restaurer les propriétés cristallines du P3HT comme s'il n'avait pas subi le procédé de pulvérisation ou tout juste une courte séquence de pulvérisation.

4.4.2. Etude expérimentale de l'interface P3HT:PCBM/ZnO

D'autres détails sur la morphologie et la dynamique de la couche de P3HT:PCBM avec la température de recuit ont été obtenus par la microscopie optique.

Nous avons choisi deux échantillons de cellules verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM intégrant ou non une couche de ZnO (25 nm). Puis, ces couches ont été ensuite chauffées à différentes températures pendant 15 min (140, 150, 160, 170 et 180 °C). Les images recueillies dans les deux cas d'étude, en utilisant une caméra CCD, sont données sur la figure 3-17.

A noter que bien que la ségrégation ait été observée à partir de nombreuses techniques d'analyse pour des observations à des échelles nanométriques telles que le HRTEM [3-38], l'AFM [3-39] ou le MEB, de bons résultats sont également possibles avec la microscopie optique [3-39].

Nous observons qu'après un recuit à 140 °C pendant 15 min, il n'y a aucun changement évident de la morphologie de la surface de la couche active (avec et sans ZnO – voir les figures 3-17a et 17b). Nous remarquons que quelques défauts subsistent, qui sont utilisés comme points de repère pour localiser la même zone d'observation. Après un recuit à 150 °C, certaines formes elliptiques d'agrégats apparaissent à la surface de P3HT:PCBM sans couche interfaciale de ZnO (voir la figure 3-17d). Si on se base sur des études antérieures [3-42], [3-43], [3-44] et [3-45], ces caractéristiques peuvent être attribuées au PCBM qui se ségrège de la couche de P3HT:PCBM et diffuse vers la surface. Ce phénomène s'intensifie à des températures plus élevées où la densité et la taille des agrégats augmentent.

Dans le cas où l'on intègre la couche de ZnO dans la structure conventionnelle, la ségrégation et la diffusion de PCBM vers la surface commencent à 160 °C (voir la figure 3-17e) avec un retard et, si on le compare avec les effets observés dans la structure sans ZnO, on observe un **changement** similaire pour des températures de recuit plus élevées (comme dans le cas précédent). Ce retard peut être causé par les dommages induits dans la couche absorbante lors du dépôt de ZnO par pulvérisation cathodique. Le recuit à 160°C de la cellule PVO est probablement nécessaire pour guérir les défauts de pulvérisation et réorganiser les chaînes de

P3HT avant la phase de ségrégation verticale du P3HT:PCBM (démixtion des domaines P3HT/PCBM amorphe pouvant améliorer la mobilité de PCBM).

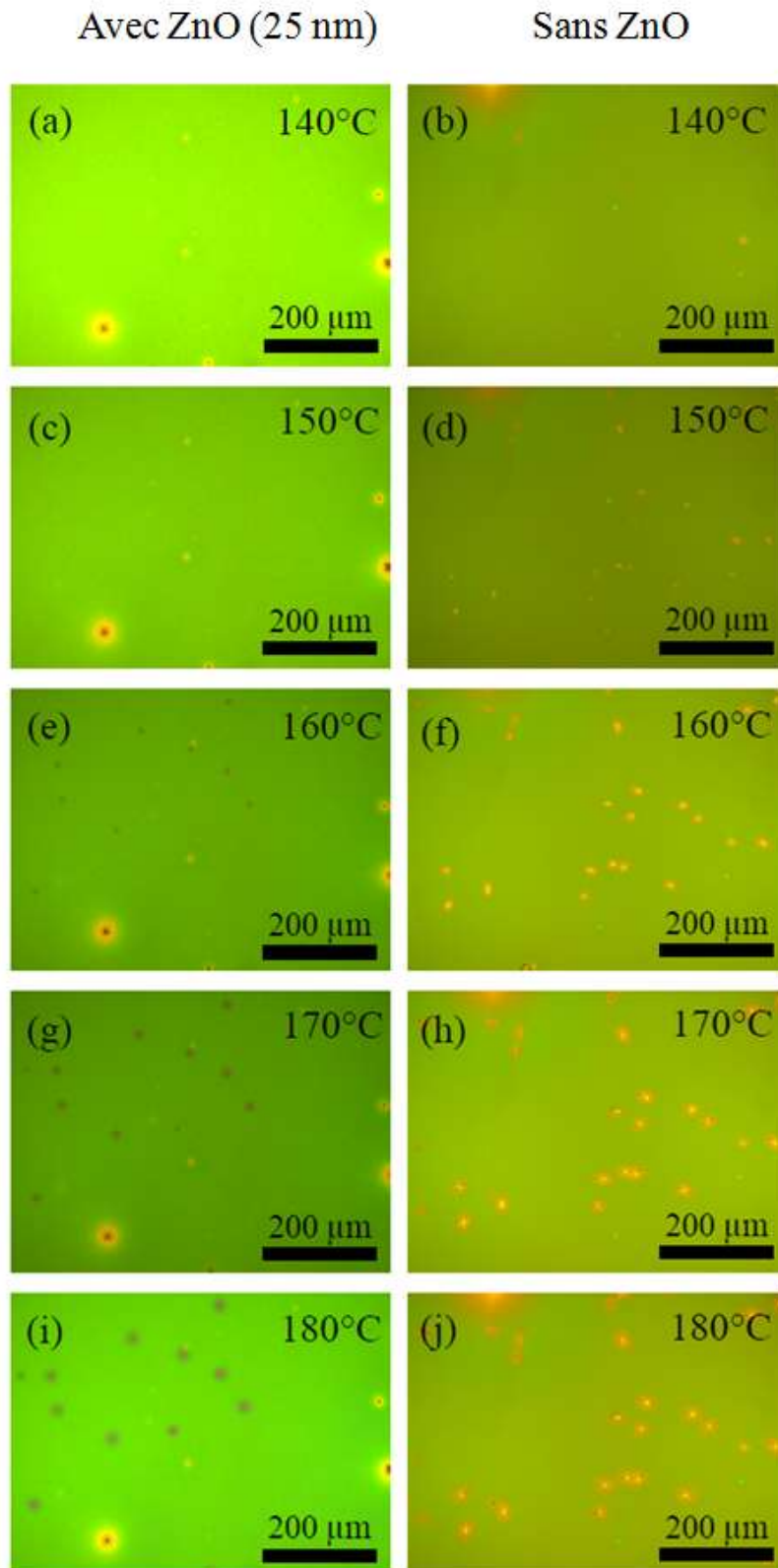


Fig. 3-17. Images de la microscopie optique de la structure conventionnelle verre /ITO /PEDOT:PSS / P3HT:PCBM couverte ou non d'un film de ZnO d'épaisseur 25 nm, ayant subi des recuits cumulatifs à 140, 150, 160, 170 et 180°C pendant 15 min.

Enfin, il est également intéressant de noter que les agrégats de PCBM dans l'échantillon recouvert de ZnO ont des formes différentes (circulaires au lieu d'elliptiques) et de taille (moins bien étalés à la surface) par rapport à ceux observés pour la structure sans ZnO, ce qui nous laisse penser que **ces agrégats** arrive à l'interface entre la couche active et le film de ZnO. Le contraste est également différent et il n'est pas clair si la couche de ZnO est percée par les molécules de PCBM diffusant vers la surface ou par la croissance des agrégats.

4.4.3. Caractérisation de l'interface P3HT:PCBM/ZnO

Afin d'étudier au plus près les agrégats observés dans nos deux cas d'étude (avec et sans ZnO) et dans le but d'affirmer ou non si ces agrégats sont en effet composés de PCBM, nous allons procéder à des mesures plus poussées par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 3-18 montre des images microscopiques (MEB) des échantillons avec et sans ZnO ayant subi un recuit à 180°C.

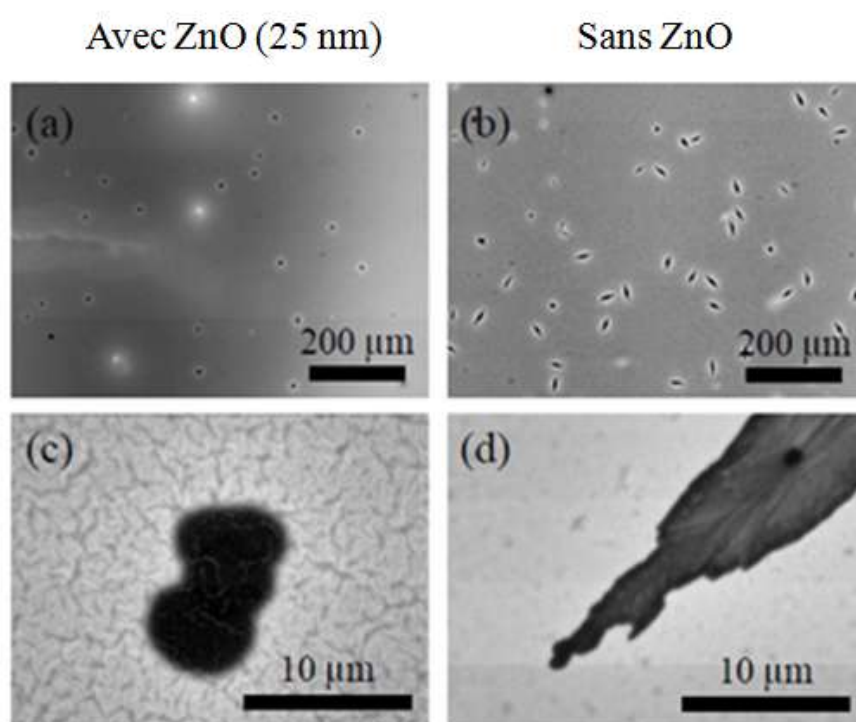


Fig. 3-18. Images MEB de la morphologie de surface de l'échantillon verre /ITO /PEDOT:PSS /P3HT:PCBM, sans et avec un film de ZnO d'épaisseur 25 nm ayant subi un recuit à 180°C. Des images de faible (a et b) et fort (c et d) grossissements ont été enregistrées en mode « composition » (en maximisant le contraste en Z).

Les images ont été enregistrées en mode « composition » en maximisant le contraste en Z. Pour les deux échantillons, les agrégats apparaissent avec un contraste sombre suggérant une grande quantité de petits éléments en Z. Ceci suggère une grande quantité de carbone (c'est-à-dire du PCBM) dans ces agrégats. Cependant le P3HT est également composé de carbone C. L'élément chimique qui peut aider à différencier le P3HT et le PCBM, et donc mieux comprendre la nature des îlots, est le soufre (S) qui n'est contenu que dans le P3HT. Des analyses dispersives en énergie (EDX) s'avèrent donc nécessaires pour mettre en évidence l'absence de l'élément S dans l'agrégat formé.

La figure 3-19 montre l'analyse EDX réalisée au milieu des agrégats. Elle met en évidence une forte ligne de carbone C, mais presque aucune trace de S caractéristique de P3HT. Les agrégats

sont constitués donc de PCBM. Dans le cas de la structure conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM, la forme globale elliptique est confirmée et un sombre contraste est observé au milieu et au bord des agrégats. Cela nous laisse penser que l'épaisseur des granulats PCBM est plus importante dans ces régions.

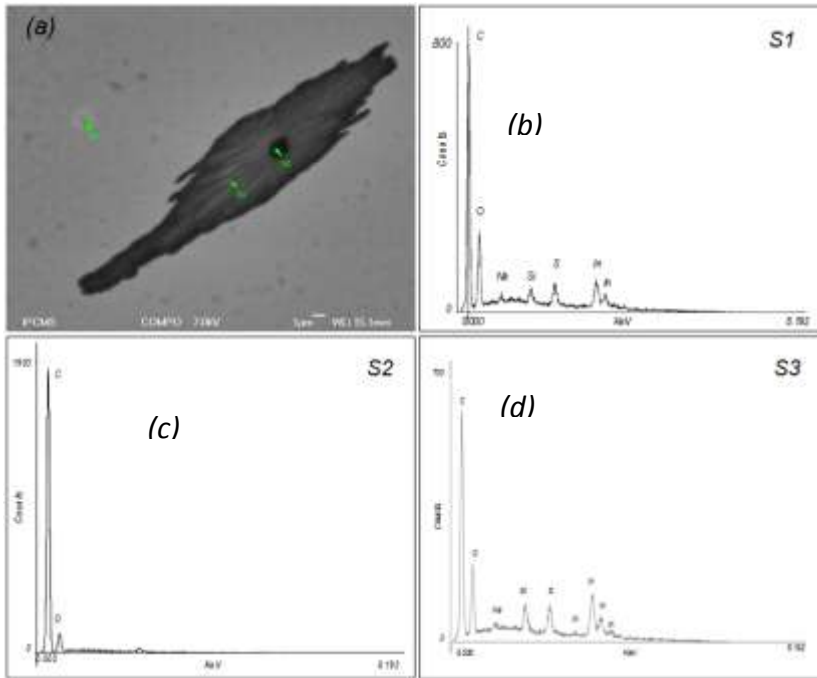


Fig. 3-19. Image MEB en mode composition du P3HT:PCBM sans ZnO (a) et analyses de la composition chimique réalisées par EDX dans les points S1, S2 et S3 marqués sur l'image MEB de l'agrégat de PCBM

Il nous semble donc que le PCBM diffuse vers la surface et se cristallise à partir d'un centre de nucléation central au milieu de l'agrégat [3-46]. Les agrégats sont donc larges et plutôt plats. Le fait que leurs bordures soient irrégulières suggère que les agrégats sont probablement polycristallins [3-47]. En revanche, dans le cas de la structure conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ZnO, les agrégats sont sous une forme sphérique, moins étalés et plus épais au milieu que sur les bords. Il est intéressant de souligner que ces agrégats de PCBM se forment à l'interface P3HT:PCBM/ZnO sans **briser** la couche de ZnO. Cela peut être clairement vu par le contraste en forme de serpentins sur la couche de ZnO, qui est le résultat des dommages de la couche active pendant le processus de pulvérisation de ZnO et qui est également observé sur le dessus de l'agrégat.

Le fait que ces agrégats de PCBM apparaissent à l'interface entre les deux couches (P3HT:PCBM et ZnO) peut aussi expliquer pourquoi les agrégats sont moins étendus par rapport à la précédente analyse et pourquoi ils n'apparaissent que dans les températures plus élevées (160°C au lieu de 150°C) à la surface du P3HT: PCBM.

Des conclusions similaires avec celles obtenues par des observations MEB ont été obtenues en analysant les mêmes échantillons par microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping. La figure 3-20 montre clairement la différence de morphologie de la couche active pour des structures couvertes ou non d'une couche de ZnO de 25 nm d'épaisseur. Lorsque la couche de ZnO est absente, les agrégats de PCBM sont plats avec une hauteur maximale crête à crête (PtP) d'environ 340 nm (voir la figure 3-20d) (du centre vers les bords).

Pour la structure intégrant la couche de ZnO, les agrégats sont beaucoup plus hauts atteignant environ 600 nm, c'est pratiquement le double de ce qu'on a pu observer auparavant. Il

convient également de souligner que la rugosité (rms) est beaucoup plus grande dans le cas de l'échantillon avec ZnO, en raison de l'endommagement de la couche active lors de la pulvérisation de ZnO.

L'ensemble de notre étude sur les phénomènes de dégradation et de restauration des cellules endommagées par les effets de pulvérisation pour la formation de la couche interfaciale de ZnO ont été publié dans la revue « Journal of Materials Chemistry » en 2012 [3-48].

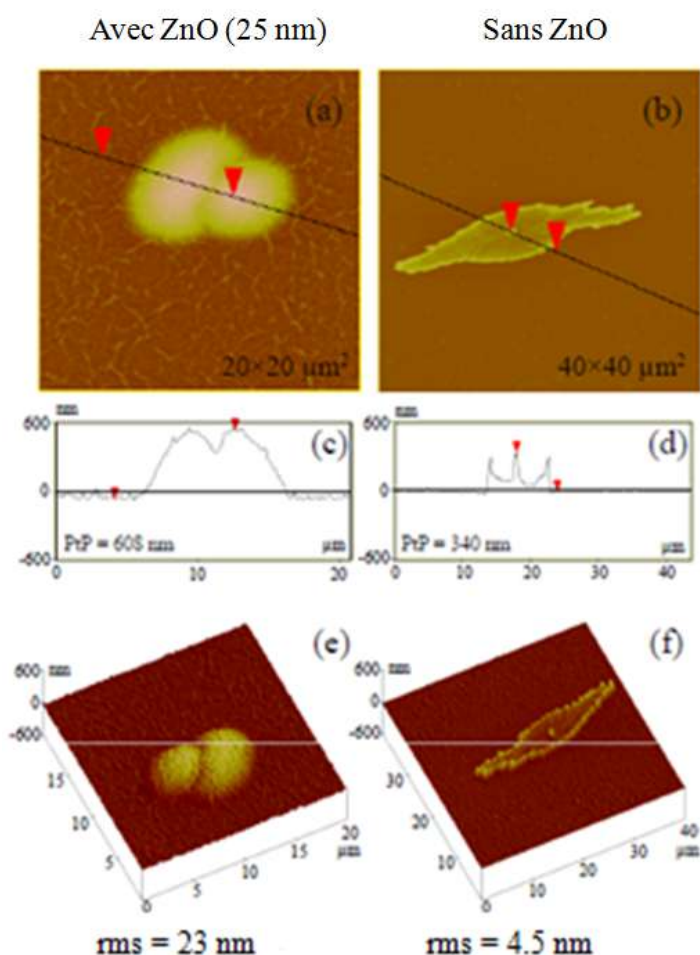


Fig. 3-20. Les images AFM-3D en mode tapping de la morphologie de surface de l'échantillon verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM, avec ou sans ZnO (25 nm d'épaisseur) avec un recuit à 180 °C.

5. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons abordé l'étude des couches interfaciales à base de ZnO déposé par dans des conditions de pulvérisation à basses températures sur les couches actives de P3HT:PCBM de cellules photovoltaïques organiques.

Nous avons réussi à optimiser les conditions de pulvérisation et à mettre en évidence l'apport des couches interfaciales déposées à température ambiante dans le cas de structures conventionnelles. Les cellules intégrant des couches de ZnO d'une épaisseur de 20 nm ont montré une progression des performances photovoltaïques dues à la très bonne qualité cristalline du matériau d'interface déposée et cela malgré la déformation enregistrée sur la couches organiques de P3HT:PCBM. Certains résultats ont cependant montré la mauvaise fonctionnalité des cellules pour des épaisseurs de couches interfaciales de ZnO entre 54 et 100nm. Ces problèmes étaient en partie

la conséquence de la dégradation de la couche active, laquelle s'amplifiait avec l'accroissement de l'épaisseur de ZnO.

Une solution de recuit progressif a été proposée pour restaurer les cellules endommagées par l'intégration de ZnO déposé par pulvérisation. Cette approche a permis de rendre à nouveau fonctionnelle les cellules les plus dégradées par les procédés de pulvérisation. Cependant, une récupération de la fonctionnalité des cellules reste encore impossible à réaliser, même pour des cellules faiblement contraintes.

Pour repousser les limites de restauration de nos cellules, une étude approfondie des effets de pulvérisation sur les couches d'interface P3HT:PCBM et ZnO a été présentée. Cette étude montre les phénomènes de ségrégation des éléments P3HT et PCBM avec les couches interfaciales de ZnO et PEDOT:PSS lors des phases de pulvérisation et de restauration par recuit thermique des cellules. Nous avons réussi lors de ces travaux à caractériser très précisément ces phénomènes en utilisant des moyens simples par microscope électronique et plus avancés par AFM. A noter que ces caractérisations présentent un vrai travail innovant dans le domaine.

Finalement, la méthode de traitement thermique choisie a permis de retrouver la fonctionnalité des cellules les plus dégradées (épaisseur de la couche pulvérisée la plus importante : 100 nm). En analysant expérimentalement les effets de recuit aux interfaces des cellules, nous avons proposé et validé un scénario de ségrégation verticale impliquant les éléments de la couche de P3HT:PCBM et les couches interfaciales de ZnO et PEDOT:PSS dans la configuration de pulvérisation étudiée.

Dans les perspectives de ces travaux de recherche, nous envisageons de poursuivre ces études sur les problèmes de ségrégation aux interfaces avec la couche organique de P3HT:PCBM. Les moyens d'observation et de caractérisation des effets de diffusion et d'organisation des éléments P3HT et PCBM avec les couches interfaciales restent très difficiles à mettre en œuvre. Il existe un vrai besoin pour comprendre ces mécanismes de ségrégation et d'en extraire des informations pour renforcer le rôle des couches interfaciales dans les structures de cellules photovoltaïques.

Dans ce cadre, nos collègues de l'IPCMS ont déjà commencé à engager certaines actions de collaboration avec des laboratoires français et canadiens et employer des outils de caractérisation adaptés à cette problématique (XPS, SIMS, etc.).

Dans un cadre plus large, nous mettons en place actuellement une collaboration avec des collègues allemands du KIT de Karlsruhe pour appliquer nos études sur des prototypes de cellules photovoltaïques organiques de type « windows ». Ces recherches s'effectueraient dans le cadre du projet INTERREG Rhin-Solar qui regroupe plusieurs laboratoires de recherche et industriels de Strasbourg, d'Allemagne (Karlsruhe et Fribourg) et de Suisse (Bâle), sous la direction, côté français, de T. Heiser du laboratoire InESS de Strasbourg..

Références

- 3-1. Y. Wang, W. Wei, X. Liu, and Y. Gu, Research progress on polymer heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 129-154, 2012.
- 3-2. H.-L. Yip and Y. Yang, Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells, *Energy & Environmental Science*, 5, 5994, 2012.
- 3-3. Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Materials*, 11, 44-48, 2012.
- 3-4. M. Jorgensen, K. Norman and F. C. Krebs, Stability/degradation of polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, 686–714, 2008.
- 3-5. A. Roy, S. H. Park, S. Cowan, M. H. Tong, S. Cho, K. Lee, and A. J. Heeger, Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells, *Applied Physics Letters*, 95, 013302, 2009.
- 3-6. J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4, 3861-3877, 2011.
- 3-7. H. Czternastek, ZnO thin films prepared by high pressure magnetron sputtering, *Opto-Electron. Rev.*, 12, 49, 2004.
- 3-8. Y.-S. Park, K.-H. Choi and H.-K. Kim, Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 235109, 2009.
- 3-9. C. Koidis, S. Logothetidis, D. Georgiou, A. Laskarakis, S. Lousinian, I. Tsiaoussis and N. Frangis, Growth, optical and nanostructural properties of magnetron sputtered ZnO thin films deposited on polymeric substrates, *Phys. Status Solidi A*, 205, 1988, 2008.
- 3-10. H.-K. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, H. Kim, D. W. Han, and J. H. Kwon, Plasma damage-free deposition of Al cathode on organic light-emitting devices by using mirror shape target sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 4295, 2004.
- 3-11. E. Ahlswede, J. Hanisch and M. Powalla, Influence of cathode sputter deposition on organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 063513, 2007.
- 3-12. Y. Kim, S.A. Choulis, J. Nelson, D.D.C. Bradley, S. Cook, and J.R. Durrant, Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly.3-hexylthiophene. and soluble fullerene, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 063502.
- 3-13. Torr International Inc., <http://www.torr.com/>
- 3-14. Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), site web : <http://www-ipcms.u-strasbg.fr/spip.php?rubrique41>
- 3-15. J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J.L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, and A. Dinia, Optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process, *Microelectronics Journal*, 40, 239, 2009.
- 3-16. A. Dinia, G. Schmerber, C. Mény, V. Pierron-Bohnes, and E. Beaurepaire, Room-temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by sputtering, *J. Appl. Phys.* 97, 123908, 2005.
- 3-17. C. Agashe, O. Kluth, G. Schope, H. Siekmann, J. Hupkes, B. Rech, Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications, *Thin Solid Films* 442, 167–172, 2003.
- 3-18. K. Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33, 2000.

- 3-19.** Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 497, 20–23, 2006.
- 3-20.** G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and R. Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.*, 4, 864–868, 2005.
- 3-21.** H. Lee, D. J. Lee, D. G. Lim, and K. J. Yang, Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications, *Thin Solid Films*, 515, 6094–6098, 2007.
- 3-22.** J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Cregut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Heonerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, Structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process, *J. Appl. Phys.*, 104, 113539, 2008.
- 3-23.** M. Sundberg, O. Inganäs, S. Stafstrom, G. Gustafsson, and B. Sjogren, Optical absorption of poly(3-alkylthiophenes) at low temperatures, *Solid State Commun.*, 71, 435, 1989.
- 3-24.** T. P. Smith, W. J. Mecouch, P. Q. Miraglia, A. M. Roskowsky, P. J. Hartlieb, and R. F. Davis, Evolution and growth of ZnO thin films on GaN(0 0 0 1)epilayers via metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth.*, 257, 255, 2003.
- 3-25.** P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Keohler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 67, 064203, 2003.
- 3-26.** J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 113520, 2007.
- 3-27.** M. Vogel, S. Doka, C. Breyer, M. C. Lux-Steiner, and K. Fostiropulos, On the function of a bathocuproine buffer layer in organic photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 163501, 2006.
- 3-28.** B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drüe, G. Gobsch, and H. Hoppe, Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency, *Phys. Status Solidi A*, 206(12), 2771–2774, 2009.
- 3-29.** Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser, and Y. A. Chapuis, Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT:PCBM for organic solar cells, *J. Mat. Chem.*, 21, 1953, 2011.
- 3-30.** D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and T.P. Russel, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology, *Nano Lett.*, 11, 561-567, 2011.
- 3-31.** J. Hanisch, E. Ahlswede, and M. Powalla, All-sputtered contacts for organic solar cells, *Thin Solid Films*, 516, 7241-7244, 2008.
- 3-32.** R. Al Asmar, G. Ferblantier, F. Maily, P. Gall-Borrut, and A. Foucaran, Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam evaporated ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 473, 49-53, 2005.
- 3-33.** P. Nunes, E. Fortunato, and R. Martins, Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films, *Thin Solid Films*, 383, 277, 2001.
- 3-34.** International Center for Diffraction Database (ICDD), card number 036-1451 for ZnO.
- 3-35.** H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu, and Z. Bao, Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Régioeregular Poly(3-hexyl thiophene) in Thin-Film Transistors, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 2005, 671-676.
- 3-36.** J. Jo, S. I. Na, S. S. Kim, T.W. Lee, Y. Chung, S. J. Kang, D. Vak, and D.Y. Kim, Three-Dimensional Bulk Heterojunction Morphology for Achieving High Internal Quantum Efficiency in Polymer Solar Cells, *Adv. Funct. Mat.*, 19, 2398-2406, 2009.
- 3-37.** A. Orimo, K. Masuda, S. Honda, H. Benten, S. Ito, H. Ohkita, and H. Tsuji, Surface segregation at the aluminum interface of poly(3-hexylthiophene)/fullerene solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 043305, 2010.

- 3-38.** X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen, Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells, *Nano Lett.*, 5,, 579-583, 2005.
- 3-39.** M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P.G. Etchegoin, Y. Kim, T.D. Anthopoulos, P.N. Stavrinou, D.D.C. Bradley, and J. Nelson, Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends, *Nature Mat.*, 7, 158, 2008.
- 3-40.** W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.*, 15,, 1617–1622, 2005.
- 3-41.** T. Sakurai, T. Yamanari, M. Kubota, S. Toyoshima, T. Taima, Y. Yoshida, and K. Akimoto, Comparative Study on Structural Properties of Poly(3-hexylthiophene) and Poly(3-hexylthiophene):6,6-Phenyl-C₆₁ Butyric Acid Methyl Ester Thin Films Using Synchrotron X-ray Diffraction, *Jap. J. Appl. Phys.*, 49, 01AC01-1, 2010.
- 3-42.** H. Zhong, X. Yang, B. de With, and J. Loos, Quantitative Insight into Morphology Evolution of Thin PPV/PCBM Composite Films upon Thermal Treatment, *Macromolecules*, 39, 218-223, 2006.
- 3-43.** E. Klimov, W. Li, X. Yang, G.G. Hoffmann, and J. Loos, Scanning Near-Field and Confocal Raman Microscopic Investigation of P3HT–PCBM Systems for Solar Cell Applications, *Macromolecules*, 39, 4493-4496, 2006.
- 3-44.** C. Muller, T.A.M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J.M. Frost, D.D.C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, and J. Nelson, Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions, *Adv. Mater.*, 20, 3510, 2008.
- 3-45.** C. He, D.S. Germack, R.J. Kline, D.M. DeLongchamp, D.A. Fischer, C.R. Snyder, M.F. Toney, J.G. Kushmerick, and L.J. Richter, Influence of substrate on crystallization in polythiophene/fullerene blends, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 95, 1375, 2011.
- 3-46.** J. N. Audinot, P. Levêque, R. Bechara, N. Leclerc, J. Guillot, H.N. Migeon, G. Hadziioannou, and T. Heiser, Characterization of P3HT/PCBM bulk heterojunction photovoltaic devices using advanced secondary ion mass spectrometry techniques, *Surf. & Interface Anal.*, 42, 1010, 2010
- 3-47.** R. C. Nieuwendaal, C.R. Snyder, R.J. Kline, E.K. Lin, D.L. VanderHart, and D.M. De-Longchamp, Measuring the Extent of Phase Separation in Poly-3-Hexylthiophene/Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester Photovoltaic Blends with ¹H Spin Diffusion NMR Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 22, 2930, 2010.
- 3-48.** Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, P. Lévêque, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, Annealing treatment for restoring and controlling the interface morphology of organic photovoltaic cells with interfacial sputtered ZnO films on P3HT:PCBM active layers, *J. Mater. Chem.*, 22, 1606-1612, 2012.

Chapitre 4

Etude de l'influence des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse préparées sur des substrats rigides et flexibles

1. Introduction

1.1. Contexte scientifique

Comme nous l'avons déjà introduit dans le Chapitre 2, les structures inverses tendent aujourd'hui à s'imposer comme les structures les plus prometteuses du domaine des cellules photovoltaïques organiques [4-1]. En comparaison avec les structures conventionnelles, ces dispositifs présentent de nombreux avantages, tels que l'absence de PEDOT:PSS à l'interface avec l'ITO [4-2] et la possibilité d'utiliser comme anode des métaux stables dans l'atmosphère (ex : or – Au ou argent - Ag) [4-3]. Ces structures ont également démontré qu'elles étaient plus favorables à la ségrégation verticale en appliquant des couches actives à hétérojonction en volume à base de P3HT:PCBM [4-4].

Récemment, plusieurs études ont montré que les dispositifs à structure inverse permettaient des rendements de l'ordre de 4 % en utilisant le P3HT et 7 % dans le cas de nouveaux matériaux donneurs [4-5]. Ces performances sont en permanente progression. Cependant, pour atteindre des rendements plus élevés et dépasser les performances des structures conventionnelles, des recherches supplémentaires sur les matériaux et les procédés appliqués à ce type de dispositifs sont encore nécessaires. Ceci est d'autant plus vrai pour des dispositifs préparés à partir de substrats flexibles où les contraintes expérimentales sont très importantes [4-6].

Dernièrement, les recherches sur les structures inverses se sont focalisées sur l'utilisation d'oxydes métalliques comme matériaux de couches interfaciales [4-7]. Dans le cas de couches interfaciales oxydées, l'oxyde de zinc (ZnO), comme nous l'avons déjà évoqué, s'impose par ses qualités électriques, optiques (transparence et absorption des photons dans l'UV proche et du visible - $E_g \approx 3.3\text{eV}$) et chimiques qui lui confère une bonne stabilité dans l'atmosphère par rapport à d'autres matériaux [4-8]. Ses propriétés lui donnent de nombreux atouts comme couches interfaciales enterrées entre la cathode (ex : ITO) et la couche active (généralement le P3HT:PCBM) dans les cellules inverses.

Contrairement aux cellules conventionnelles, les structures inverses permettent généralement un dépôt du ZnO sur des substrats beaucoup moins sensibles que ceux des couches actives. C'est un élément qui peut d'ailleurs être rajouté à l'avantage de ces dispositifs. En effet, on peut dans de nombreux cas envisager une multitude de techniques de dépôt, aussi bien par voie humide que par voie sèche (voir Chapitre 2).

Les techniques de dépôt du ZnO ont déjà été largement évoquées dans les deux précédents chapitres. On notera tout de même que si les techniques par voie humide ont été largement utilisées lors de l'élaboration des premières cellules inverses, on observe récemment un net ascendant pour les procédés par voie sèche [4-8]. La qualité et la reproductibilité des couches déposées, de même que les substrats de dépôt envisagés avec ces dispositifs, favorisent en effet ces techniques au détriment des procédés par voie humide. Cependant, les récents résultats à partir de solutions de ZnO à base de nanoparticules [4-9] ou par sol-gel [4-10], [4-11], rendent ces conclusions beaucoup moins catégoriques. D'autant plus que les procédés par voie humide restent encore très efficaces dans le domaine de l'électronique imprimée, lequel préfère souvent des procédés sans équipement sous vide comme étape de fabrication.

En effet, l'une des préoccupations de recherche actuelles concerne la fabrication des cellules photovoltaïques organiques à partir de substrats flexibles pour des procédés de production de type *roll-to-roll* [4-6]. Si l'on applique ces objectifs technologiques aux structures inverses étudiées, nous devons intégrer dans nos problématiques scientifiques, les contraintes de compatibilités thermiques et mécaniques inhérentes à toutes cellules flexibles susceptibles d'être fabriquées par procédé *roll-to-roll*.

Dans ce contexte, les progrès réalisés récemment dans les équipements de dépôt par voie sèche pour l'intégration de couches interfaciales à base de ZnO dans les structures inverses de

cellules photovoltaïques organiques sont très encourageants et tendent à prouver l'essor de ces techniques par rapport à celles par voie humide. On tire de la littérature les meilleurs exemples de réussite dans l'utilisation de ces techniques pour nos objectifs de cellules pour la PECVD [4-12], la MPCVD [4-12], l'ALD [4-14] et la pulvérisation [4-15]. A noter que la plupart de ces procédés de dépôt peuvent opérer à des températures relativement basses, lesquelles sont compatibles avec les limitations thermiques liées aux substrats flexibles (température limite autour de 200 °C).

Cependant, comme nous l'avons déjà introduit, les équipements de pulvérisation cathodique ont une vraie avance technologique par rapport aux autres systèmes. Ils peuvent opérer à température ambiante, à des taux de dépôt importants et surtout ils sont compatibles avec les procédés roll-to-roll [4-16], [4-17]. De plus, en utilisant les techniques de pulvérisation, on peut envisager le dopage de différents matériaux à partir d'ions métalliques. Par exemple, le ZnO peut être dopé par de l'Al et rendre le film ainsi déposé bien conducteur, pouvant mener à l'élaboration d'électrodes transparentes [4-18]. Ce type d'application peut être très utile aux structures inverses qui pourraient ainsi à terme s'affranchir de l'ITO comme matériau pour électrode transparente.

Les principales contraintes des techniques de pulvérisation cathodique pour la croissance d'oxydes métalliques comme le ZnO sur des substrats rigides résident dans le contrôle de la qualité et de la stœchiométrie cristalline des films déposés. En effet, il est généralement nécessaire de procéder à des recuits thermiques pour atteindre les performances de couches requises [4-19]. Or, l'utilisation de substrats flexibles limite la fenêtre d'action aux seules basses températures de recuit. Par exemple, un substrat polymère de type poly(éthylène glycol)2,6-naphthalate (PEN) n'est pas supposé être exploitable à des températures supérieures à 220 °C [4-20]. Ces contraintes peuvent être défavorables aux performances photovoltaïques des structures inverses que nous étudions.

A l'époque de ces travaux, très peu d'études traitaient de l'influence des procédés de dépôt par pulvérisation cathodique sur des substrats flexibles pour l'élaboration de cellules inverses.

1.2. Objectifs

Pour répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés dans cette étude, nous avons divisé nos recherches en trois parties :

- Dans la première partie nous établirons les conditions expérimentales de pulvérisation et d'élaboration des cellules inverses ;
- la seconde partie nous permettra d'étudier les cellules inverses préparées sur des substrats rigides (verre/ITO) et d'analyser l'influence des recuits thermiques des couches interfaciales de ZnO après pulvérisation sur leurs performances photovoltaïques ;
- finalement, la troisième partie qui concernera l'étude des cellules inverses flexibles (préparées sur substrat PEN/ITO) et d'analyser l'influence des recuits thermiques appliqués aux couches interfaciales de ZnO après pulvérisation sur leurs performances photovoltaïques et de les comparer avec celles obtenues à partir de substrats rigides.

2. Conditions expérimentales

2.1. Fabrication de la cellule inverse PVO

2.1.1. Structure

La configuration de la cellule inverse que nous allons étudier est détaillée sur la figure 4-1a. Il s'agit d'un empilement de type substrat transparent/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. La couche

interfaciale cathodique de ZnO a été déposée par pulvérisation cathodique et insérée entre la cathode transparente à base d'ITO et la couche active, une hétérojonction en volume D/A de type P3HT:PCBM. Le trioxyde de molybdène (MoO_3) est employé ici comme couche interfaciale avec une anode métallique en argent (Ag). Le diagramme des énergies de cette cellule photovoltaïque est illustré sur la figure 4-1b. On remarquera le bon alignement des niveaux d'énergie entre les différentes couches du dispositif.

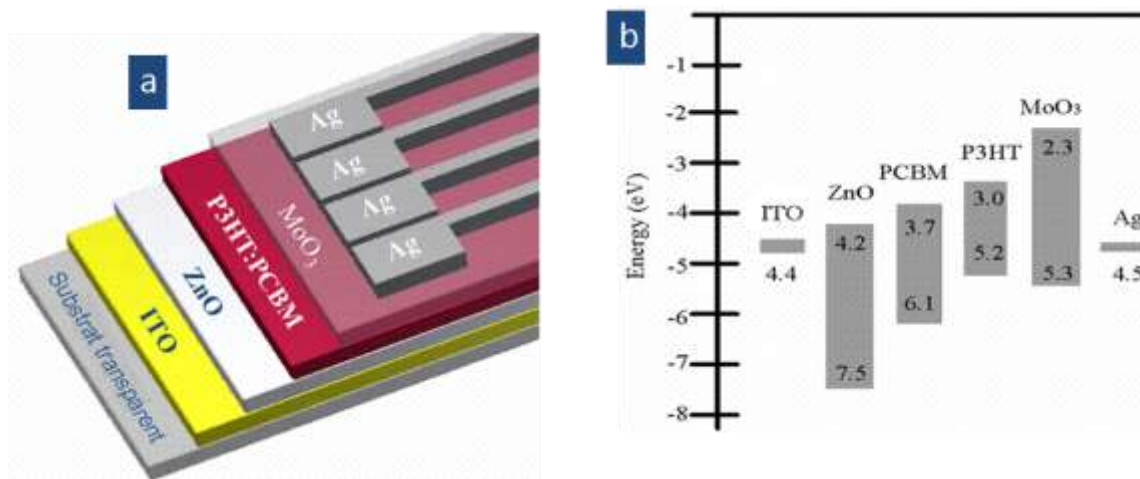


Fig. 4-1. Cellule photovoltaïque organique à structure inverse intégrant une couche interfaciale cathodique à base de ZnO déposé par pulvérisation cathodique : (a) empilement de la structure substrat transparent/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/MoO₃/Ag, (b) diagramme des énergies des différentes couches de la cellule.

2.1.2. Fabrication

Nos cellules ont été élaborées à partir de substrats transparents flexibles et rigides. Notre choix pour le substrat flexible s'est porté sur le PEN recouvert d'une couche d'ITO ($20 \times 20 \text{ mm}^2$, $\leq 15 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$) de chez PECF-IP – Peccel Technologies, Inc. Quant au substrat rigide, il s'agit d'un verre couvert d'une couche d'ITO (CEC20S, $\leq 20 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, $20 \times 20 \text{ mm}^2$) de chez Präzisions Glass & Optik GmbH. Pour les deux substrats, une première phase de nettoyage est appliquée avec un bain d'acétone, puis d'alcool isopropylique dans une cuve ultrasonique, suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée (DI water). Le nettoyage se termine avec un procédé UV ozone pendant 10 min.

La cible de ZnO utilisée pour la pulvérisation a été achetée chez Neyco Co. avec une pureté de 99,999%. Le diamètre et l'épaisseur de la cible sont respectivement de 50.8 mm et 3 mm. Le processus de pulvérisation s'effectue en utilisant un plasma d'Argon. Avant le dépôt, un processus de pré-pulvérisation a été effectué pendant 5 mn permet de nettoyer la cible de ZnO. La pression pendant le dépôt a été fixée à environ 8×10^{-3} Torr. Pour la puissance et la température de dépôt, nous avons reproduit les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'étude des cellules conventionnelles, soit une puissance de 100 W et une température ambiante de l'ordre de 40 °C. L'épaisseur du film de ZnO déposée sera choisie après une étude spécifique de l'influence de ce paramètre sur les performances des cellules inverses.

Une fois le film de ZnO formé, la couche active a ensuite été déposée « spin-coating » à partir d'une solution de P3HT:PCBM (rapport en poids (1:1) dans le dichlorobenzène) pour former une couche de 120 nm d'épaisseur. Le P3HT (98,5% régiorégulier de Sigma Aldrich) et le PCBM (PC61BM) (à partir de Solenne Co. BV) ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sans purification. A ce stade, les échantillons préparés ont été recuits à 140°C pendant 15 min sous atmosphère d'azote pour optimiser la morphologie de l'hétérojonction inhérente à la couche active à base de P3HT: PCBM.

La couche interfaciale anodique a été élaborée à partir de deux types de matériaux semiconducteurs de type-p : le MoO₃ et le PEDOT:PSS. Le MoO₃ est de chez Kurt J. Lesker Co. (solution en morceaux) et Sigma-Aldrich Co. (solution en poudre) et le PEDOT:PSS de chez Bayer Baytron Co.. Les conditions de dépôt de ces solutions feront l'objet d'une étude spécifique qui sera présentée dans la section suivante. Une fois la couche interfaciale choisie et formée, l'électrode supérieure de la cellule a été déposée par évaporation thermique d'argent (Ag) à une pression d'environ 2×10^{-6} Torr. La surface active des cellules ainsi fabriquée est d'environ 9 mm².

Les procédés de fabrication des cellules photovoltaïques organiques sont repris plus en détails en annexe 4-1.

2.2. Choix des conditions de pulvérisation du ZnO

2.2.1. Contexte

Comme lors des études sur les cellules conventionnelles, l'ensemble des dépôts de ZnO a été réalisé à l'IPCMS à partir d'un système de pulvérisation cathodique magnétron rf. Voir dans le Chapitre 3 pour plus de détails sur cet équipement.

Nous conserverons ici la plupart des paramètres de pulvérisation établis lors de la précédente étude sur les cellules conventionnelles (voir Chapitre 3) et que nous avons déjà annoncés dans la section sur la fabrication de ces dispositifs. Nous focaliserons nos recherches sur les conditions de dépôt uniquement au choix de l'épaisseur de la couche interfaciale de ZnO, lequel peut s'avérer essentiel à nos futures études [4-21]. En effet, il est souvent relevé dans la littérature du domaine que si l'épaisseur des couches interfaciales cathodiques est trop faible ou trop importante, cela peut avoir des effets négatifs sur le comportement des cellules inverses [4-14].

2.2.2. Choix de l'épaisseur du film de ZnO pulvérisé

Dans cette étude, nous avons élaboré nos premières cellules inverses à partir de trois dépôts de ZnO effectués par pulvérisation cathodique correspondant aux trois épaisseurs suivantes : 20, 54, et 100 nm. A noter que lors de nos premiers travaux, les cellules inverses ont été élaborées sans insérer de couches interfaciales entre la couche active et l'anode des dispositifs et en choisissant l'or (Au) comme métal pour l'anode du fait de la valeur élevée de son travail d'extraction.

La figure 4-2 montre les caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm², AM 1.5G) obtenues pour les cellules inverses étudiées dans les trois cas d'épaisseur (20, 54, et 100 nm) de la couche de ZnO pulvérisée. Le tableau 4-1 reprend l'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés lors de ces essais.

Des défauts de comportement de la densité de courant sont observés sur les caractéristiques J-V de nos échantillons. Ceci est dû en partie à la diffusion de l'or (Au) dans la couche active P3HT:PCBM et à la perturbation de l'équilibre d'alignement énergétique entre le PCBM et l'or (Au). Ces phénomènes, assez connus dans la littérature [4-22], se traduisent généralement par la réduction de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), comme l'indique la faible valeur de V_{oc} que nous avons mesurée pour nos trois épaisseurs de cellules, cela conduit aussi à une forte résistance shunt due à un déséquilibre de l'extraction des charges ce qui implique une recombinaison bimoléculaires. Ces résultats rendent compte de l'importance de l'insertion de couches interfaciales pour protéger la couche organique. Ces cellules seront par la suite fabriquées dans une configuration avec couches interfaciales anodiques et nous ne rencontreront plus ces problèmes fonctionnels.

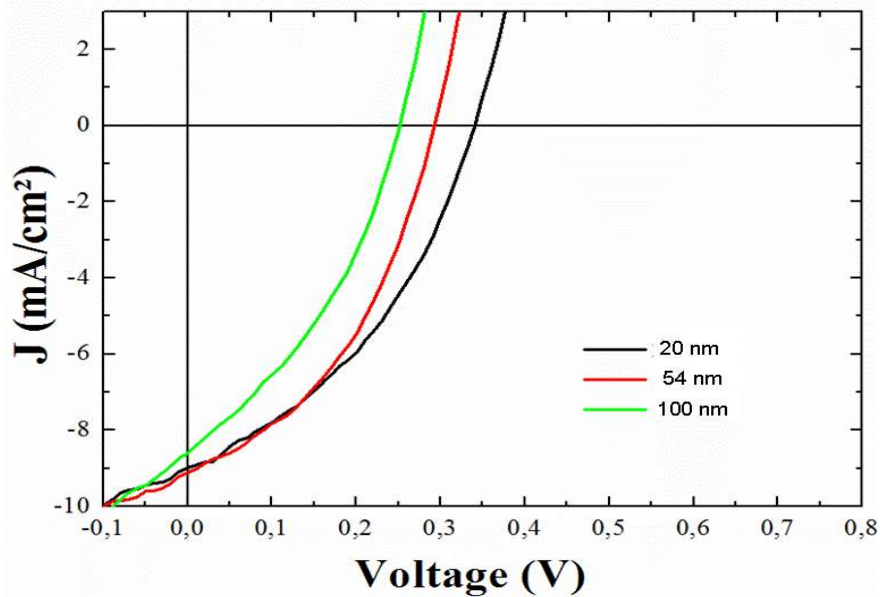


Fig. 4-2 Caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Au. Différentes épaisseurs de la couche interfaciale de ZnO ont été déposées par pulvérisation.

Tab. 4-1. Performances photovoltaïques sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Au. Différentes épaisseurs de la couche interfaciale de ZnO ont été déposées par pulvérisation.

Épaisseur des films de ZnO	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
20 nm	0.34	9.0	37	1.2
54 nm	0.29	9.1	40	1.1
100 nm	0.25	8.6	35	0.8

Cependant, malgré ces défauts, nos cellules sont restées fonctionnelles et ont pu nous renseigner assez fidèlement sur l'influence de l'épaisseur du film de ZnO. On relève ainsi que la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), indicateur de la génération des photocourants dans les dispositifs, reste approximativement le même pour les trois épaisseurs de ZnO, avec une légère décroissance de cette grandeur à 100 nm d'épaisseur. Ce premier indicateur est très important car il montre qu'une épaisseur plus élevée de ZnO (100 nm) ne se traduit pas par une perte de transparence, laquelle entraînerait de plus faibles performances d'absorption et conduisant à la réduction du J_{sc} .

On relèvera tout de même une dégradation des performances pour les échantillons ayant des épaisseurs plus élevées. A l'inverse, comme le montre assez bien le décalage progressif des trois courbes caractéristiques J-V, les meilleures performances semblent se produire aux plus faibles épaisseurs (20 nm), sûrement grâce à la qualité optique de ces cellules. Dans ces conditions (20 nm), le rendement de la cellule a été mesuré à $\eta = 1.2 \%$, ce qui peut être comparé aux rendements $\eta = 1.1$ et 0.8% des cellules ayant des épaisseurs de ZnO plus élevées à respectivement 54 et 100 nm.

La cellule intégrant la couche interfaciale de ZnO dont l'épaisseur est la plus faible (20 nm) semble donc le meilleur choix pour la suite de notre étude. Cependant, avec une épaisseur de 54 nm, nous enregistrons également de bons résultats au regard de la configuration de la cellule. Surtout, nous obtenons un meilleur facteur de forme (FF) de la cellule et conservons une marge

de fonctionnement sur les cellules à 20 nm. En effet, nous craignons qu'une trop faible épaisseur de ZnO (20 nm) n'entraîne des défauts de fonctionnement de nos cellules, faisant référence à certains problèmes de ce type rencontrés dans la littérature [4-14].

Nous choisirons donc une épaisseur de 54 nm de ZnO comme paramètre de la couche interfaciale cathodique à insérer dans les cellules inverses étudiées.

Cette première étude, en plus de nous avoir aidé à paramétrer l'épaisseur du ZnO, nous a aussi permis d'observer l'importance des couches interfaciales appliquées à l'anode de nos cellules. La prochaine étude que nous envisageons à présent concerne l'optimisation du dépôt de MoO₃ comme matériau de la couche interfaciale anodique. L'intérêt et les performances du matériau d'interface choisi seront discutés dans la section suivante.

2.3. Etude de la couche interfaciale à base de MoO₃

2.3.1. Contexte technologique

Le trioxyde de molybdène (MoO₃) s'est récemment imposé comme le matériau de référence pour les couches interfaciales anodiques de cellules inverses [4-21] (voir également Chapitre 2). Le potentiel de cet oxyde métallique s'étend même jusqu'aux structures conventionnelles [4-23].

A l'origine, nous avons envisagé une solution organique basée sur le semiconducteur de type-p PEDOT:PSS comme couche interfaciale anodique. Plus difficile à mettre en œuvre, nous l'avons abandonné au détriment du MoO₃. Cependant, cette solution organique reste tout à fait d'actualité dans les développements de ces couches interfaciales. L'ensemble des travaux développés avec le PEDOT:PSS comme couche interfaciale anodique sur nos cellules inverses à base de ZnO à l'interface ITO/P3HT:PCBM est rapporté dans l'annexe 4-2 de ce mémoire.

En théorie, le MoO₃ est un semiconducteur de type-p. Dans le domaine du photovoltaïque organique, ce matériau se comporte comme une couche sélective de trous et bloqueuse d'électrons, comme le montre le diagramme des énergies de la figure 4-1b. Sur cette illustration, on voit bien que la LUMO du P3HT est plus basse que la bande de conduction du MoO₃, ce qui permet de bloquer de manière significative le transfert des électrons du P3HT vers le MoO₃ et par conséquent d'empêcher la collecte d'électrons à l'anode de la cellule. Cette différence des niveaux d'énergie crée donc une barrière de blocage des électrons (aussi appelée bloqueur d'électrons).

Le MoO₃ est déposé par voie sèche et principalement par technique PVD telle que l'évaporation thermique. Plusieurs paramètres technologiques du MoO₃ peuvent être étudiés dans le but d'optimiser ses performances directes ou indirectes sur les cellules inverses. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes focalisés sur l'épaisseur de la couche de MoO₃ qui semble le paramètre le plus influent en vue de l'optimisation des performances des cellules [4-24].

2.3.2. Conditions de dépôt du MoO₃

Le système d'évaporation thermique que nous avons employé pour le dépôt de MoO₃ est un équipement classique en atmosphère contrôlée. Deux types de MoO₃ ont été utilisés pour nos dépôts :

- MoO₃ en poudre (SIGMA-ALDRICH)
- MoO₃ en morceaux (Kurt J. Lesker)

Avant le dépôt, après avoir atteint une pression d'environ 2×10^{-6} Torr, nous avons réglé le taux d'évaporation entre 1 et 2 Å/s précisément. Nous avons choisi différents temps de dépôt

pour obtenir cinq épaisseurs des films de MoO_3 déposés sur les substrats verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM : 1, 3, 5, 10 et 20 nm.

A noter que les dépôts des films de ZnO ont été paramétrés comme suit : une épaisseur de 54 nm (voir étude précédente) et un recuit de 500 °C subi par le substrat verre/ITO/ZnO avant le dépôt de la couche active (nous verrons que cette température permet une meilleure qualité cristalline du ZnO).

2.3.3. Choix de l'épaisseur du MoO_3

La figure 4-3 montre les caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) des cellules inverses étudiées dans les cinq cas d'épaisseur du MoO_3 . Le tableau 4-2 reprend l'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés pour chaque cellule selon l'épaisseur du MoO_3 .

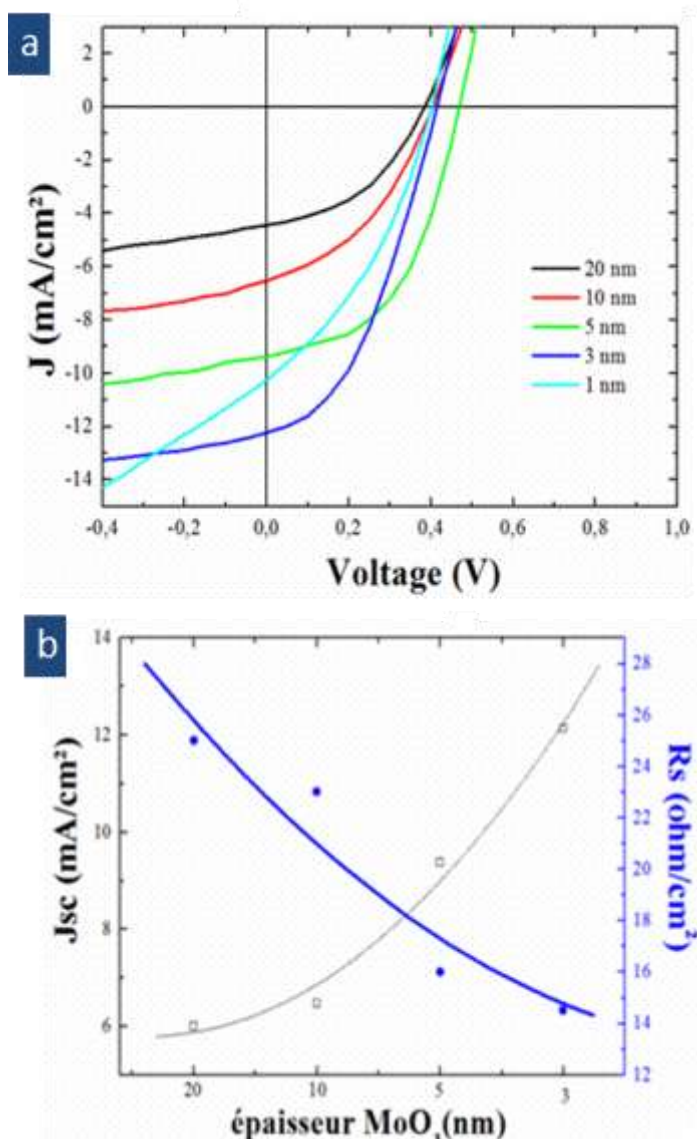


Fig. 4-3 Caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/ MoO_3 /Ag obtenues en fonction de l'épaisseur ($\approx 1, 3, 5, 10$ et 20 nm) de la couche interfaciale de MoO_3 déposées par évaporation thermique (pour un film de ZnO déposé par pulvérisation cathodique et d'épaisseur 54 nm).

Ces résultats font nettement apparaître l'influence de l'épaisseur du film de MoO₃ sur les valeurs de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). En effet, on observe une importante progression de J_{sc} en même temps que l'épaisseur de MoO₃ diminue, atteignant une valeur maximale ($J_{sc} = 12.1 \text{ mA/cm}^2$) pour une épaisseur de 3 nm. Voir également les caractéristiques J-V de la figure 4-3a.

Cependant, les meilleures performances de cellules ont été obtenues pour une épaisseur de MoO₃ de 5 nm. Dans ces conditions de dépôt, la tension à circuit ouvert (V_{oc}) est maximale (0.47 V), de même que le facteur de forme (FF) (49 %), ce qui entraîne le rendement le plus élevée ($\eta = 2.2 \%$), malgré un $J_{sc} = 9.4 \text{ mA/cm}^2$ plus faible que la valeur obtenue à 3 nm d'épaisseur. Cette épaisseur de 5 nm semble donc le meilleur paramètre de dépôt de la couche MoO₃ pour nos cellules.

A noter que pour une épaisseur de 1 nm, les valeurs de J_{sc} semblent décroître, ce qui pourrait s'expliquer par la difficulté de maintenir un film homogène par une couche si mince entre le P3HT:PCBM et l'anode métallique d'Ag. Cette interprétation est corroborée par les relevés de résistance parallèle (R_{sh}). Pour 1 nm d'épaisseur, la valeur de R_{sh} est la plus faible ($198 \Omega/\text{m}^2$) indiquant bien le plus fort courant de fuite. A l'inverse, les mesures de résistance série (R_s) indiquent la qualité des contacts et de l'interface dans nos cellules. Dans notre étude, conforme à la théorie, plus R_s diminue, plus J_{sc} augmente, comme le montre la figure 4-3b. Pour 1 nm d'épaisseur, la valeur de R_s est la plus faible ($R_s = 14 \Omega/\text{m}^2$) indiquant bien le plus fort courant de la cellule.

On pourra argumenter que pour une telle épaisseur, il n'est pas sûr que le MoO₃ déposé par évaporation thermique couvre toute la couche active qui a en général une rugosité (rms) autour de 2 nm. De plus, si la couche est moins homogène, une diffusion locale de l'Ag dans la couche active a pu se produire, diminuant les performances des cellules. Ces derniers résultats montrent à nouveau l'influence des couches interfaciales anodiques insérées dans les cellules organiques.

On relèvera également que les valeurs de V_{oc} mesurées dans ces manipulations ne sont pas conformes aux valeurs prévues pour de tels dispositifs à base de P3HT:PCBM. Un V_{oc} autour de 0.6 V aurait été plus approprié. Ces écarts ont mis en cause par la suite la solution de P3HT utilisée lors de ces expériences. Cependant, ces défauts ne remettent pas en cause nos résultats, comme nous le verrons par la suite.

Pour le reste de notre étude nous fixerons donc l'épaisseur de la couche interfaciale anodique de MoO₃ à 5 nm.

Tab. 4-2. Performances photovoltaïques sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag selon l'épaisseur ($\approx 1, 3, 5, 10$ et 20 nm .) de la couche interfaciale de MoO₃ déposée par évaporation thermique (épaisseur ZnO = 54 nm, recuit ZnO = 500 °C).

Épaisseur de la couche interfaciale anodique de MoO ₃	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω/cm^2)	R_{sh} (Ω/cm^2)
20 nm	0.38	6.0	33	0.8	25	383
10 nm	0.41	6.5	40	1.1	23	205
5 nm	0.47	9.4	49	2.2	16	336
3 nm	0.41	12.1	41	2.0	15	350
$\approx 1 \text{ nm}$	0.40	10.2	35	1.5	14	198

3. Étude des couches interfaciales de ZnO sur substrat rigide

Avant d'aborder l'étude sur les cellules flexibles inverses, plusieurs investigations sur la croissance du ZnO déposé par pulvérisation cathodique sur substrat rigide (verre/ITO) se sont avérées nécessaires. Ces travaux vont nous permettre de comprendre, hors des contraintes inhérentes à l'utilisation de substrats flexibles, comment le ZnO se dépose et quelle est son influence sur les performances des cellules inverses. En effet, la cellule inverse impose de nouvelles fonctions à la couche interfaciale cathodique, telles que la transparence, l'interaction avec l'électrode ITO et la couche active P3HT:PCBM. Quelle va être le comportement des films de ZnO dans ces nouveaux cas de figure ? Vont-ils remplir leurs fonctions ? Et quels traitements doit-on leur appliquer pour optimiser leurs performances ?

Pour mener à bien ces investigations, nous nous sommes basés sur les changements intrinsèques de la qualité des films de ZnO pulvérisés selon les conditions de recuit thermique envisagées sur le matériau lui-même. Ainsi, différents recuits ont été appliqués sur nos échantillons verre/ITO/ZnO. A partir des caractérisations photovoltaïques de ces dispositifs, nous avons pu établir une fenêtre de fonctionnement et d'exploitation de nos cellules préparées sur substrats flexibles. Pour ces raisons, deux gammes de températures ont été étudiées : (i) à basses températures compatibles avec les substrats flexibles (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) et (ii) à hautes températures afin d'optimiser les performances photovoltaïques des cellules (200, 300, 400 et 500 °C).

L'ensemble des cellules photovoltaïques élaborées dans cette partie se basera sur les conditions de fabrication et de pulvérisation établies dans la précédente section. Nos moyens de caractérisation sont restés inchangés par rapport à ceux rapportés dans l'étude sur les cellules conventionnelles (voir Chapitre 3). Ainsi, dans un premier temps nous analyserons les caractéristiques morphologiques, cristallines et optiques. Nous établirons ensuite les caractéristiques J-V des cellules sous illumination (100 mW/cm^2) à partir des moyens identiques à ceux employés lors de l'étude des cellules conventionnelles lors du Chapitre 3.

3.1. Etude des films de ZnO pulvérisé sur verre/ITO

3.1.1. Analyse morphologique

La morphologie extérieure de ZnO déposé par pulvérisation cathodique sur les substrats rigides verre/ITO a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), en mode contact intermittent (tapping mode), pour des recuits thermiques à basses températures (sans recuit, 140, 160, 180 °C) et hautes températures (200, 300, 400, 500 °C). L'ensemble des images obtenues à l'AFM est présenté sur la figure 4-4. Les valeurs de rugosité rms de ces échantillons sont données dans le tableau 4-3.

3.1.1.1. Etude de la rugosité

On relève que les films de ZnO sont assez continus et denses avec une légère rugosité en surface (voir figures 4-4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f et 4g), excepté pour l'échantillon recuit à 500°C où la rugosité est beaucoup plus importante (voir figures 4-4h). La texturation de surface (hors recuit à 500 °C) est assez similaire pour l'ensemble des échantillons et aborde une forme régulière et caractéristique. Ceci est confirmé par les mesures de rms qui varient de 1.95 à 3.47 nm. On peut suggérer que sous l'effet thermique, l'énergie transmise aux particules de ZnO leur permet de se réorganiser à la surface pour trouver un état de stabilité et une structuration homogène.

Par contre, pour un recuit de 500 °C, la texturation de la surface de l'échantillon de ZnO pulvérisée change radicalement et aborde une forme plus rugueuse sous forme de granulés (voir figure 4-4h). Le rms de cette surface augmente par rapport aux autres surfaces : rms = 5.36 nm.

Nous ne comprenons pas encore les mécanismes ayant pu entraîner une telle transformation de surface. Cependant, dans la section suivante, les analyses cristallines vont nous permettre d'étudier la modification cristalline du film de ZnO et des couches inférieure (ITO) et supérieure (P3HT:PCBM) lors de la phase de modification pour les recuits thermiques entre 400 et 500 °C.

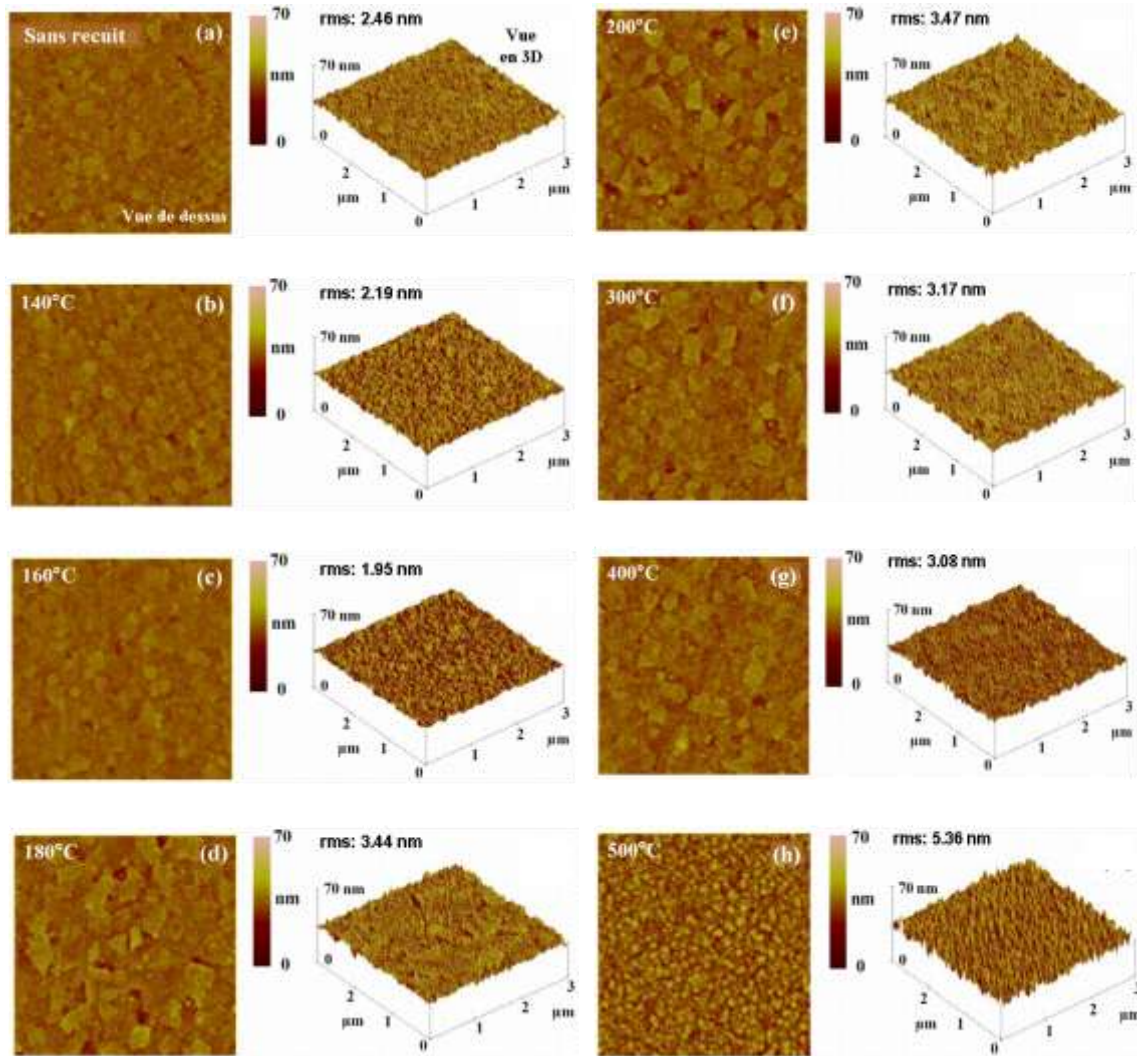


Fig. 4-4. Images AFM 2D et 3D de la surface des échantillons verre/ITO/ZnO obtenues selon les températures du recuit thermique appliquées après le dépôt par pulvérisation des films de ZnO : (a) sans recuit, (b) 140 °C, (c) 160 °C, (d) 180 °C, (e) 200 °C, (f) 300 °C, (g) 400 °C, (h) 500 °C.

Tab. 4-3. Valeurs de la rugosité rms de la surface des échantillons verre/ITO/ZnO obtenues selon les températures du recuit thermique (sans recuit, 140, 160 et 180, 200, 300, 400 et 500 °C) appliquées après le dépôt par pulvérisation des films de ZnO.

Température de recuit	sans recuit	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
rms (nm)	2.46	2.19	1.95	3.44	3.47	3.17	3.08	5.36

3.1.1.2. Etude des énergies de surface

Pour connaître l'influence de la rugosité du ZnO sur le mouillage de la couche active P3HT:PCBM, nous avons également effectué une série de mesures pour estimer l'énergie de

surface de la couche interfaciale de ZnO. En effet, de la qualité de dépôt du P3HT:PCBM sur la surface du ZnO dépend la qualité des contacts entre ces deux couches. On sait que le ZnO à une énergie de surface supérieure à celle du P3HT:PCBM, ce qui facilite le mouillage de cette dernière lors de son dépôt par spin-coating. Par contre, les rugosités constatées sur les surfaces de ZnO après recuits thermiques pourraient entraîner une dégradation de ces effets de mouillage. La mesure de l'angle de contact sur la couche de ZnO est un très bon indicateur de l'intensité de des énergies de surface du matériau sondé.

Les résultats de nos mesures sont rapportés sur le tableau 4-4. On constatera que la forte rugosité obtenue après un recuit de 500 °C ne provoque pas de changement notable de l'angle de contact par rapport aux autres échantillons mais seulement une très légère augmentation. Les modifications des morphologies des films de ZnO n'entraînent donc pas de changement notable dans le mouillage du P3HT:PCBM.

Tab. 4-4. Valeur de l'angle de contact de la surface des échantillons verre/ITO/ZnO obtenue selon les températures du recuit thermique (sans recuit, 140, 160 et 180, 200 et 500 °C) appliquées après le dépôt par pulvérisation des films de ZnO.

Température de recuit	sans recuit	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Angle de contact en degré (°)	72 ± 1	73 ± 1	71 ± 1	71 ± 1	74 ± 1	pas de mesure	pas de mesure	76 ± 1

3.1.2. Analyse de la transparence optique

La figure 4-5 illustre les spectres de transmittance optique des films de ZnO déposés par pulvérisation cathodique sur substrat de verre/ITO et ayant subi différents recuits thermiques (sans recuit, 140, 160 et 180, 200, 300, 400 et 500 °C). L'analyse optique de la transmission de ces échantillons révèle la présence du pic excitonique du ZnO à 378 nm, lequel s'accroît avec l'augmentation des températures de recuit. Cela suggère une amélioration de la cristallinité de la couche de ZnO en fonction de l'intensité des recuits, ce qui doit conférer de meilleures qualités optiques aux films de ZnO. Le tableau 4-5 regroupe l'ensemble des valeurs de transmission de chaque échantillon verre/ITO/ZnO selon la température de recuit appliquée.

On rappelle qu'en tenant compte de la gamme d'absorption du P3HT:PCBM, il est préférable d'optimiser la transmittance de la cathode pour des longueurs d'onde allant de 550 à 650 nm [4-25]. Dans cette gamme de valeurs, les performances de transmittance évoluent en fonction de la croissance des températures de recuits appliqués aux substrats verre/ITO/ZnO. On distinguera ainsi trois zones de températures :

- (i) pour des recuits faibles (sans recuit et 140 °C) où la transmission varie entre 87 et 90 % ;
- (ii) pour des recuits moyens et compatibles avec les substrats flexibles (160, 180 et 200 °C) où la transmission diminue et s'établit entre 82 et 86 % ;
- (iii) pour des recuits élevés (220, 300, 400 et 500 °C) où la transmission augmente et s'établit entre 84 et 92 % (l'échantillon recuit à 220 °C a été ajouté à nos relevés comme le seuil de transmission de la zone).

Ces mesures démontrent les très bonnes performances de transmission et la qualité de la transparence de nos échantillons dans toutes les conditions de recuits appliquées. Comme, on pouvait s'y attendre, les meilleures mesures de transmission ont été obtenues pour les recuits les plus élevés avec un seuil relevé à 220 °C.

A l'inverse, il est plus étonnant de trouver une transmission plutôt élevée, proche des plus hautes valeurs pour des recuits faibles (< 140 °C) et supérieure aux performances obtenues avec des recuits moyens (160, 180 et 200 °C).

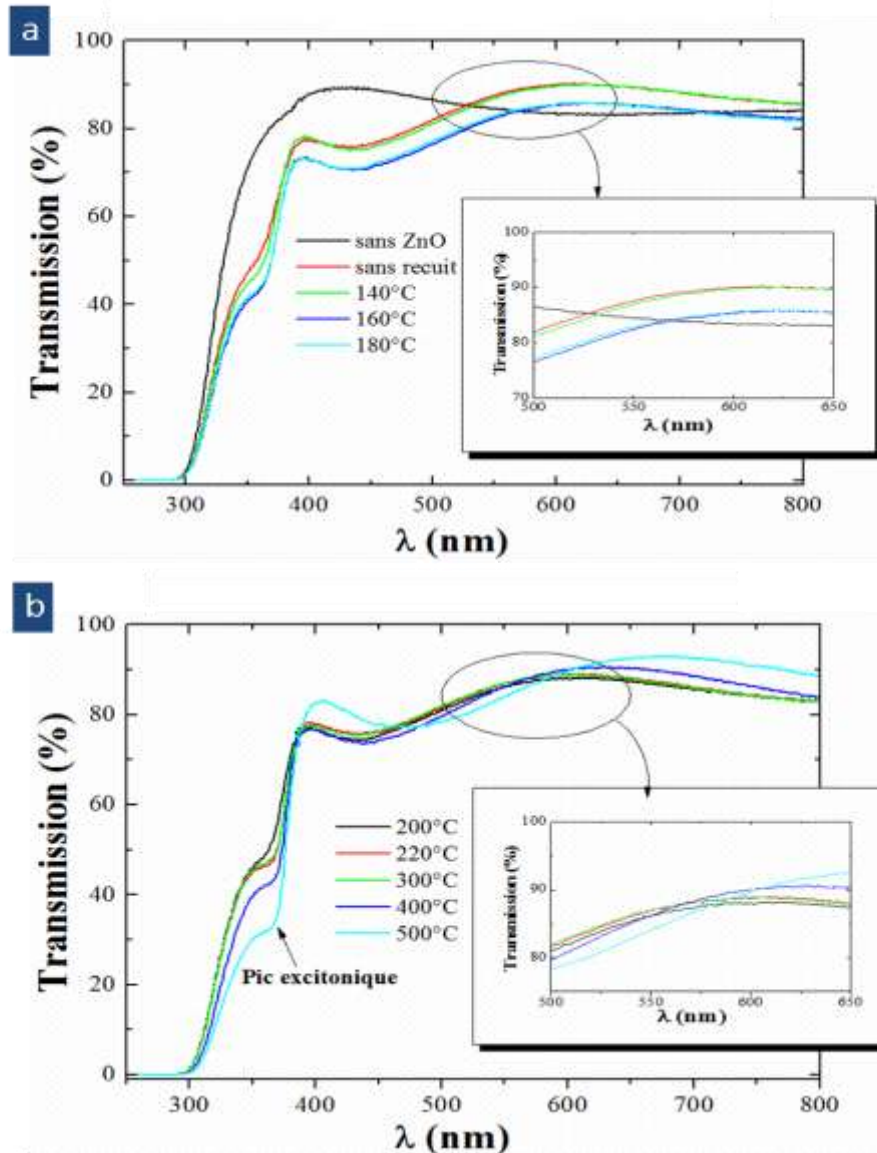


Fig. 4-5 Spectres de transmission des échantillons verre/ITO/ZnO obtenus selon les températures du recuit thermique appliqué après le dépôt par pulvérisation des films de ZnO : (a) sans recuit, 140, 160 et 180 °C, (b) 200, 220, 300, 400 et 500 °C - pour comparaison, les résultats de l'échantillon produit sans ZnO sont ajoutés à ces relevés.

Tab. 4-5. Valeur de la transmittance des échantillons verre/ITO/ZnO obtenue selon les températures du recuit thermique appliqué après le dépôt par pulvérisation du film de ZnO - pour comparaison, le résultat de l'échantillon produit sans ZnO est ajouté.

Température de recuit (°C)	Sans ZnO	Sans recuit	140	160	180	200	300	400	500
Transmission (%)	84 %	87 %	87	82	82	86	86	86	84

La qualité semiconductrice de nos échantillons peut se dégrader en présence de défauts dans leur bande d'énergie. Pour évaluer ces risques, les mesures de transmission peuvent permettre de déterminer la bande interdite optique ou le gap optique du ZnO (E_g) de nos échantillons verre/ITO/ZnO. On utilisera pour cela la relation de Beer Lambert [4-26] :

$$\alpha = \frac{2.303 \log(1/T)}{d} \quad (4-1)$$

où α est le coefficient d'absorption, T est la transmission, d l'épaisseur du film.

A partir des valeurs de $\alpha(\gamma)$, il est alors possible de remonter jusqu'à la valeur du gap optique à partir de l'expression :

$$\alpha(\gamma) = \frac{B.(h\nu - E_g)}{h\nu} \quad (4-2)$$

où B est une constante ayant des valeurs comprise entre 1.10^5 et $1.10^6 \text{ cm}^{-1}.\text{eV}^{-1}$ et qui est lié à l'indice de réfraction et les masses effectives trous/électrons [4-26] et E_g est la bande interdite optique. On rappelle que $h\nu$ [en (eV)] = $h.c/\lambda = 1240/\lambda$ avec λ (nm) la longueur d'onde; Il suffit donc de tracer $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$; on obtient alors la valeur de E_g lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$, c'est-à-dire lorsque la courbe croise l'axe des abscisses.

A partir de ces équations, nous établirons les courbes de coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ de la figure 4-6 pour les échantillons: sans recuit et recuit à 500 °C. On relève ainsi que le gap de ZnO (E_g) mesuré sur l'ensemble de nos échantillons qui est compris entre 3.22 et 3.25 eV, ce qui est assez proche de la valeur théorique de 3.37 eV [4-27].

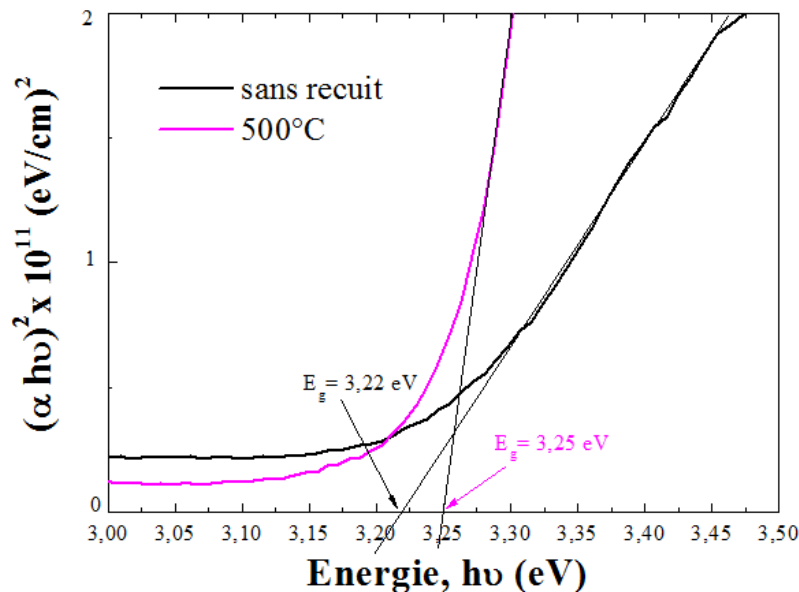


Fig. 4-6 Coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ de la couche de ZnO déposée par pulvérisation cathodique sur des échantillons verre/ITO cathodique pour deux cas de recuit (sans recuit et 500 °C).

Cette variation du gap optique de la bande d'énergie est très légère et peut provenir d'un changement de contrainte de l'espace interatomique du ZnO, qui a affecté le déficit énergétique [4-28]. On peut aussi le lier à des contraintes structurales de la couche de ZnO.

En conclusion, nous pouvons dire que les films de ZnO déposés par pulvérisation sur les substrats verre/ITO, traités ou non à posteriori avec des recuits thermiques, permettent

d'atteindre des transparences élevées sur les gammes d'absorption des cellules inverses et ceci sans entraîner de défauts dans les bandes d'énergie.

Abordons à présent dans la suite de cette section, l'analyse des caractéristiques cristallines, optiques et photovoltaïques dans le cas des cellules inverses insérant ces échantillons à base de ZnO (verre/ITO/ZnO).

3.2. Etude des couches interfaciale de ZnO insérées dans les cellules complètes

3.2.1. Analyse de la structure cristalline

La figure 4-7 montre la diffraction des rayons X (DRX) de dispositifs élaborés selon l'empilement verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ à partir de couches interfaciales cathodiques de ZnO déposé par pulvérisation et traités thermiquement à différentes températures de recuit (sans recuit, 140, 160 et 180 °C), puis (200, 300, 400 et 500 °C). Pour comparaison, un échantillon sans ZnO a été produit.

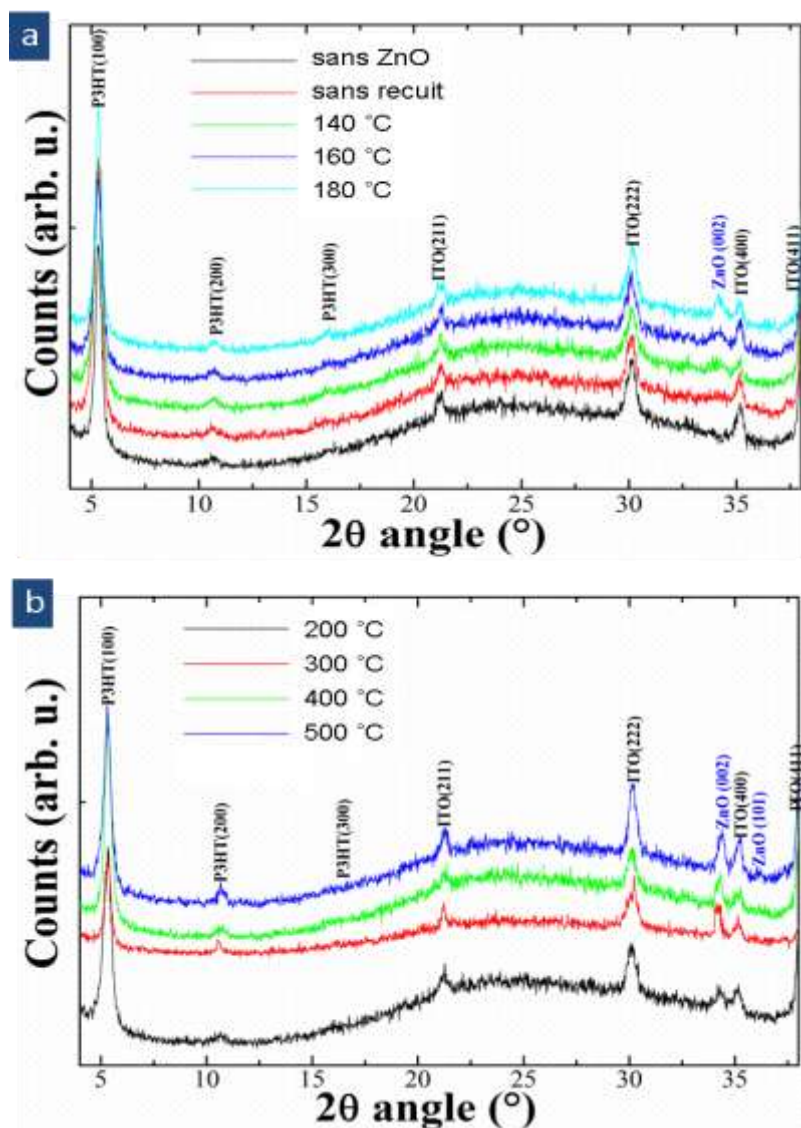


Fig. 4-7. Diffractogrammes de RX de dispositifs verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ obtenus selon les températures du recuit appliquées à la couche interfaciale de ZnO déposée par pulvérisation cathodique. Pour comparaison, un échantillon sans ZnO a été produit.

Les couches d'ITO, de ZnO et de P3HT sont bien représentées par leurs pics de diffraction respectifs. Ceci suggère une structure cristalline bien définie pour les principales couches de notre dispositif. Les quatre pics (211), (222), (400) et (411) de diffraction de l'ITO traduisent la présence d'une structure polycristalline, comme attendue. On notera que l'intensité de ces pics n'évolue pas avec les recuits thermiques.

La cristallisation du P3HT est dominée par trois pics de diffraction (100) à $2\theta \approx 5.41^\circ$, (200) à $2\theta \approx 10.6^\circ$ et (300) à $2\theta \approx 15.9^\circ$, démontrant la bonne qualité cristalline du P3HT avec une orientation préférentielle selon l'axe a et laissant présager sa capacité à bien s'ordonner. De même que pour l'ITO, on n'observe pas de changement notable dans la cristallisation du P3HT au cours des phases de recuit du ZnO.

Le diffractogramme du ZnO est dominé par le pic préférentiel (002) situé à $2\theta \approx 34.36^\circ$. La qualité cristalline du ZnO est largement influencée par les recuits thermiques appliqués sur ce dernier. Ainsi, on observe que sans recuit, l'intensité du pic (002) du ZnO est très faible, montrant un aspect quasi-amorphe de la couche. En appliquant, des recuits à partir de 140°C , l'intensité des pics (002) augmente progressivement, démontrant que ces pics sont associés aux plans (002) de la phase hexagonale du ZnO et indiquant une croissance de ce dernier suivant l'axe-c perpendiculaire au substrat (verre/ITO). Cependant, on relèvera que l'intensité des pics (200) reste modérée dans la gamme de recuit entre 140 et 200°C , comme le montre les figures 4-7a et 4-7b. Au-delà de 300°C de recuit, l'intensité des pics (200) du ZnO vont nettement se détacher des précédentes mesures atteignant des valeurs très élevées à 500°C ou l'on observera même un deuxième pic de diffraction (101) à $2\theta \approx 36.2^\circ$ [4-29] montrant une couche quasi-polycristalline de la couche interfaciale de ZnO.

3.2.2 Analyse par l'absorption optique

Des spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur les dispositifs respectant l'empilement verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃. La couche interfaciale de ZnO a été déposée par pulvérisation cathodique et traitée thermiquement à différentes températures de recuit (sans recuit, 140 , 160 , 180), puis (200 , 300 , 400 et 500°C). Pour comparaison, un échantillon sans ZnO a été produit. L'ensemble de ces résultats est présenté sur la figure 4-8.

Tous les échantillons présentés sur les figures 4-8a (échantillons sans recuit 140 , 160 , 180°C) et 4-8b (échantillons 200 , 300 , 400 et 500°C) montrent trois pics caractéristiques d'absorption vibronique du P3HT semi-cristallin à 505 , 550 et 600 nm [3-26]. Ces résultats sont en accord avec les mesures données DRX analysées précédemment. En effet, ces résultats optiques indiquent une bonne cristallinité et organisation en lamelles du P3HT dans l'hétérojonction en volume D/A de la couche active. La signature optique du PCBM est aussi observée entre 320 - 400 nm dans tous les cas de recuit étudiés.

Ces mesures optiques montrent également la signature optique des couches de ZnO, avec le pic excitonique observé à 378 nm , dans tous les cas de recuit de ZnO. Elles indiquent la bonne qualité optique de l'ensemble des films de ZnO.

3.3. Etude des caractéristiques J-V des cellules inverses

La figure 4-9 présente les caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) des cellules inverses de type verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag intégrant des couches interfaciales de ZnO recuites thermiquement à basses températures (sans recuit, 140 , 160 et 180°C) et hautes températures (200 , 300 , 400 et 500°C). Le tableau 4-1 reprend l'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés lors de ces essais. Pour comparaison, les résultats de la cellule produite sans ZnO ont été ajoutés.

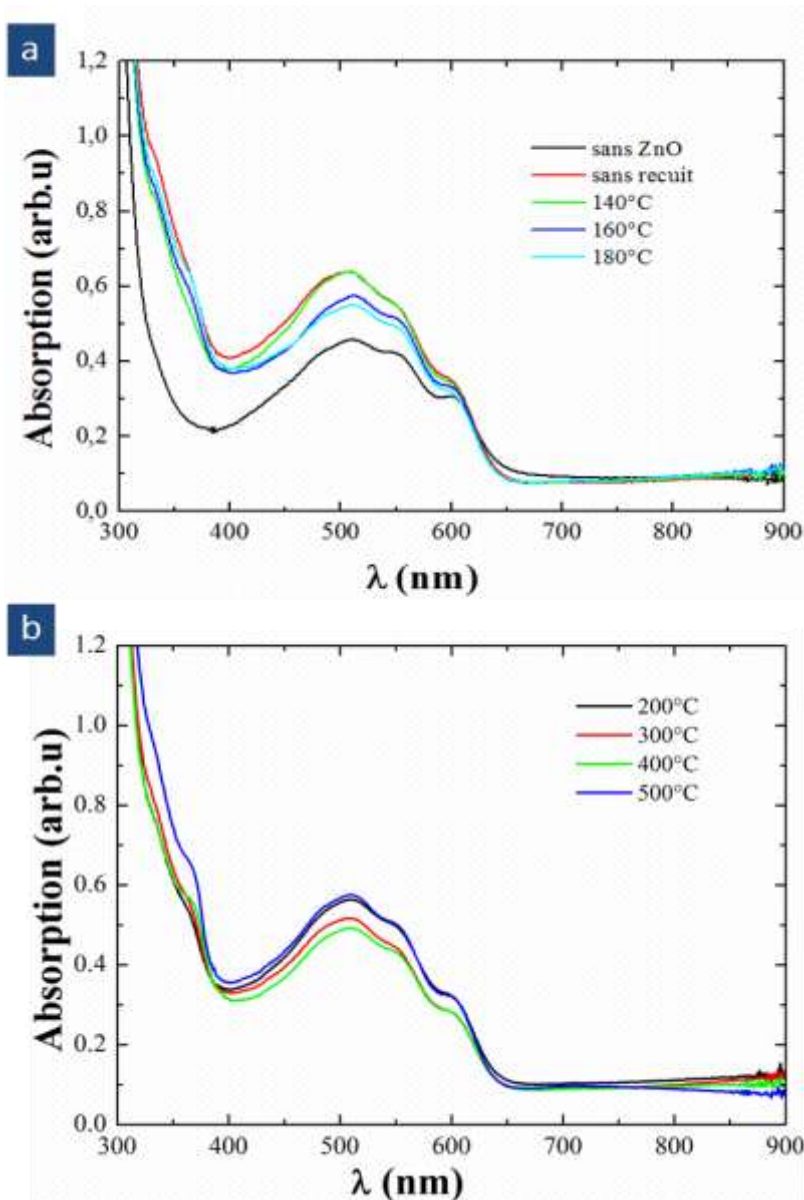


Fig. 4-8. Spectre d'absorption optique des cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ obtenues selon les températures du recuit thermique appliqué à la couche interfaciale de ZnO déposé par pulvérisation. Pour comparaison, un échantillon sans ZnO a été produit.

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence l'importance des couches interfaciales cathodiques à base de ZnO dans les performances de cellules inverses. En effet, sans ZnO, les cellules n'atteignent pas une tension en circuit ouvert suffisamment élevée ($V_{oc} = 0.27$ V) et leur rendement ($\eta = 0.7$ %) stagne à un niveau très insuffisant alors qu'elle semble fonctionner. Dans un second temps, nous relevons que le recuit thermique sur les films de ZnO (déposés par pulvérisation) est essentiel à la progression des performances de ces cellules. Sans recuit ou avec

Un recuit encore faible à 140 °C, les paramètres photovoltaïques relevés dans ces conditions ne sont pas encore satisfaisants ($\eta = 1.3$ % sans recuit et $\eta = 1.5$ % à 140 °C).

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence l'importance des couches interfaciales cathodiques à base de ZnO dans les performances de cellules inverses. En effet, sans ZnO, les cellules n'atteignent pas une tension en circuit ouvert suffisamment élevée ($V_{oc} = 0.27$ V) et leur rendement ($\eta = 0.7$ %) stagne à un niveau très insuffisant alors qu'elles semblent fonctionner. Dans

un second temps, nous relevons que l'application de recuit thermique sur les films de ZnO (déposés par pulvérisation) est essentielle à la progression des performances de ces cellules. Sans recuit ou avec un recuit encore faible à 140 °C, les paramètres photovoltaïques relevés dans ces conditions ne sont pas encore satisfaisants ($\eta = 1.3\%$ sans recuit et $\eta = 1.5\%$ à 140 °C).

Une nette amélioration des performances des cellules apparaît après les recuits de ZnO à 160 et 180 °C. Les cellules élaborées dans ces conditions montrent une progression du V_{oc} (de 0.56 à 0.58 V) et celle encore plus nette de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), qui atteint respectivement 8.2 et 9.1 mA/cm² pour 160 et 180 °C. Le facteur de forme (FF) de ces cellules va aussi brutalement augmenter en passant de 35 % (pour 140 °C) à 46 et 47 % (respectivement pour 160 et 180 °C). Le rendement de ces deux cellules en est bien évidemment très largement modifié atteignant des valeurs de $\eta = 2.2$ et 2.6 % pour respectivement 160 et 180 °C. Cette première étape de progression s'accompagne d'une diminution des résistances séries (R_s) à 56, 42 et 25 mΩ/cm² pour les recuits effectués respectivement à 140, 160 et 180 °C. Cette progression peut s'expliquer par l'amélioration des contacts ou/et des transferts de charge entre la couche interfaciale de ZnO et le film P3HT:PCBM, ce qui entraînerait l'augmentation des paramètres photovoltaïques J_{sc} , du FF et du η . Il est d'ailleurs assez intéressant d'observer ces progrès dans les cellules par le redressement des caractéristiques J-V dans quadrant à courant direct (voir figure 4-9).

On remarquera que cette tendance se poursuivra en opérant un recuit thermique du ZnO jusqu'à la température seuil de 200 °C. En effet, en atteignant cette valeur, le redressement semblera s'achever (voir figure 4-9), ce qu'indique également le R_s qui a presque atteint sa valeur plancher à ce moment-là (12 mΩ/cm²). Ensuite, avec un recuit de 300 °C, R_s se stabilisera à 11 mΩ/cm². Ce n'est qu'en atteignant un recuit de 500 °C que les relevés photovoltaïques J-V seront de nouveau modifiés.

A ce stade de nos recherches, ce phénomène de "redressement" restait encore inexpliqué. Cependant, en abordant le cas des cellules préparées sur des substrats flexibles (section suivante), nous allons pouvoir émettre certaines hypothèses et commencer à interpréter ces manifestations.

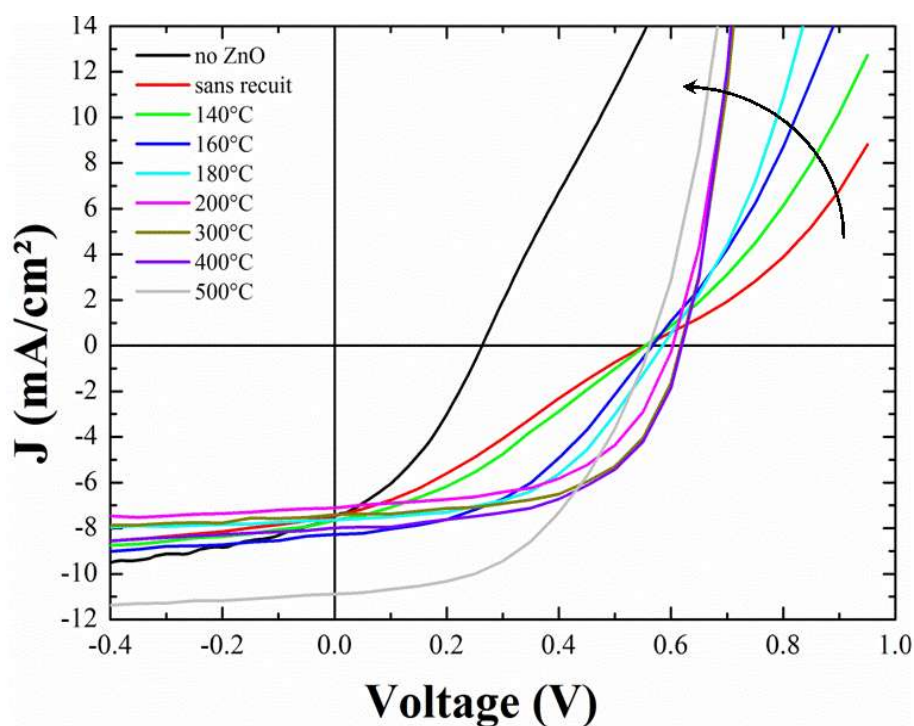


Fig. 4-9 Caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm², AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag obtenues selon les températures du recuit thermique appliquées à la couche interfaciale de ZnO déposé par pulvérisation cathodique.

Tab. 4-6. Performances photovoltaïques sous illumination (100 mW/cm², AM 1.5G) de cellules inverses verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag selon les températures du recuit thermique appliquées à la couche interfaciale de ZnO déposé par pulvérisation cathodique - Pour comparaison, les résultats de la cellule produite sans ZnO sont ajoutés.

Température de recuit sur verre/ITO/ZnO	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω /cm ²)
sans ZnO	0.27	7.4	35	0.7	43	137
sans recuit	0.56	7.4	31	1.3	83	250
140 °C	0.56	7.7	35	1.5	56	250
160 °C	0.58	8.2	46	2.2	42	1500
180 °C	0.59	9.1	47	2.6	26	1000
200 °C	0.61	7.1	55	2.3	12	900
300 °C	0.63	7.4	58	2.7	11	1000
400 °C	0.63	8.0	56	2.8	11	1000
500 °C	0.57	10.9	49	3.0	11	1000

3.4. Synthèse

Cette première étude nous a permis de répondre à la plupart des questions que nous nous sommes posées au début de cette section sur le rôle et l'influence des couches interfaciales à base de ZnO pulvérisé appliquées aux cellules inverses.

Si le rôle de ces couches n'est plus à démontrer, l'influence de ces dernières dépend en grande partie des conditions de recuit thermique imposées aux films de ZnO. Nous avons ainsi montré que la couche interfaciale de ZnO devait être recuite à des températures au moins supérieures à 160 °C pour obtenir des performances de cellule satisfaisantes et des rendements atteignant au minimum $\eta = 2.2$ %. En-dessous de ce premier seuil thermique à 160 °C, si la fonctionnalité des cellules est possible, leurs performances énergétiques restent insuffisantes ($\eta = 1.5$ %). La qualité cristalline du ZnO ou de la couche active des cellules pourrait en être la cause, sachant que les analyses morphologique et optique de ces cellules ne présentent pas de différences notoires avec les échantillons à températures plus élevées.

Ces résultats sont plutôt favorables à l'utilisation de substrats flexibles dans l'exploitation des cellules inverses étudiées puisqu'ils démontrent que pour des températures inférieures à 200 °C (limite critique d'utilisation des substrats souples comme le PEN), ces dispositifs sont fonctionnels et peuvent atteindre de bonnes performances photovoltaïques.

Il reste également à expliquer le phénomène de "redressement" que nous avons observé lors de l'étude des caractéristiques J-V de nos cellules. Pourquoi existe-t-il un seuil thermique à 200 °C au-delà duquel les cellules atteignent des performances optimales et stables (au moins jusqu'à 500 °C) ? Que se produit-il à 500 °C ?

4. Étude des couches interfaciales de ZnO sur un substrat flexible

4.1. Approche

Les travaux précédents nous ont permis de valider une "fenêtre" thermique des recuits de ZnO (≤ 200 °C) dans laquelle les cellules inverses étudiées pour des applications sur substrats

flexibles. Nous restreignons cette zone aux températures allant jusqu'à 180 °C, sachant que les **substrats** que nous emploierons (PEN) sont préconisés pour un emploi à des **températures inférieures** à 200 °C.

La configuration de la cellule inverse que nous allons étudier est détaillée sur la figure 4-10. Il s'agit d'un empilement de type PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. La couche interfaciale cathodique de ZnO a été préalablement déposée par pulvérisation sur des substrats flexibles PEN/ITO. Puis, des recuits thermiques (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) ont été appliqués sur ces dispositifs avant de déposer la couche active à base de P3HT:PCBM. Le trioxyde de molybdène (MoO₃) est employé ici comme couche interfaciale entre le P3HT:PCBM et une anode métallique en argent (Ag). Voir la Section 2.1.2. pour le détail des matériaux et des conditions de dépôt. A noter que le diagramme des énergies de cette cellule photovoltaïque reste bien évidemment inchangé par rapport à la représentation sur substrat rigide (voir figure 4-1b).

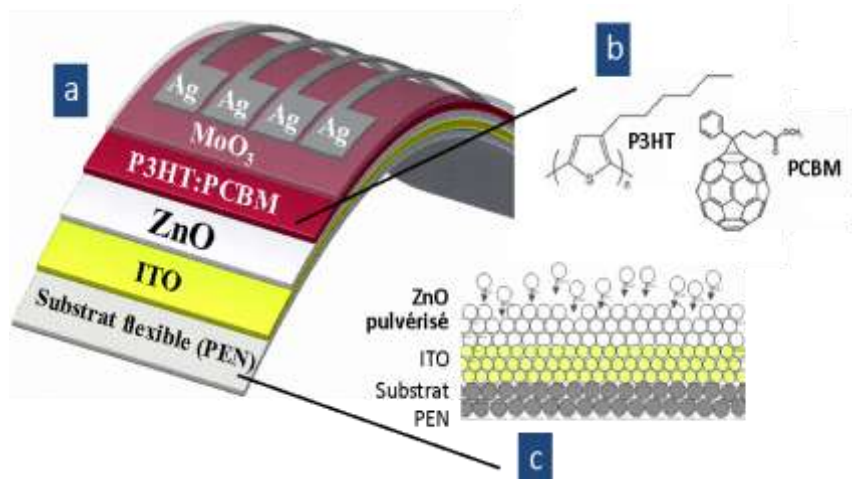


Fig. 4-10. Cellule photovoltaïque organique flexible (PEN) à structure inverse intégrant une couche interfaciale cathodique à base de ZnO déposée par pulvérisation cathodique - (a) empilement de la structure PEN/ITO/ZnO/ P3HT:PCBM/MoO₃/Ag ; (b) illustration des couches atomiques du substrat flexible, ITO et ZnO pulvérisé ; (c) éléments organiques de la couche active des cellules : P3HT et PCBM.

Toutes ces manipulations ont été élaborées dans les mêmes conditions (matériaux, dépôts, etc.) que celles effectuées avec les cellules préparées sur un substrat rigide, dont les résultats ont été présentés dans la section précédente. Nous reprendrons ces relevés et les comparerons pour mieux comprendre l'influence de ces substrats sur les performances des cellules inverses obtenues.

4.2. Analyse morphologique

La figure 4-11 montre les images 3D obtenues par AFM des films de ZnO déposés par pulvérisation cathodique sur substrats PEN/ITO et verre/ITO, dans le cas de recuit à différentes températures compatibles avec des conditions thermiques pour les substrats flexibles (sans recuit, 140, 160 et 180°C).

4.2.1. Etude de la rugosité

Les valeurs de rugosité rms des échantillons pour les deux types de substrat sont reprises dans le tableau 4-7. La figure 4-11a présente les images AFM des films de ZnO déposé sur un substrat flexibles (PEN/ITO). A l'exception de l'échantillon non recuit, qui montre une rugosité important (rms = 6.63 nm), les autres échantillons présentent des films de ZnO avec une

morphologie de surface uniforme, dense et lisse. Les valeurs de rms restent stables, allant de 3.87, 3.80 et 3.24 nm pour respectivement des températures de recuit de 140, 160 et 180 °C.

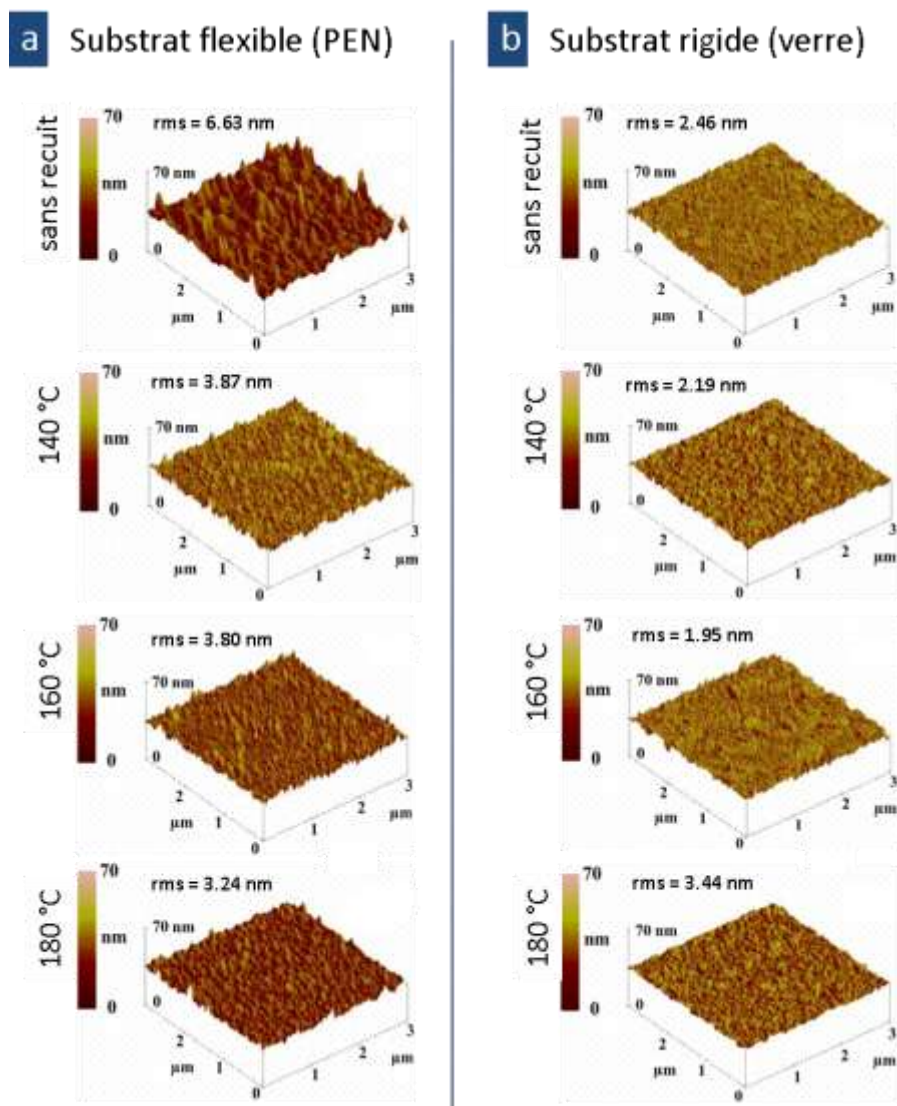


Fig. 4-11 Images AFM des films de ZnO déposé par pulvérisation cathodique sur (a) substrat PEN/ITO et (b) substrat verre/ITO, à différentes températures de recuits : sans recuit, 140, 160 et 180 °C.

Par comparaison, les substrats rigides de verre/ITO analysés à partir des images AFM de la figure 4-11b ne présentent pas de modification significative par rapport aux caractéristiques des films de ZnO déposés sur substrats flexibles (excepté dans le cas de l'échantillon non recuit). La morphologie de la surface de films ZnO est cependant légèrement différente, entre les deux substrats, pour les températures de recuit de 140 et 160 °C. Ceci est la conséquence de l'état d'origine des surfaces des substrats respectifs. Ces variations ne sont cependant pas suffisamment importantes pour conférer une spécificité aux caractéristiques de ces surfaces.

Tab. 4-7. Valeurs de la rugosité rms de la surface des échantillons PEN/ITO/ZnO obtenues selon les températures du recuit thermique (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) appliquées après le dépôt par pulvérisation cathodique des films de ZnO. Les résultats obtenus dans les mêmes conditions de dépôt sur substrats verre/ITO/ZnO sont rappelés dans ce tableau.

Température de recuit	Sans recuit	140 °C	160 °C	180 °C
rms (nm) sur substrat flexible	6.63	3.87	3.80	3.24
rms (nm) sur substrat rigide	2.46	2.19	1.95	3.44

4.2.2. Etude de la diffusion à la surface du ZnO

Il faut noter que contrairement au verre, les substrats de polymère ne peuvent pas être polis et leur rugosité de surface est naturellement plus importante ($rms > 10$ nm). Ceci peut d'ailleurs constituer un inconvénient majeur dans le cas du dépôt par pulvérisation du ZnO comme couche interfaciale cathodique de cellules inverses. En effet, l'une des fonctions principales de ces couches est d'assurer une surface suffisamment lisse pour éviter tout mauvais contact de la couche active avec l'électrode [4-30]. Cette crainte est confirmée par la valeur élevée du rms dans le cas du film de ZnO déposé sur substrat flexible sans recuit ($RMS = 6.63$ nm comparé au $rms = 2.46$ nm du substrat rigide). Pourtant, cette rugosité est nettement réduite après un premier recuit à 140°C.

Ce phénomène favorise le lissage de la surface de ZnO et peut s'expliquer par les mécanismes de diffusion **des particules d'ITO et de ZnO induite** par la dilatation thermique du substrat flexible, ce qui permet une réduction de la rugosité moyenne. En effet, Un tel comportement induit le même réarrangement des couches de ZnO qui croît sur la couche d'ITO, ce qui conduit à une réduction de la rugosité moyenne de la surface de la couche de ZnO. Il est important de noter que la surface rugueuse pourrait avoir une influence sur la qualité d'interface entre la couche active de P3HT:PCBM et le ZnO, ce qui peut favoriser un mauvais transport de charges et une grande valeur de la résistance série (R_s) des cellules solaires.

Nous reviendrons sur cette interprétation dans la Section 5 « Discussion » de ce chapitre.

4.3. Analyse de la structure cristalline

La figure 4-12 représente les diffractogrammes de rayons X mesurés sur les cellules flexibles inverses PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ selon les températures de recuit thermique (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) appliquées à la couche interfaciale de ZnO. Sur la figure 4-12a, ces mesures sont données sur la gamme de valeurs la plus large de 2θ . Des agrandissements ont ensuite été réalisés pour mieux visualiser les pics des différentes couches des cellules : pics de ZnO et ITO sur la figure 4-12b et pics de P3HT sur la figure 4-12c. De manière à pouvoir comparer nos résultats avec des cellules inverses préparées sur substrats rigides, les mêmes conditions d'élaboration et de caractérisation ont été respectées. Ces mesures sont données dans la figure 4-13.

Avec les substrats flexibles (PEN), l'étude de l'ITO ne concerne que les pics de diffraction (400) et (411) (voir la figure 4-12b). On relève ainsi que l'intensité de ces pics augmente avec la température de recuit, contrairement à ce qu'il se produisait avec les cellules préparées sur les substrats rigides (verre) (voir la figure 4-13b). L'absence de pics d'ITO sur l'échantillon sans recuit montre aussi une mauvaise croissance de l'ITO sur substrat PEN, signe d'une structure cristalline moins ordonnée.

Dans le cas des films de ZnO pulvérisés sur substrat flexible (PEN), le seul pic (002) de diffraction est observé à $2\theta = 34.36^\circ$. Pour la couche de ZnO sans recuit, ce pic est à peine visible tandis que son intensité augmente avec la température de recuit, ce qui suggère une meilleure cristallisation des films de ZnO. En effet, le pic (200) apparaît la première fois après un recuit à 140°C et son intensité ne cesse d'augmenter avec les températures de recuit, comme l'atteste la figure 4-12b. Ces résultats suggèrent une bonne cristallisation des films de ZnO après recuit, avec une orientation préférentielle de la structure de ZnO suivant l'axe c et perpendiculaire au substrat.

Ces observations sont très similaires à celles relevées avec les substrats rigides (voir figure 4-13b). Cependant, dans le cas des substrats flexibles, l'évolution des pics de ZnO va accompagner ceux d'ITO montrant une corrélation entre ces deux phénomènes de croissance.

La structure cristalline du P3HT est aussi améliorée avec les conditions de recuit pour les cellules préparées sur substrats flexibles, comme le montre la figure 4-12c. On voit en effet que l'intensité du pic de diffraction P3HT (100) augmente avec la température de recuit. Il est important de noter que l'évolution de ces pics de P3HT (100) diffère de celle observée sur substrats rigides. Avec le verre, les DRX présentent des pics de P3HT (100) et (200) n'évoluant pas avec la température de recuit de ZnO (voir la figure 4-13c). A l'inverse, avec les cellules préparées sur PEN, l'intensité des pics (100) et (200) de P3HT évolue d'un facteur 2 lorsque la température de recuit de ZnO est augmentée de 140°C à 180°C.

Ces relevés comparatifs démontrent clairement l'influence des propriétés des substrats sur la qualité des couches interfaciales de ZnO et par voie de conséquence sur les performances photovoltaïques des cellules inverses.

Nous reviendrons sur cette interprétation dans la Section 5 « Discussion » de ce chapitre.

4.4. Analyse optique

La figure 4-14 compare les spectres d'absorption optique des cellules inverses PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag et verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag en fonction des conditions de recuit thermique (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) qui sont appliquées aux couches interfaciales cathodiques à base de ZnO.

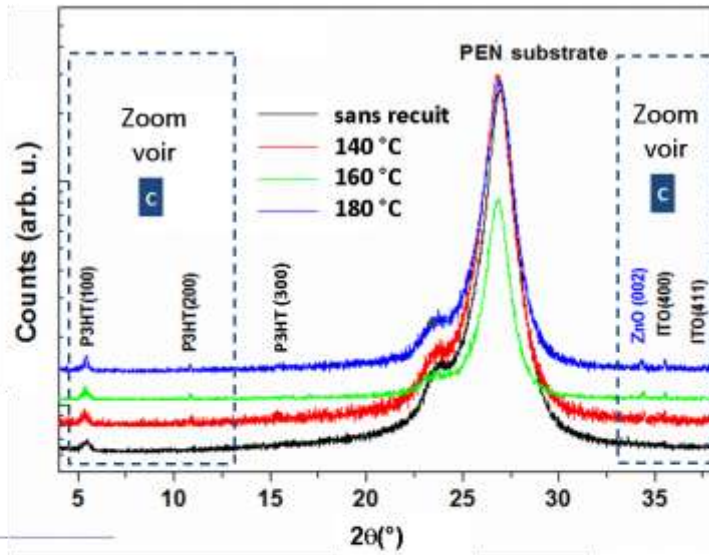
L'ensemble des échantillons, indifféremment des substrats flexibles ou rigides, montre les trois pics d'absorption vibronique caractéristiques du P3HT semi-cristallin et apparaissant à 505, 550 et 600 nm. Généralement, ces résultats sont interprétés comme une meilleure organisation des chaînes polymères ce qui peut être favorable aux transports de charges dans le matériau [4-31].

Contrairement aux échantillons sur substrat en verre, on n'a visiblement pas de signature optique typique du PCBM dans les échantillons élaborés sur des substrats flexibles, en supposant que le PEN absorbe fortement le rayonnement ultraviolet dans la plage de 310 à 370 nm, avec une absorption s'étendant à environ 410 nm (voir la figure 4-14a).

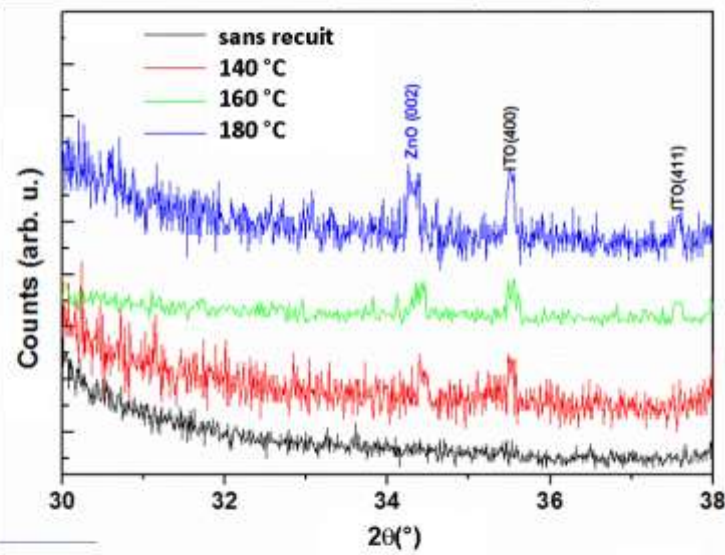
Dans le cas des substrats flexibles, on observe une marque de la signature vibronique plus importante à mesure que l'on augmente les températures de recuit des films de ZnO (voir la figure 4-14a). Ces relevés sont en accord avec les analyses cristallines qui ont été faites précédemment sur ces mêmes échantillons. Entre 400 et 575 nm, l'intensité globale du pic d'absorption des cellules flexibles est globalement similaire pour tous les échantillons avec une légère supériorité pour celui où le film de ZnO a été recuit à 180 °C (voir la figure 4-14a). On pourrait donc s'attendre à une amélioration de la réponse photovoltaïque pour cet échantillon ou pour des températures supérieures de recuit, si cela était autorisé par le substrat. A l'inverse, pour les substrats rigides, l'intensité est beaucoup plus élevée pour des cellules rigides n'ayant subi aucun recuit de ZnO ou à la température la plus basse de recuit 140°C (voir la figure 4-14ab).

Bien que nous relevions des différences dans les caractéristiques optiques entre les deux substrats étudiés, aucun relevé ne nous permettra dans l'état actuel de nos connaissances de pouvoir interpréter l'avantage sur l'une ou l'autre de ces cellules.

a DRX cellules flexibles



b ZnO, ITO (zoom DRX)



c P3HT (zoom DRX)

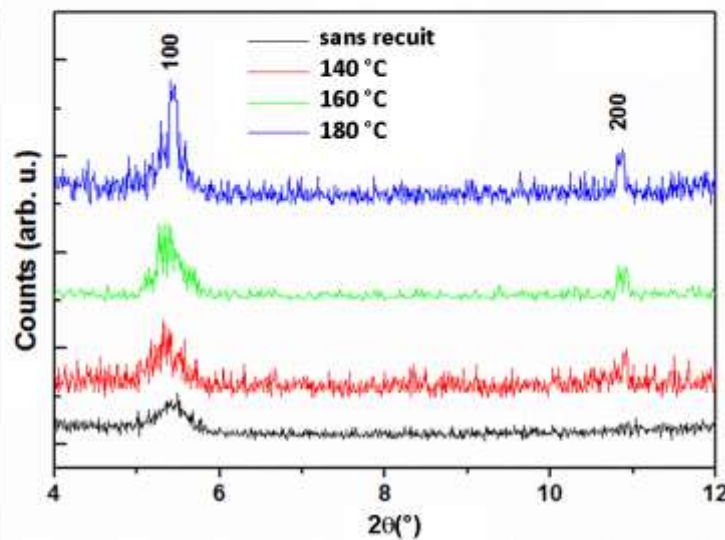
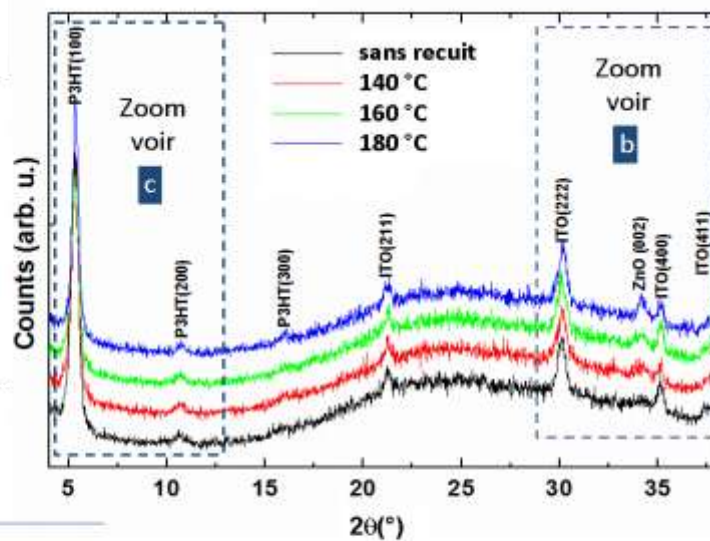
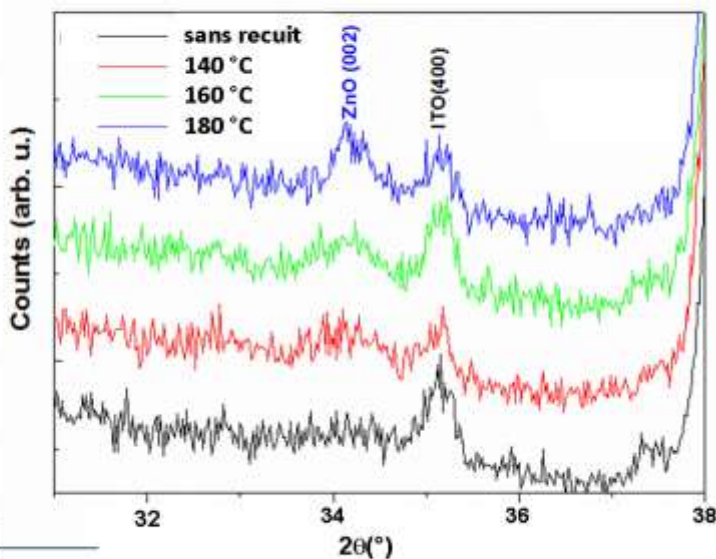


Fig. 4-12 Diffractogrammes de RX de cellules flexibles PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ intégrant des couches de ZnO non recuite et recuites à 140, 160 et 180 °C: (a) représentation des DRX sur toute la gamme angulaire; (b) agrandissements autour des pics (400) et (411) de l'ITO et le pic (200) du ZnO; (c) agrandissements autour des pics (100) et (200) du P3HT.

a DRX cellules rigides



b ZnO, ITO (zoom DRX)



c P3HT (zoom DRX)

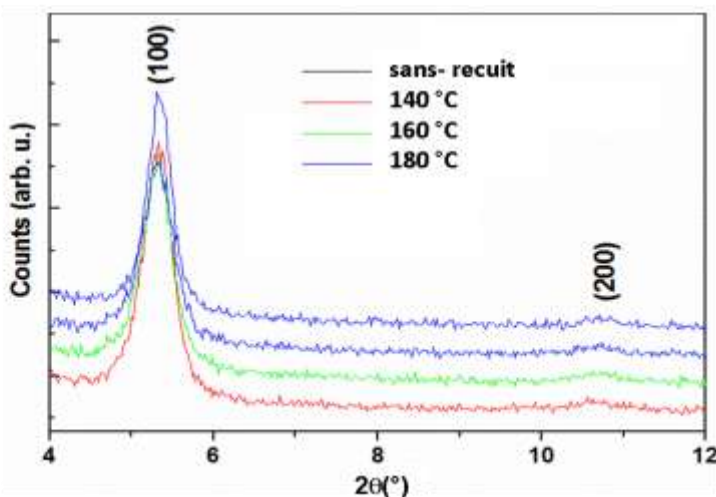


Fig. 4-13 Diffractogrammes de RX de cellules rigides verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ intégrant des couches de ZnO non recuite et recuites à 140, 160 et 180 °C: (a) représentation des DRX complète de $2\theta = 4$ à 38° ; (b) agrandissements des DXR pour les pics (400) de l'ITO et (200) du ZnO; (c) agrandissement des DXR pour les pics (100) et (200) du P3HT.

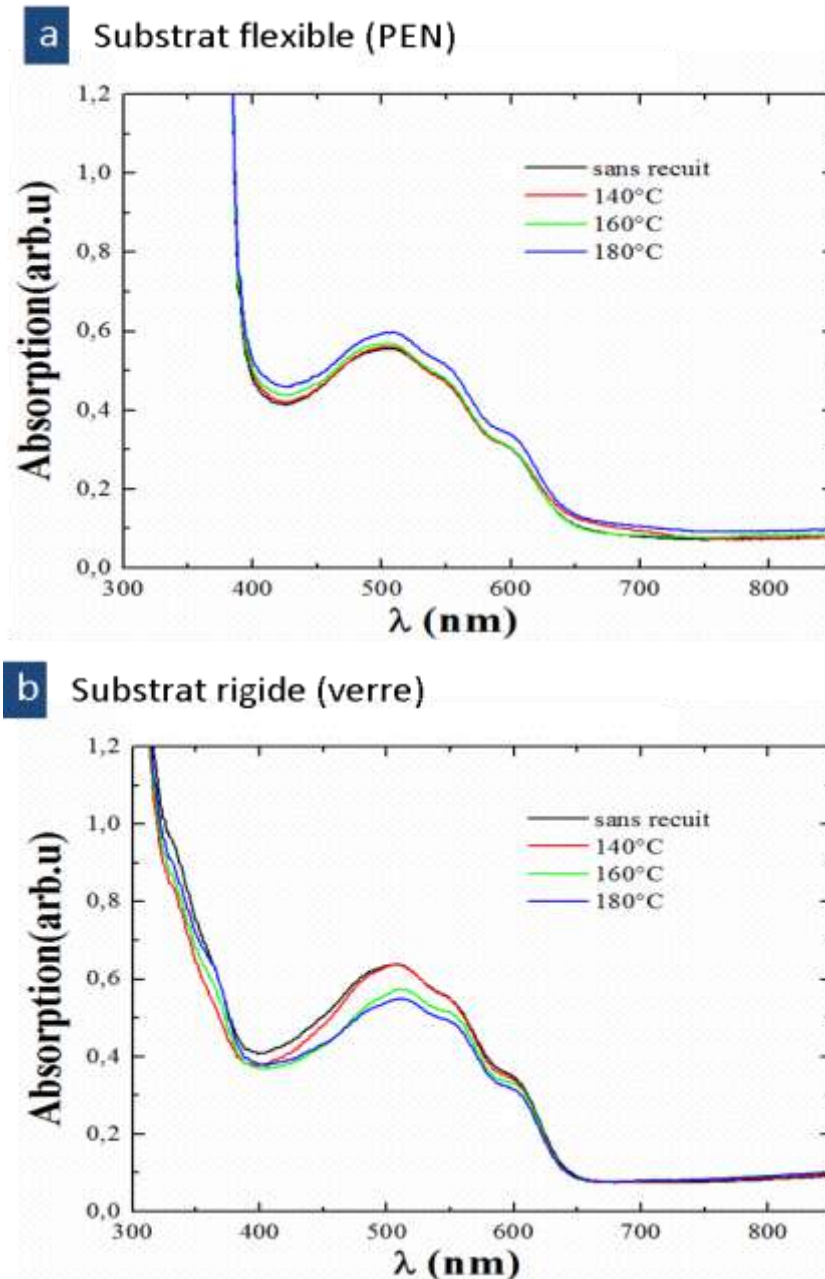


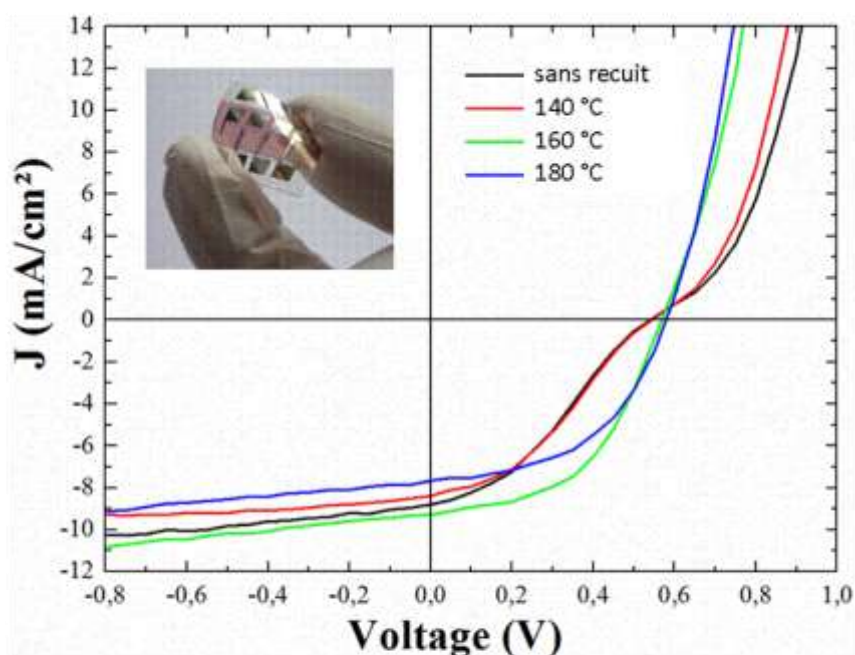
Fig. 4-14 Spectres d'absorption optique de cellules inverses PEN ou verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃ intégrant des couches de ZnO non recuite et recuites à 140, 160 et 180 °C selon le substrat de base des dispositifs : (a) flexible (PEN), (b) rigide (verre).

4.5. Analyses des caractéristiques photovoltaïques J-V

Afin d'étudier les performances photovoltaïques des cellules préparées sur substrats flexibles PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag, nous avons effectué des caractéristiques J-V sous illumination de ces dispositifs. A titre de comparaison, nous reprendrons les résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales avec des substrats rigides (verre). La figure 4-15 présente les courbes des caractéristiques J-V des cellules (flexibles et rigides) selon les températures de recuit (sans recuit, 140, 160 et 180 °C) appliquées aux couches interfaciales de ZnO.

Le tableau 4-8 reprend les paramètres photovoltaïques mesurés pour chaque cellule (flexible et rigide) selon les conditions de recuit des films de ZnO.

a Substrat flexible (PEN)



b Substrat rigide (verre)

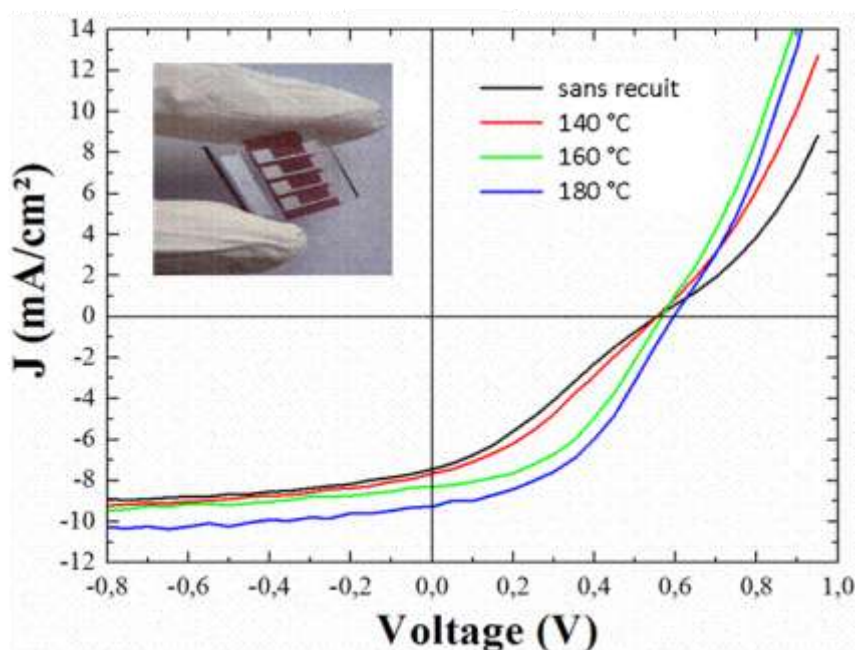


Fig. 4-15 Comparaison des caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses flexibles et rigides PEN et verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag obtenues selon les températures de recuit de la couche interfaciale de ZnO dans la fenêtre de compatibilité du substrat flexible (sans recuit, 140, 160, et 180 °C) – (a) substrat flexible (PEN) ; (b) substrat rigide (verre).

La figure 4-15a présente les caractéristiques J-V des dispositifs déposés sur les substrats flexibles (PEN/ITO). Pour la cellule avec le film de ZnO non recuit, la caractéristique de la densité de courant du dispositif sous illumination représente une forme en S à proximité de la tension de circuit ouvert (V_{oc}). Ce résultat est similaire à celui pour la cellule avec le film de ZnO recuit à 140°C

démontrant un problème fonctionnel de ces deux cellules, ce qui entraîne la limitation du rendement de conversion des cellules à $\eta = 1.3$ et 1.5 %, respectivement pour des couches de ZnO non recuite et recuite à 140°C .

En augmentant la température de recuit des films de ZnO à 160 et 180°C , les caractéristiques J-V de ces dispositifs se redressent brusquement évoluant vers un comportement très semblable à une diode, avec plus aucun effet de forme en S. Ces progrès s'accompagnent d'une forte augmentation de facteur de forme (FF) à hauteur de 49 % par rapport à la valeur de 33 % obtenue pour les films de ZnO non recuit et recuit à 140°C .

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour des substrats rigides, on observe une tendance un peu similaire pour les cellules sans recuit ou recuit à la plus basse température (140°C). Bien que dans ces cas, la forme en S des courbes J-V soit nettement plus modérée. Par contre, avec des recuits de ZnO supérieures ou égales à 160°C , on n'observe pas le brusque « redressement » observé avec les cellules préparées sur substrats flexibles.

Concernant la tension en circuit ouvert (V_{oc}) obtenue avec les cellules flexibles, on note que cette valeur augmente légèrement avec la température de recuit (de 0.54 V à 140°C jusqu'à 0.58 V à 180°C). Ces valeurs sont similaires à celles enregistrées pour les cellules préparées sur des substrats en verre. Par contre, la densité de courant court circuit (J_{sc}) la plus élevée est obtenue avec le dispositif flexible et un recuit du film de ZnO à 160°C ($J_{sc} = 9.2$ mA/cm²), ce qui permet à la cellule d'atteindre le meilleur rendement η à 2.6 %. On notera que cette valeur de J_{sc} est bien supérieure à celle obtenue avec la cellule rigide dans les mêmes conditions ($J_{sc} = 8.1$ mA/cm²). Par contre, à la température de recuit du film de ZnO à 180°C , le J_{sc} de la cellule flexible chute brutalement, entraînant la baisse du η à 2.2 %, alors que la cellule rigide continue à progresser et atteint ses meilleures performances photovoltaïques.

Nous savons également, de part nos précédentes études, que cette tendance se poursuivra au-delà de 180°C pour les cellules rigides, alors que les dispositifs flexibles semblent avoir déjà dépassés leurs limites de performance.

Nous reviendrons sur cette interprétation dans la Section 5 « Discussion » de ce chapitre.

Tab. 3-5. : Tableau des caractéristiques photovoltaïques des cellules inverses sur substrat de verre et substrat flexible PEN, intégrant la couche de ZnO (sans recuit, recuits à 140 , 160 et 180°C).

Substrat	Recuit films ZnO	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{sh} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Flexible (PEN)	sans recuit	0.54	8.5	33	1.5	67	182
	140°C	0.54	8.5	33	1.6	67	182
	160°C	0.57	9.2	49	2.6	22	308
	180°C	0.58	7.7	49	2.2	11	308
Rigide (verre)	sans recuit	0.56	7.4	31	1.3	65	188
	140°C	0.56	7.7	35	1.5	54	286
	160°C	0.58	8.1	46	2.2	35	375
	180°C	0.59	9.1	47	2.6	35	333

5. Discussion

5.1. Analyse par l'étude cristalline du P3HT

Il a été démontré que les couches interfaciales à base de ZnO déposés à basse température par pulvérisation cathodique ont un impact significatif sur les performances des cellules photovoltaïques inverses. Cependant pour améliorer la qualité intrinsèque de ces dispositifs, il est nécessaire d'appliquer des traitements thermiques d'au moins 160 °C sur les couches de ZnO et ceci quelque soit le substrat de dépôt (verre/ITO pour les substrats rigides et PEN/ITO pour les substrats flexibles).

En appliquant des températures de recuit sur ZnO de 180 °C, les cellules préparées sur des substrats flexibles (PEN) ont conduit à une diminution des performances photovoltaïques, en particulier celles de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). Puisque aucun changement dans la qualité du substrat PEN/ITO/ZnO n'a été observé, lors des mesures et des caractéristiques photovoltaïques, on peut attribuer cette réduction aux propriétés électriques de la couche active et plus particulièrement à la modification de la qualité cristalline du P3HT. Pour valider cette hypothèse, nous avons calculé la taille des cristallites de P3HT obtenue dans les différentes conditions de recuit thermique des substrats PEN/ITO/ZnO et verre/ITO/ZnO. Ces valeurs sont déterminées à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic (100) de P3HT en utilisant la relation de Scherrer [4-32]. Les résultats de ces calculs ont été regroupés sur la figure 4-16.

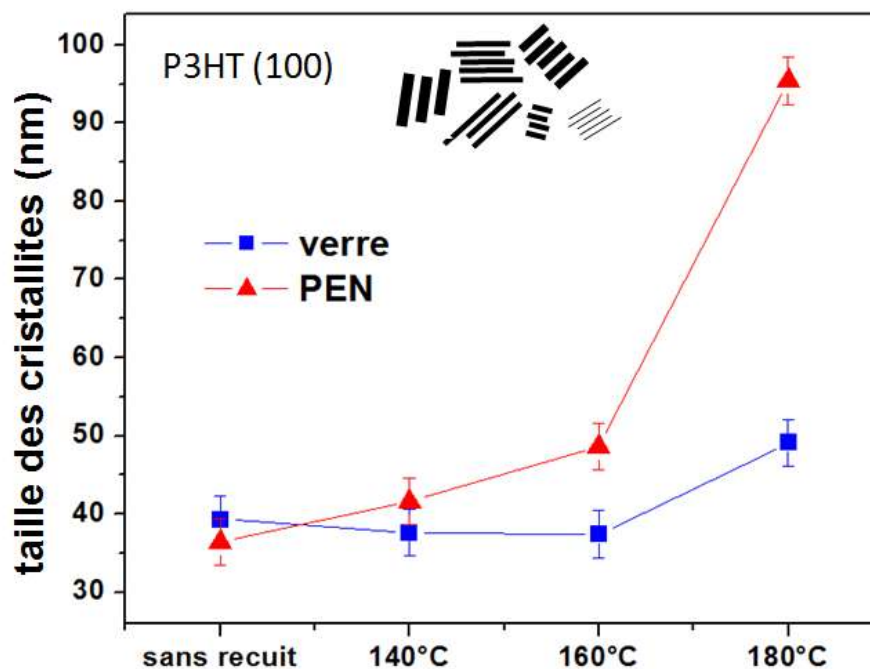


Fig. 4-16 Évolution de la taille des cristallites du pic (100) de P3HT avec la température de recuit des couches de ZnO pour des cellules préparées sur des substrats flexible (PEN) et rigide (verre).

Dans le cas des substrats flexibles, on observera que la taille des cristallites du P3HT n'augmente que très légèrement pour des couches de ZnO non recuite (36 nm) et recuites à 140 et 160 °C (respectivement 41 et 48 nm). Par contre, la taille des cristallites du P3HT croît brusquement lors du recuit à 180 °C, puisque l'on obtient une valeur de 96 nm. Cette forte augmentation va induire une diminution significative de la densité des interfaces dans la couche active représentée par l'hétérojonction D/A à base de P3HT:PCBM (c'est-à-dire la surface au rapport de volume), ce

qui aura pour conséquence une réduction du photocourant généré par la cellule. Un tel processus pourrait donc expliquer la chute de la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) observée sur substrat flexible à 180 °C (voir figure 4-15a). On notera que la taille des cristallites du P3HT calculée pour des substrats rigides évolue également lentement jusqu'à des recuits de 160 °C et atteint à 180 °C une valeur similaire à celle obtenue pour un recuit à 160°C sur un substrat flexible. On n'observe donc pas le même phénomène de croissance des cristallites à cette température comme dans le cas des substrats flexibles.

Le changement de la taille des cristallites du pic (100) du P3HT obtenu avec les substrats flexibles peut se comprendre si nous tenons compte de la forte dilatation thermique des substrats de type PEN par rapport au substrat de verre. On pourrait penser que **l'ITO est plus désordonnée sur le PEN que sur le verre**. Ainsi, l'énergie induite par la dilatation thermique, inhérente au substrat flexible, aide à la diffusion de particules d'ITO, ce qui favorise la coalescence des particules et augmente ainsi la taille des cristallites. Cette diffusion à l'intérieur de la couche d'ITO induit le même mécanisme de diffusion à l'intérieur des couches de ZnO déposées au dessus d'ITO, provoquant l'augmentation de la même manière des cristallites de ZnO. Par conséquent, quand le P3HT est déposé sur la couche de ZnO, sa croissance se fait sur une couche atomique ayant des cristallites de plus grandes tailles, ce qui entraîne une augmentation de la taille des cristallites de P3HT. Ce phénomène peut alors expliquer l'augmentation des intensités des pics (100) mais également (200) et (300) suivant les recuits observés dans des diffractogrammes DRX (voir figure 4-12). En revanche, dans le cas du substrat de verre, la dilatation thermique n'est pas assez significative pour induire un tel phénomène. Ces effets sont donc bien propres aux substrats flexibles.

5.2. Etude des effets de ségrégation verticale

La brusque amélioration des performances photovoltaïques des cellules inverses flexibles observées à des recuits de ZnO de 160°C reste encore inexpliquée. Nous proposerons dans la suite de cette partie une interprétation possible de ce phénomène. Pour la température de recuit de 160°C, nos cellules montrent des performances photovoltaïques supérieures à celles obtenues pour des substrats rigides. Quelles sont les véritables causes de cette différence ? Si les cellules élaborées sur les deux substrats (flexible et verre) ont des valeurs pratiquement équivalentes pour les tensions en circuit-ouvert (V_{oc}), il n'en est pas de même pour les valeurs de la densité de courant en court-circuit (J_{sc}) et du facteur de forme (FF) qui sont beaucoup plus élevées dans le cas des substrats flexibles. Un tel changement peut être attribué au phénomène induisant la forme en S observée sur les caractéristiques J-V. En effet, si ces comportements typiques d'un effet de « contre-diode » ne se produisent plus à partir de 160 °C sur les cellules flexibles (voir figure 4-15a), ils se maintiennent en partie dans les substrats rigides (voir figure 4-15b).

L'origine de ces phénomènes de « contre-diode » est encore aujourd'hui largement discutée dans le domaine du photovoltaïque organique [4-33]. Généralement les raisons invoquées pour les expliquer sont : (i) un trop grand écart entre les bande d'énergie de deux couches [4-34] et (ii) un déséquilibre important du taux d'extraction des porteurs de charge, qui peut résulter d'une phase défavorable de ségrégation verticale entre les éléments PH3T et PCBM aux interfaces des électrodes [4-35] ou des couches interfaciales [4-36].

En effet, ce phénomène de "contre-diode" pourrait être induit par les effets de séparation des phases de P3HT et de PCBM (ou encore appelé phénomène de ségrégation verticale), lesquels ne se produiraient pas de la même manière selon les substrats utilisés. Pour favoriser l'accroissement des phases de PCBM à l'interface avec le ZnO, il est important de faire croître de manière ordonnée le P3HT **à l'interface** avec la couche de ZnO et ainsi aider à la diffusion des molécules de PCBM à travers les phases riches en P3HT. Ces effets peuvent induire une séparation

de phase plus appropriée entre P3HT et PCBM, ce qui facilite la dissociation des excitons et le transport de charges à la cathode.

L'amélioration de l'état **ordonné** du P3HT est obtenue de manière différente selon le substrat utilisé. Ainsi, pour le substrat flexible, nous avons observé que la croissance de la taille des cristallites de P3HT dépendait de l'énergie induite par dilatation thermique. A partir des nos résultats obtenus par DRX, nous avons pu mettre en cohérence l'évolution de la taille des cristallites de ZnO et de P3HT, laquelle supposerait une meilleure organisation des chaînes de polymères. Dans le cas des substrats rigides, un tel phénomène de dilatation thermique n'ayant pas lieu. L'ordonnance du P3HT ne se produit donc pas à travers ce phénomène mais plutôt sous l'effet d'un mécanisme de diffusion. Ce mécanisme de diffusion a lieu à la surface à faible température, il est donc tout à fait raisonnable de penser que le P3HT s'ordonne à mesure que les températures de recuit augmentent. Ce scénario expliquerait également le phénomène de "redressement" observé avec ces dispositifs.

La figure 4-17 illustre ce scénario de ségrégation verticale des phases de P3HT et de PCBM selon les recuits de ZnO et les substrats employés pour l'élaboration des cellules inverses.

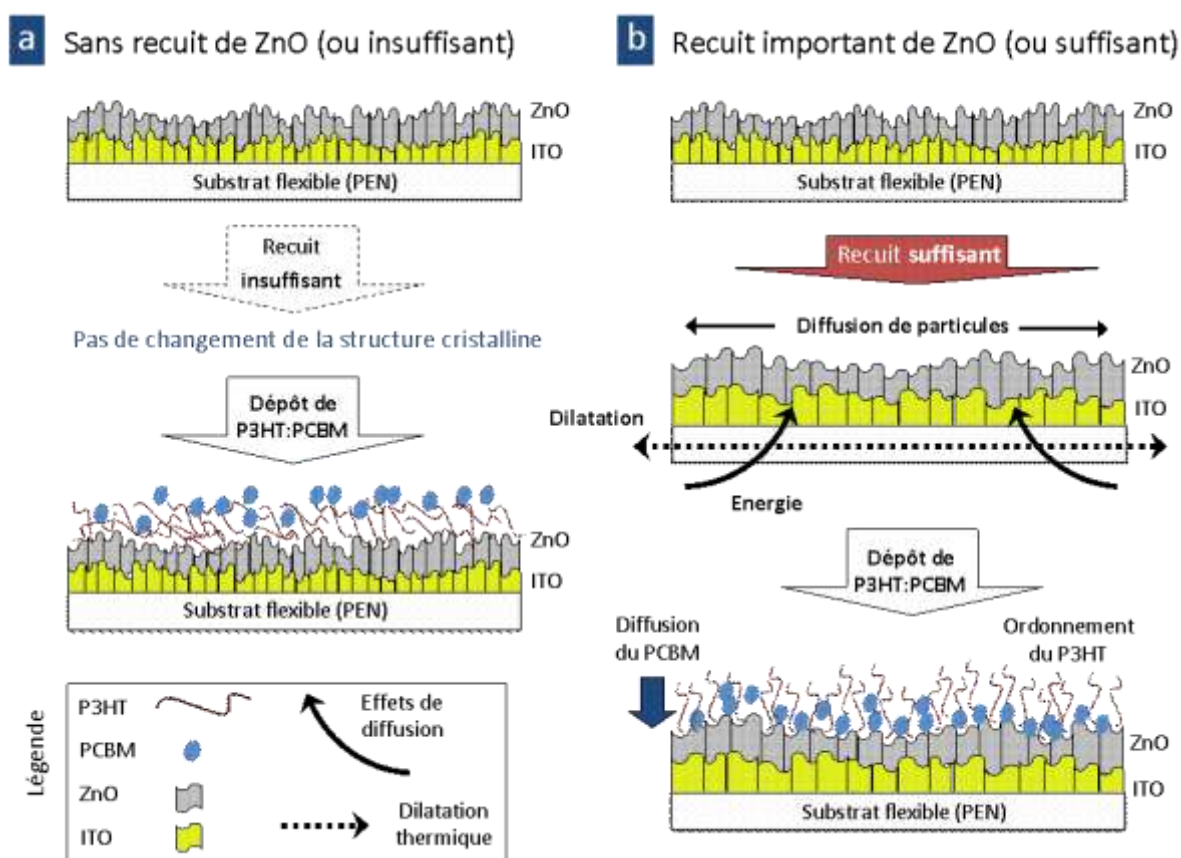


Fig. 4-17 Illustration de l'influence des propriétés des substrats flexibles sur la cristallinité des couches d'ITO et de ZnO et l'ordonnance des polymères P3HT sous l'effet de recuit des échantillons PEN/ITO/ZnO ; (a) pour des recuits faibles en température (≤ 140 °C) ou non recuit, (b) pour des recuits élevés en température (> 160 °C).

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'apport des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique sur les performances des cellules photovoltaïques organiques à structure inverse. Cette étude s'est plus particulièrement orientée sur le rôle des substrats flexible (PEN/ITO)

et rigide (verre/ITO) sur lesquels ont été préparées les cellules. Les conditions expérimentales d'élaboration des cellules inverses ont d'abord été prospectées pour définir la fenêtre d'étude dans laquelle nous voulions travailler. Nous avons ainsi choisi les épaisseurs des couches interfaciales sur des critères de performances et de reproductivité de nos expériences, soit à : (i) 54 nm pour la cathode (ZnO) et (ii) 5 nm pour l'anode (MoO_3).

Dans la première partie de ces recherches, nous avons étudié la croissance des films de ZnO sur les substrats rigides en appliquant des recuits thermiques allant de 140 à 500 °C. Il a été montré que les couches interfaciales de ZnO devaient être recuites à des températures au moins supérieures à 200 °C pour obtenir des performances de cellule satisfaisantes. En dessous de ce seuil thermique, les cellules faisaient apparaître des R_s plus importants suggérant un mauvais transfert de charges entre les couches actives de P3HT:PCBM et la cathode. Entre 200 °C et 400 °C, nos cellules photovoltaïques semblent avoir atteintes une zone optimale de fonctionnement. Cependant, les performances obtenues pour des recuits à 500 °C vont montrer que ces paramètres peuvent être encore améliorés.

Lors de l'étude employant des substrats flexibles (PEN/ITO), le seuil de recuits des couches interfaciales de ZnO a été trouvé à 160 °C. Entre ce palier thermique et 180 °C, les performances des cellules sont très nettement redressées, atteignant des valeurs tout a fait comparables avec celles obtenues avec des substrats rigides. Cependant, au-delà de 180 °C, la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) diminue brutalement entraînant une baisse des performances photovoltaïques des cellules avant leur limitation physique d'exploitation.

Cette réduction a été attribuée à la modification des propriétés de la couche active de P3HT:PCBM, laquelle pourrait être due à l'augmentation de la taille des cristallites du P3HT. Ce changement se comprend en tenant compte de la dilatation thermique des substrats flexibles et de l'énergie induite, laquelle aide à la diffusion de particules d'ITO et de ZnO augmentant ainsi la taille des cristallites de ces derniers. Quand le P3HT est déposé sur la couche de ZnO, sa croissance se fait sur une couche atomique ayant des cristallites de plus grandes tailles, ce qui entraîne également une augmentation de la taille des cristallites de P3HT, abaissant les interfaces entre D/A de la couche active et donc du photocourant généré.

Cette augmentation de la taille des cristallites de P3HT pourrait avoir d'autres conséquences sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques, comme nous l'avons suggéré dans cette étude. En effet, pour le substrat flexible, cet agrandissement se conjugue avec une meilleure organisation des chaînes de polymères de P3HT ce qui favoriserait la diffusion du PCBM à l'interface avec le ZnO. Par conséquent, il existerait un seuil de recuit favorisant la phase de ségrégation verticale des éléments P3HT et PCBM avec la couche interfaciale de ZnO. Cela expliquerait la disparition brutale du comportement en « contre-diode » observée sur les caractéristiques J-V des cellules à 160 °C.

Dans le cas des substrats rigides, un tel phénomène de dilatation thermique n'ayant pas lieu, l'ordonnance du P3HT se produirait sous l'effet d'un autre mécanisme de diffusion. En effet, ce mécanisme de diffusion pourrait avoir lieu à la surface des couches interfaciales, il est donc tout à fait raisonnable de penser que le P3HT s'ordonne à mesure que les températures de recuit augmentent.

En perspective,

La poursuite de ces travaux de recherche devrait nous permettre d'approfondir notre compréhension sur l'ensemble des phénomènes que nous avons pu mettre en évidence dans ce chapitre. La problématique des phases de ségrégation verticale dans les cellules inverses photovoltaïques est par exemple très importante pour connaître les propriétés requises pour les couches interfaciales. Dans ce cadre, nos collègues de l'IPCMS ont déjà commencé à engager

certaines actions de collaboration avec des laboratoires français et canadiens et employer des outils de caractérisation adaptés à cette problématique (XPS, SIMS, etc.).

Dans une autre perspective, nous avons également amorcé des premiers développements de couches interfaciales à base de ZnO dopé avec de l'aluminium déposées par pulvérisation cathodique de. Dans ce cas, le ZnO:Al devient de type-n très dégénéré et peut servir à la réalisation de contacts ohmiques transparents. A noter que ce thème se rapproche des recherches que nous avons engagées sur le thème de l'interfaçage des couches interfaciales avec des nouveaux matériaux comme le graphène en remplacement de l'ITO. Ces perspectives de recherche seront présentées dans le Chapitre 6 de ce manuscrit.

Cependant, avant d'aborder ces perspectives, nous allons aborder dans le chapitre suivant la compatibilité des couches interfaciales étudiées dans cette thèse avec les procédés d'impression de type *roll-to-roll* pour la fabrication de cellules inverses flexibles.

Références

- 1-54.** Y. Wang, W. Wei, X. Liu, and Y. Gu, Research progress on polymer heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98, 129-154, 2012.
- 1-55.** M. P. De Jong, J. van IJendoorn and M. J. A. de Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 77, 2255, 2000.
- 1-56.** S. K. Hau, H.-L. Yip, K. Leong, and A. K.-Y. Jen, Spraycoating of Ag nanoparticle electrodes for inverted polymer solar cells, *Organic Electronics*, 10, 719-723, 2009.
- 1-57.** Z. Xu, L. M. Chen, G. Yang, C. H. Huang, J. Hou, Y. Wu, G. Li, C. S. Hsu and Y. Yang, Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 19, 1227, 2009.
- 1-58.** J. Zou, H.-L. Yip, Y. Zhang, Y. Gao, S.-C. Chien, K. O'Malley, C.-C. Chueh, H. Chen and A. K.-Y. Jen, High-Performance Inverted Polymer Solar Cells: Device Characterization, Optical Modeling, and Hole-Transporting Modifications, *Advanced Functional Materials*, 22, 2804-2811, 2012.
- 1-59.** C. Brabec, V. Dyakonov and U. Scherf, Flexible Substrates Requirements for Organic Photovoltaics, in *Organic photovoltaics* (Eds: W. A. MacDonald), Wiley-VCH Verlag, Chapter 17, 2008.
- 1-60.** R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi and N. Camaioni C. Brabec, V. Dyakonov and U. Scherf, The role of buffer layers in polymer solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4, 285-310, 2011.
- 1-61.** J. Huang, Z. Yin and Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4, 3861-3877, 2011.
- 1-62.** S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zhou, K. O'Malley and A. K.-Y. Jen, Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Applied Physics Letters*, 92, 253301, 2008.
- 1-63.** C. Zhang, H., H. You, Z. Lin and Y. Hao, Inverted Organic Photovoltaic Cells with Solution-Processed Zinc Oxide as Electron Collecting Layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 082302, 2011.
- 1-64.** Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, and A. J. Heeger, Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer, *Advanced Materials*, 23, 1679-1683, 2011.
- 1-65.** M. D. Barankin, E. Gonzalez II, A. F. Ladwig and R. F. Hicks, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 924, 2007.
- 1-66.** K.-S. Shin, H.-J. Park, B. Kumar, K.-K. Kim, S.-G. Ihn and S.-W. Kim, Low-temperature growth and characterization of ZnO thin films for flexible inverted organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 12274-12279, 2011.
- 1-67.** J.-C. Wang, W.-T. Weng, M.-Y. Tsai, M.-K. Lee, S.-F. Horng, T.-P. Perng, C.-C. Kei, C.-C. Yu and H.-F. Meng, Highly efficient flexible inverted organic solar cells using atomic layer deposited ZnO as electron selective layer, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 862-866, 2010.
- 1-68.** D. Choi, K. Y. Lee, M.-J. Jin, S.-G. Ihn, S. Yun, X. Bulliard, W. Choi, S. Y. Lee, Control of naturally coupled piezoelectric and photovoltaic properties for multi-type energy scavengers, S.-W. Kim, J.-Y. Choi, J. M. Kim and Z. L. Wang, *Energy & Environmental Science*, 4, 4607, 2011.
- 1-69.** Y.-S. Park, K.-H. Choi and H.-K. Kim, Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 235109, 2009.
- 1-70.** J.-H. Choi, J.-A. Jeong, J.-W. Kang, D.-G. Kim, J. K. Kim, S.-I. Na, D.-Y. Kim, S.-S. Kim and H. K. Kim, Characteristics of flexible indium tin oxide electrode grown by continuous roll-to-roll sputtering process for flexible organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1248-1255, 2009.

- 1-71.** R. Jaramillo and S. Ramanathan, *Advanced Functional Materials*, Electronic Granularity and the Work Function of Transparent Conducting ZnO:Al Thin Films, 21, 4068-4072, 2011.
- 1-72.** Y. I. Alivov, X. Bo, S. Akarca-Biyili, Q. Fan, J. Xie, N. Zhu, K. Biyikli, D. Johnstone, and H. Morkoc, Effect of annealing on electrical properties of radio-frequency-sputtered ZnO films, *J. of Elect. Mater.*, 35, 520-524, 2006.
- 1-73.** I. Yakimets, D. MacKerron, P. Giesen, K. J. Kilmartin, M. Goorhuis, E. Meinders and W. A. MacDonald, *Adv. Mater. Resear*, 93-94, 5-8, 2010.
- 1-74.** V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W., and Y. Tang, Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells, *Applied Physics Letters*, 88, 073508, 2006.
- 1-75.** Y. Sun, Xiong Gong, Ben. Y. Hsu, Hin-Lap Yip, Alex K.-Y. Jen, and A. J. Heeger, Solution-processed cross-linkable hole selective layer for polymer solar cells in the inverted structure, *Applied Physics Letters* 97, 193310, 2010.
- 1-76.** Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nature Materials*, 11, 44-48, 2012.
- 1-77.** Y.-I. Lee, J.-H. Youn, M.-S. Ryu, J. Kim, H.-T. Moon, and J. Jang, Highly efficient inverted poly(3-hexylthiophene): Methano-fullerene [6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solarcell with Cs₂CO₃ and MoO₃, *Organic Electronics*, 12, 353-357, 2011.
- 1-78.** I. Soumahoro, G. Schmerber, A. Douayar, S. Colis, M. Abd Lefdil, N. T. Hassanain, A. Berrada, D. Muller, A. Slaoui, H. Rinnert, and A. Dinia, Structural, optical, and electrical properties of Yb-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method, *J. Appl. Phys.*, 109, 033708, 2011.
- 1-79.** T. Cook, R. Katoh, and A. Furube, Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM, *Journal of Phys. Chem. C* 113, 2547, 2009.
- 1-80.** M. Dutta, S. Mridha and D. Basak, Effect of sol concentration on the properties of ZnO thin films prepared by sol-gel technique, *Applied Surface Science*, 254, 2743-2747, 2008.
- 1-81.** S. P. Anthony, J. In Lee, and J. K. Kim, Tuning optical band gap of vertically aligned ZnO nanowire arrays grown by homoepitaxial electrodeposition, *Appl. Phys. Lett*, 90, 103107, 2007.
- 1-82.** Li-Min Chen, Ziruo Hong, Gang Li, and Yang Yang, Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.*, 21, 1434-1449, 2009.
- 1-83.** R. Steim, F. R. Kogler, and C. J. Brabec, Interface materials for organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2499-2512, 2010.
- 1-84.** G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and R. Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*, 4, 864-868, 2005.
- 1-85.** M. Sundberg, O. Inganäs, S. Stafstrom, G. Gustafsson, and B. Sjogren, Optical absorption of poly(3-alkylthiophenes) at low temperatures, *Solid State Commun.*, 71, 435, 1989.
- 1-86.** J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hormann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brutting, Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells, *Journal of Applied Physics*, 111, 054509, 2012.
- 1-87.** J. Nelson, J. Kirkpatrick, and Ravirajan, Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 69, 035337, 2004.
- 1-88.** B. Tremolet de Villers, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, Improving the Reproducibility of P3HT:PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 18978, 2009.
- 1-89.** Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, P. Levêque, T. Heiser, and Y.-A. Chapuis, Annealing treatment for restoring and controlling the interface morphology of organic photovoltaic cells with interfacial sputtered ZnO films on P3HT:PCBM active layer, *J. of Mater. Chem.*, 22, 1606-1612, 2012.

Chapitre 5

**Procédés de lithographie douce appliqués
aux couches interfaciales de ZnO déposées
par pulvérisation cathodique pour la
fabrication de cellules photovoltaïques
organiques compatibles « roll-to-roll »**

1. Introduction

1.1. Contexte

Comme nous l'avons introduit dans le Chapitre 1, le domaine de l'électronique organique intéresse particulièrement les industriels pour sa capacité à développer des dispositifs à une très grande échelle de production, flexibles, légers, robustes et peu coûteux. En effet, cette nouvelle technologie offre par exemple la possibilité d'imprimer ces cellules photovoltaïques en continu et à des débits très importants à partir de larges rotatives, au lieu d'utiliser des bains de traitement pour wafers de tailles petites à moyennes [5-1]. Ces techniques communément appelées procédés « roll-to-roll » sont en train de révolutionner la fabrication électronique à grande échelle [5-2]. De nombreuses applications existent déjà à partir de moyens de production de ce type [5-3] : afficheurs par panneaux plats et flexibles, dispositifs solides d'éclairage, panneaux photovoltaïques pour toiture mais également dispositifs embarqués ou portables tels que les batteries flexibles pour alimentation de petites électroniques portables, les antennes pour balises RFID, les capteurs inertiels à partir de systèmes micro-électromécaniques microelectromechanical systems (MEMS) pour applications dans l'automobile et électronique grand public.

En réponse à cette demande industrielle, les nouveaux matériaux de types polymères conducteurs ou organiques (ex : moléculaires) ont reçu ces dernières années un intérêt considérable dû à leur flexibilité intrinsèque, leurs potentiels photonique et électronique, leur faible coût et poids et la possibilité de les élaborer à partir de procédés à basses températures [5-4]. Cependant, nous rappelons que pour l'impression de motifs de tels matériaux, nous sommes contraints de développer des procédés de lithographie non conventionnels. En effet, bien que les techniques de lithographies optique ou électronique et de gravure par voies humide ou/et sèche, disponibles dans l'industrie courante de la microélectronique, soient les moyens les plus communs pour l'élaboration de motifs micro- et nanométriques, ces procédés sont généralement inapplicables aux matériaux organiques qui restent très sensibles aux ultra-violets de la lumière et à tous traitements chimiques ou physiques [5-5].

Pour ces raisons, l'électronique organique propose de nouveaux concepts de fabrication, tels ceux que nous les avons abordés dans le Chapitre 1. Cependant, ces méthodes ne s'adaptent pas/ou mal généralement aux procédés de type roll-to-roll [5-6], [5-7]. En effet, malgré d'indéniable progrès dans les techniques d'impression comme la flexographie, la sérigraphie et même dans les systèmes à jets d'encre, qui sont compatibles avec les procédés roll-to-roll, il reste encore beaucoup à faire pour satisfaire l'attente des industriels en termes de débit et de résolution d'impression. Tout récemment, la société allemande *Heliatek* a lancé sa première ligne de production de panneaux photovoltaïques organiques en utilisant des équipements de dépôts « sous vide » compatibles avec les procédés de type roll-to-roll [5-8]. Ils ont ainsi réussi à déposer et polymériser sous vide des oligomères ou petites molécules, ce qui a permis un contrôle précis de l'épaisseur des dépôts. Ainsi, plusieurs couches ont pu être superposées tout en assurant une uniformité des films produits. Bien que ce procédé soit plus onéreux que l'utilisation d'une technique d'impression classique, il a permis de fabriquer des panneaux en continu (en roll-to-roll) sur des films de polyester (ici, les impressions s'effectuent sur des panneaux de verre), ce qui ouvre de nouvelles perspectives de développement dans ce secteur.

1.2. La lithographie douce

1.2.1. Méthodes et défis

Ces derniers résultats montrent à quel point la recherche dans ces domaines d'applications reste vive et ouverte sur plusieurs orientations technologiques. Parmi ces solutions, la technique

de **lithographie douce** (ou soft lithography) pourrait bien être celle qui s'adaptera le mieux aux futurs besoins industriels [5-9]. La lithographie douce recouvre diverses techniques peu onéreuses de lithographie utilisées en laboratoire pour obtenir des motifs sur des films minces à base de métaux, céramiques ou polymères. Ces techniques ont pour points communs l'utilisation d'un matériau élastomère (le plus souvent PDMS, polydiméthylsiloxane) pour transférer des motifs de tout ordre. L'élastomère est utilisé soit comme moule, soit comme tampon encreur. Les domaines d'application ayant adoptée la lithographie douce sont nombreux : l'électronique silicium, la photonique, le magnétisme, la biologie et plus récemment l'électronique organique [5-10].

La figure 5-1 présente une comparaison des différentes techniques d'impression compatibles ou non avec les procédés roll-to-roll en fonction du débit de production (throughput en m^2/s) et de la résolution des motifs imprimés (résolution en μm) [5-11].

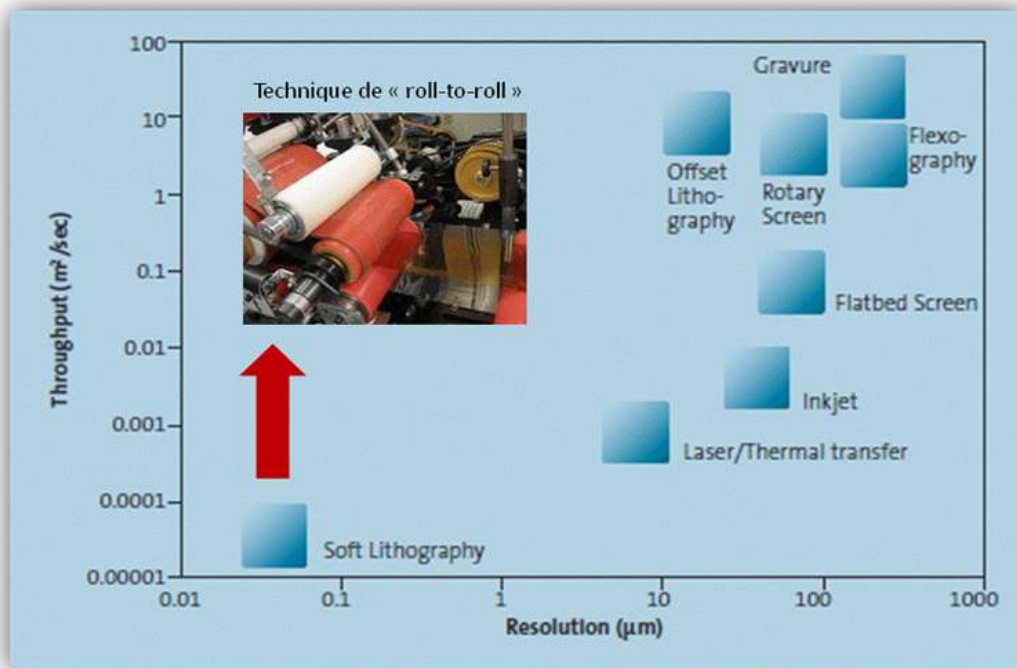


Fig. 5-1. Comparaison des différentes techniques d'impression compatibles ou non avec les procédés roll-to-roll selon le débit de production (throughput) en m^2/s et la résolution des motifs imprimés (résolution en μm) [5-11].

On peut ainsi voir que la lithographie douce (soft-lithography) est de loin la meilleure technique d'impression par rapport aux autres en termes de résolutions d'impression, lesquelles peuvent être inférieures à la centaine de nanomètres. Par contre, cette approche ne permet pas encore des débits rapides et compatibles avec l'exigence industrielle. Cependant, en rendant les techniques de lithographie douce plus compatibles avec les procédés roll-to-roll, de très nets progrès sont attendus dans la vitesse de production de ces techniques.

1.2.2. Principes et défauts

Pour réussir à conjuguer les principes de lithographie douce et des procédés roll-to-roll, l'approche classique d'impression par micro-contact doit être modifiée. L'une des principales contraintes de débit de la méthode de lithographie douce est l'emploi de tampon souple à base d'élastomère pour la réalisation des impressions de motifs micro- et nanométrique. En effet, les divers mécanismes de déformation du tampon de PDMS employé lors du transfert d'un motif peuvent entraîner des défauts d'impression irréversibles au moment du contact tampon/substrat

d'impression [5-12]. La figure 5-2 présente les principes et défauts inhérents à cette approche d'impression. Les principes d'impression par micro-contact sont tout d'abord illustrés sur la figure 5-2a. Sur cette illustration, le tampon est supposé parfait et le transfert de motifs se produit sans défauts. Dans le cas contraire de la figure 5-2b, on observe qu'un défaut de fabrication sur le tampon peut avoir des conséquences sur les motifs répliqués sur le substrat. Ces défauts limitent considérablement les performances de résolution mais également les possibilités de débits des motifs imprimés. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'on utilise des matériaux organiques, comme dans le domaine du photovoltaïque organique qui nous concerne.

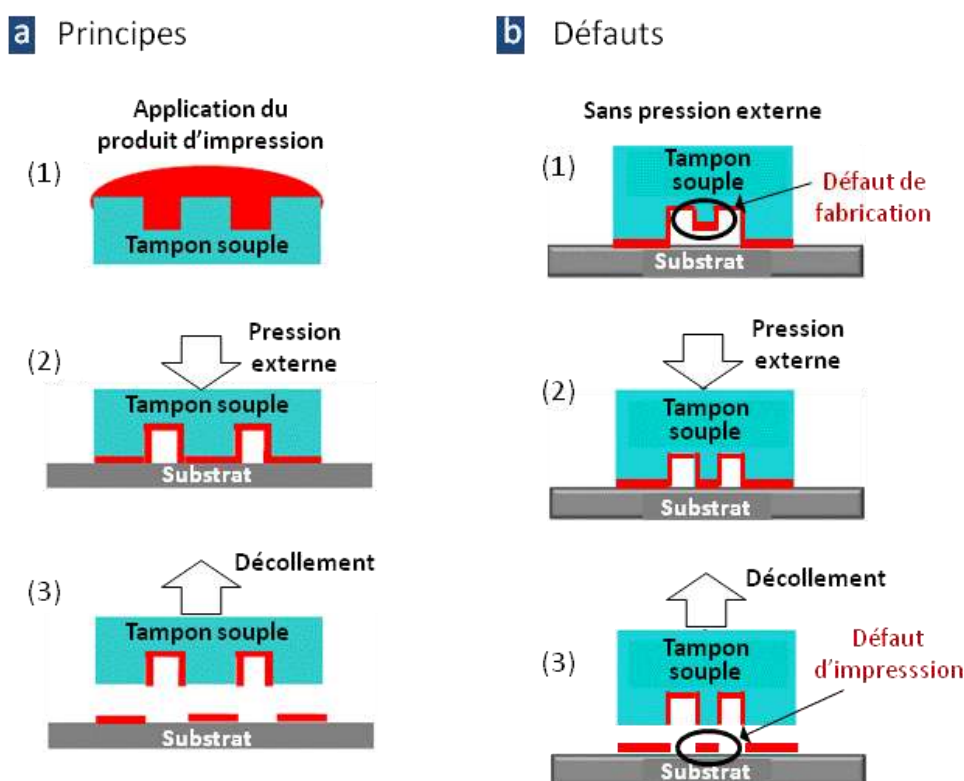


Fig. 5-2. Illustration de la technique de lithographie douce dans le cas d'une impression par micro-contact. (a) principes du procédé : 1- application du produit d'impression sur un tampon souple, 2- mise en contact et pression du tampon - côté produit d'impression - sur la surface d'un substrat récepteur, 3- décollage du tampon du substrat. (b) cas d'un défaut d'impression : même principes que ceux du cas idéal mais avec un défaut de fabrication sur la face tampon en contact avec le substrat.

Récemment, une méthode originale appelée « lithographie par détachement » (detachment lithography), élaborée dans le groupe de *M. A. Shannon* (University of Illinois), permet de contourner les problèmes d'impression par micro-contact en élaborant un moule rigide avec des motifs/cavités (en silicium) sur lequel est pressé un tampon déformable [5-13]. Elle est utilisée dans le cas de résines photosensibles d'épaisseur avoisinant les 10 μm . Cette technique se prête favorablement à l'impression de motifs à base de matériaux organiques. En effet, la réalisation de ces motifs n'est que la résultante de l'adhésion entre les interfaces du film des motifs et les substrats utilisés dans ce procédé. Ceci permet de manipuler sans pression le polymère photosensible et sans traitement spécifique qui pourrait modifier la fonctionnalité du matériau.

Il nous a paru judicieux de tester cette technique avec les matériaux de couches organiques que nous employons dans notre étude et plus précisément sur le P3HT:PCBM comme matériau des couches actives de nos cellules photovoltaïques.

1.3. Objectifs

A ce stade de nos recherches sur les couches interfaciales à base de ZnO, il nous a semblé essentiel de valider si notre approche de dépôt par pulvérisation était également compatible avec les procédés roll-to-roll d'impression par lithographie douce envisagés dans l'élaboration de nos cellules photovoltaïques. Cet objectif étant très ambitieux, nous nous sommes limités à une étude des seules cellules inverses flexibles développées préalablement et de l'impression des films organiques de P3HT:PCBM utilisées comme couches actives de nos dispositifs. La technique de lithographie par détachement que nous avons introduite précédemment sera employée comme procédé de lithographie douce, aussi compatible roll-to-roll.

Une première étude sera initiée à partir de cellules conventionnelles n'employant pas de couches interfaciales cathodiques (pas de couches de ZnO) pour valider la plateforme de développement sur laquelle nous travaillerons par la suite. L'approche expérimentale de la méthode de lithographie par détachement abordée ici sera détaillée et les résultats physiques présentées dans une première section avant d'appliquer cette technique dans la fabrication de nos cellules.

2. Approche expérimentale

2.1. Méthode de lithographie par détachement (detachment lithography)

Les principes de lithographie par détachement tels qu'ils ont été définis par J. Yeom et M. A. Shannon pour l'impression de motifs à base de matériaux organiques sont illustrés étape par étape dans la figure 5-3 ci-dessous [5-13]. La description de chacune des étapes de la méthode d'impression est détaillée ci-dessous :

- (1) premièrement, une couche mince à base de matériau organique est déposée sur le côté lisse et plat d'un tampon élastomérique (généralement élaboré à partir de PDMS). En parallèle, un moule rigide est fabriqué par gravure pour définir des cavités correspondant aux motifs organiques désirés ;
- (2) dans la seconde étape, le côté de la couche organique du tampon est mis en contact sans pression avec la face gravée du moule - les interactions de Van der Waals prennent alors effet entre la matière organique et le substrat rigide, lesquelles seront amplifiées par un procédé de recuit thermique - aucune pression supplémentaire n'est requise pour assurer le contact entre les matériaux ;
- (3-4) suivent les troisième et quatrième étapes où après recuit, le bloc tampon-moule se refroidit ce qui provoque, par un différentiel des interactions de Van der Waals, un détachement de la matière organique du tampon - puis, en appliquant un rapide délaminage du tampon, on obtient le maintien, par fracture de la matière, des motifs organiques désirés sur le tampon, alors que les parties non désirées restent attachées à la surface du moule rigide ;
Il apparaît que durant le procédé de détachement l'interaction des énergies de surface entre le matériau organique et les substrats du tampon et du moule sont cruciales au procédé de détachement et à la qualité des motifs produits ;
- (5-6) les deux dernières étapes (cinquième et sixième étapes) concernent le transfert des motifs organiques en appliquant sans pression le tampon élastomérique sur le substrat récepteur – puis, un traitement thermique est opéré sur le bloc formé par le tampon et le substrat d'impression des motifs organiques, lequel est suivi par un lent mouvement de délamination pour reproduire les effets d'attachement/détachement produits dans

l'étape (3) précédente - un fois le tampon retiré, les motifs organiques désirés restent sur le substrat récepteur – ces deux dernières étapes se rapprochent d'une méthode d'impression par micro-contact classique sans appliquer de pression.

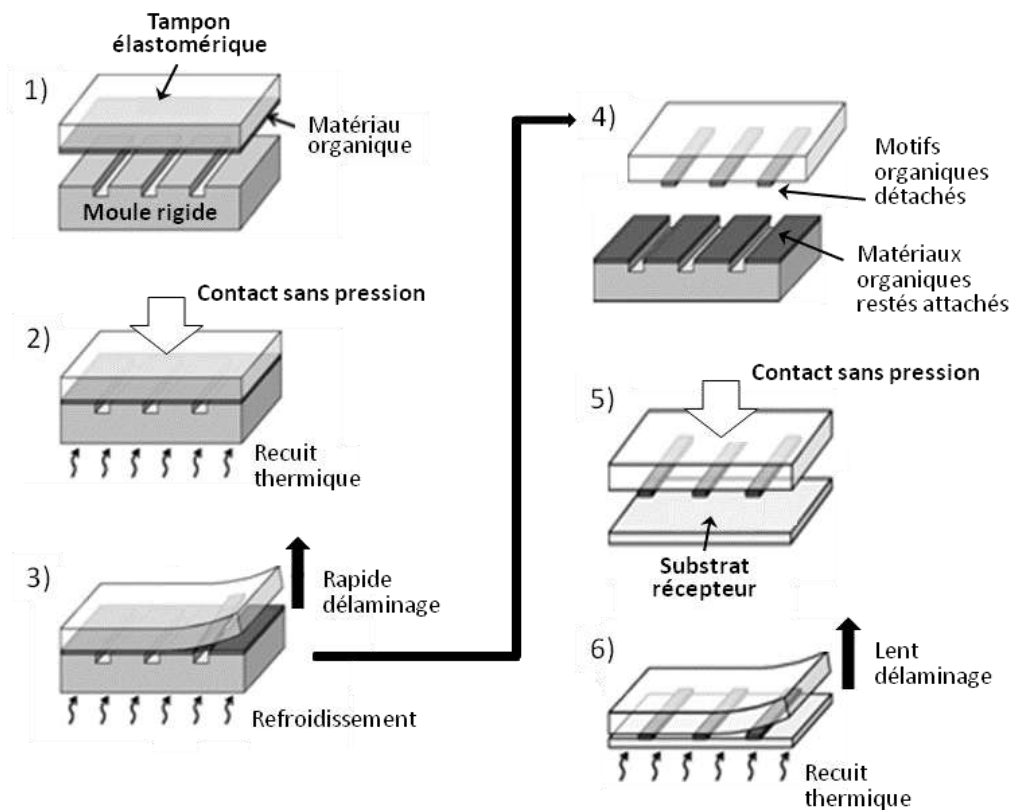


Fig. 5-3. Principes de lithographie par détachement pour l'impression de motifs à base de matériaux organiques.

Dans cette technique de lithographie douce, on notera que les points les plus délicats à traiter sont : (i) le traitement de la différence d'adhésion des interfaces film organique/tampon et moule/film organique ; (ii) le contrôle de la fracture mécanique des motifs lors du détachement.

Voyons à présent comment conjuguer cette technique avec notre problématique d'impression de motifs de P3HT:PCBM dans le cadre de l'élaboration des cellules photovoltaïques organiques.

2.2. Expérimentation

Nous aborderons dans notre étude la fabrication des deux structures de cellules photovoltaïques organiques connues : conventionnelle et inverse. La figure 5-4 présente l'empilement des deux types de cellules fabriqués à partir des principes de lithographie par détachement pour l'impression des motifs de la couche photoactive P3HT:PCBM.

2.2.1. Fabrication du moule rigide en silicium

Un moule rigide a été élaboré à partir d'un wafer de silicium (Si), poli sur les deux faces, de plan cristallin (100) et d'épaisseur 300 μm . Les cavités correspondant aux motifs d'impression désirés ont été fabriquées en utilisant un équipement de gravure par voie sèche de type gravure ionique réactive profonde (DRIE - Deep Reactive Ion Etching). Pour former les masques de

gravure, une étape de lithographie optique classique a été réalisée pour la formation de motifs masquant en aluminium (Al). La profondeur des cavités ainsi formées est de 120 μm . Avant chaque utilisation le moule est nettoyé par voie humide : un bain d'acétone et un autre d'éthanol, puis finalement rincé à l'eau courante déionisée, puis par voie sèche en appliquant un traitement par UV ozone (5 min).

Il semblerait qu'un traitement de la surface du moule soit nécessaire dans notre expérimentation et ceci en contradiction avec les principes énoncés de lithographie par détachement. En réalité, il ne s'agit que de séquences de nettoyage appliquées pour permettre la réutilisation du dispositif. En effet, nous avons remarqué qu'après plusieurs usages, la fonctionnalité de la surface du moule se dégradait et qu'une phase de nettoyage de ce type pouvait facilement lui rendre ses fonctions d'origine, ce qui est compatible avec les procédés « roll-to-roll ».

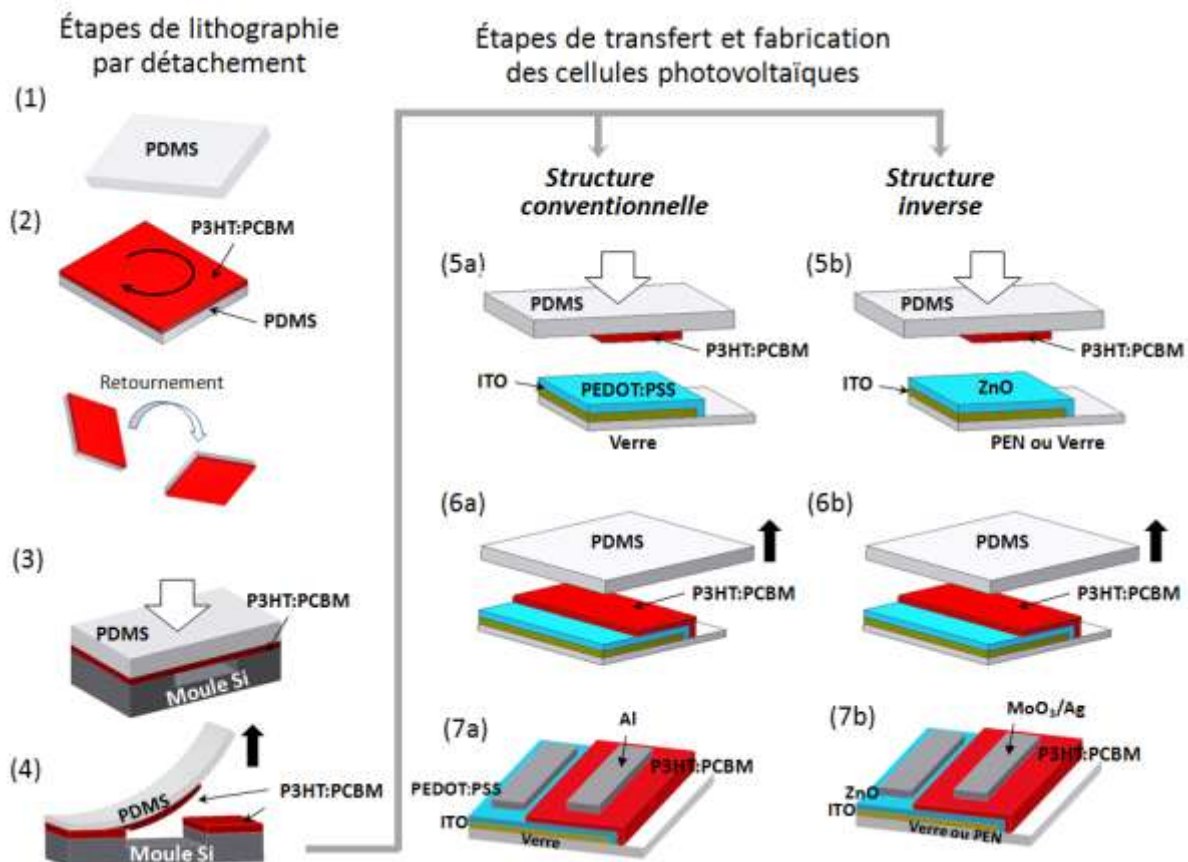


Fig. 5-4. Étapes de fabrication des cellules photovoltaïques organiques à structures conventionnelle et inverse en utilisant une technique de lithographie par détachement.

2.2.2. Dépôt de la couche P3HT:PCBM sur le tampon élastomère

Un tampon élastomère a été fabriqué à partir de PDMS (polydiméthylsiloxane). Le PDMS est un polymère que l'on retrouve à titre d'exemple dans les graisses siliconées sous forme visqueuse [5-14]. Il est alors transformé en élastomère en lui ajoutant un agent pontant (réticulant) et en le portant au dessus de sa température de polymérisation ($\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$). Son utilisation et sa préparation sont aujourd'hui largement maîtrisées pour des applications multiples [5-15]. Dans notre étude, nous avons choisi la solution Sylgard 184 (par Dow Corning Co.). Le ratio entre le précurseur PDMS et l'agent pontant a été porté à 10:1 (mesuré au poids). La mixture a ensuite été dégazée sous vide, puis versée dans un récipient à fond plat réalisé par un wafer de silicium poli.

Finalement, le PDMS, ainsi préparé, a été réchauffé à 100 °C pendant 1 heure en utilisant un four sous vide. Ces séquences de fabrication correspondent à l'étape (1) illustrée dans la figure 5-4.

Dans l'étape (2) du flot de fabrication, décrit sur la figure 5-4, une fois le tampon de PDMS fabriqué, ce dernier est nettoyé par voie humide dans un bain d'acétone et un autre d'éthanol, puis finalement rincé à l'eau courante déionisée. Pour finir, après séchage du tampon, on applique un nettoyage par UV ozone (5 min). Un mélange P3HT:PCBM est ensuite déposé par spin-coating sur la surface lisse du tampon de PDMS. Le dichlorobenzène est utilisé à portion égale en poids (1:1) avec le P3HT (98,5% régiorégulier de Sigma Aldrich) pour être dilué et former avec le PCBM (PC₆₁BM) (Solenne Co. BV) la solution de P3HT:PCBM. A noter que la concentration du PCBM en mg/ml permet de jouer sur l'épaisseur de la couche finale de P3HT:PCBM.

Conformément aux principes de la méthode de lithographie par détachement, aucun traitement spécifique (hors nettoyage à base de solvant acétone/éthanol) n'a été appliqué, ni avant le dépôt du P3HT:PCBM sur le tampon de PDMS, ni après sur la couche formée. On rappelle que généralement, dans les procédés de lithographie douce tels que les techniques d'impression par micro-contact, le tampon de PDMS et/ou le film à transférer sont au préalable traités par plasma oxygène ou voie chimique pour jouer sur les énergies de surface et aider au différentiel d'adhésion aux interfaces des matériaux mis en jeu.

On signalera tout de même que le dépôt d'un matériau organique à forte énergie de surface sur une surface de PDMS peut poser problème. En effet, dans le cas du PEDOT:PSS, la solution organique adhère peu à la surface du PDMS dont les propriétés hydrophobiques empêchent l'étalement spontané de la couche de PEDOT:PSS. Un traitement spécifiquement de la surface du PDMS est ainsi souvent opéré pour rendre cette dernière plus hydrophile et aider à l'adhésion du PEDOT:PSS. Le matériau P3HT:PCBM ayant une énergie de surface beaucoup moins importante que le PEDOT:PSS, nous n'observons pas de problème d'adhésion de cette solution sur la surface du tampon de PDMS. Par conséquent, aucun traitement chimique ou physique n'est nécessaire pour la réalisation de cette étape.

3. Validation du procédé à partir d'une structure conventionnelle

3.1. Fabrication

3.1.1. Approche

Les conditions de fabrication des cellules conventionnelles, élaborées dans cette partie, se basent sur les paramètres établis lors de l'étude de ces structures dans le Chapitre 3. Nous rappelons que nous n'emploierons pas ici de couches interfaciales cathodiques et par conséquent nous ne déposerons pas de ZnO, le but n'étant pas ici d'étudier le dispositif lui-même mais de valider la plateforme de lithographie douce que nous développerons pour les cellules inverses flexibles dans la section suivante.

Les étapes d'impression du motif de P3HT:PCBM de la couche active par la technique de détachement et la fabrication complète des cellules conventionnelles sont reprises dans la figure 5-4. Ainsi, après l'étape (2) illustrée dans la figure, on met la couche de P3HT:PCBM, déposée sur le tampon de PDMS, en contact avec le moule de silicium (Si), au dessus de la cavité correspondant au motif désiré, comme le montre l'étape (3) de la figure 5-4. Ce contact est réalisé sans pression, conformément aux principes de lithographie par détachement. Puis, nous plaçons le dispositif sur une plaque chauffante réglée à 100°C pour une durée de 2 min. Le motif de P3HT:PCBM est obtenu en opérant une rapide délamination du PDMS et de la couche organique en contact avec la surface du moule de silicium (Si), comme le montre l'étape (4) de la figure 5-4.

A noter que plusieurs essais préliminaires nous ont conduit à choisir une concentration du PCBM (PC₆₁BM) dans la solution P3HT:PCBM plus élevée (60 mg/ml au lieu de 40 mg/ml) que celle

appliquée lors de cette étude précédente. En effet, en augmentant ce dosage de P3HT et PCBM, nous épaississons la couche de P3HT:PCBM, ce qui facilitera notre procédé de détachement et de transfert. En jouant également sur la vitesse de spin-coating lors du dépôt de la solution de P3HT:PCBM, nous obtiendrons une épaisseur différente du film ainsi formé. Cette différence se révélera importante dans la fonctionnalisation des cellules conventionnelles. Nous étudierons par conséquent trois conditions de dépôt :

- deux cas avec un dépôt par impression utilisant la technique de lithographie par détachement pour deux épaisseurs différentes, selon la vitesse de dépôt de la solution organique sur le tampon de PDMS : 2000 tr/mn et 3000 tr/mn.
- un cas de référence avec un dépôt classique par spin-coating direct à 2000 tr/mn.

Le tampon de PDMS où est imprimé le motif de P3HT:PCBM désiré est ensuite aligné, puis mis en contact sans pression sur un empilement verre/ITO/PEDOT:PSS. Ceci correspond à l'étape (5a) de la figure 5-4. L'empilement ainsi constitué est alors placé sur une plaque chauffante réglée à 100 °C pour une durée de 4 min. En opérant une lente délamination du tampon de PDMS, on obtient le transfert du motif de P3HT:PCBM, comme le montre l'étape (6a) de la figure 5-4. Une électrode supérieure d'Al est finalement déposée par évaporation thermique pour compléter la cellule conventionnelle, telle qu'elle est illustrée dans l'étape (7a) de la figure 5-4.

Les moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques réalisées ainsi que l'ensemble des couches les constituants sont identiques à ceux abordées dans les études précédentes et documentées dans les Chapitres 3 et 4.

3.1.2. Résultats

Les résultats de fabrication de la première phase de lithographie par détachement sont présentés sur les images de la figure 5-5.

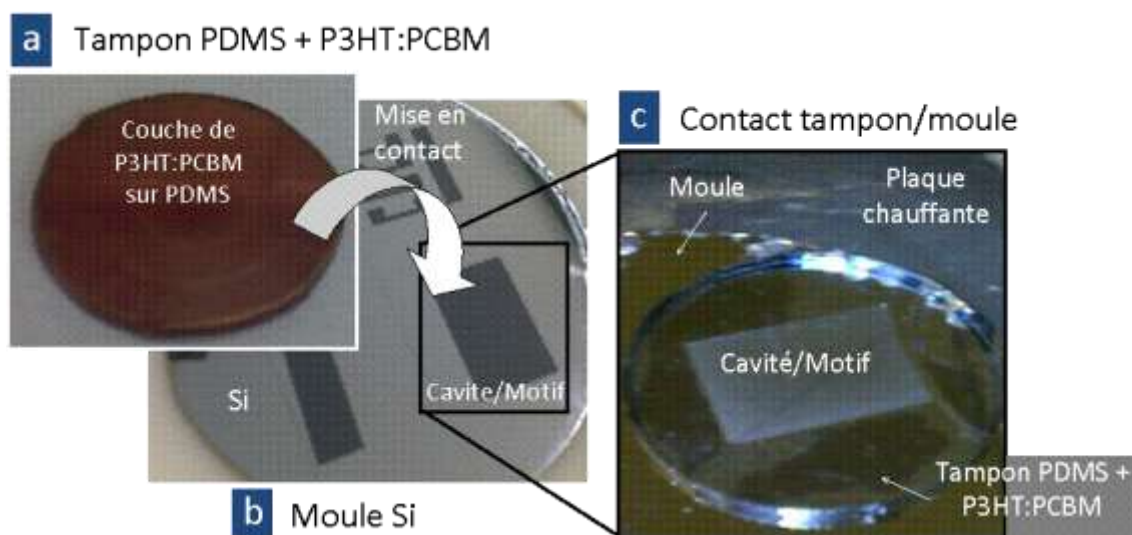


Fig. 5-5. Résultats de fabrication de la première phase de lithographie par détachement: (a) image du dépôt de la solution de P3HT:PCBM sur le tampon de PDMS; (b) image du moule de silicium représentant les cavités adaptées aux motifs visés; (c) mise en contact du tampon et de la couche de P3HT:PCBM sur le moule de silicium, alignée sur la cavité correspondante au motif organique désiré.

Ainsi, le tampon de PDMS sur lequel a été déposé par spin-coating la solution organique de P3HT:PCBM est montré sur l'image de la figure 5-5a. On distingue également sur la figure 5-5b,

l'image du moule de silicium (Si) et les différentes cavités, gravées sur un wafer 3 pouces, répliquant les motifs des couches constituant les cellules photovoltaïques organiques de notre étude. Le tampon de PDMS imprégné de la solution de P3HT:PCBM est mis en contact sans pression au niveau de la cavité correspondant au motif de la couche photoactive de la cellule photovoltaïque organique, comme le montre la figure 5-5c. L'ensemble est posé sur une plaque chauffante pour appliquer le traitement thermique et procéder au détachement du motif de P3HT:PCBM du moule de silicium (Si). On observera les poches d'air qui se créent entre le tampon et le moule sous la pression provoquée par la diffusion thermique.

Les résultats de détachement et de transfert du motif de P3HT:PCBM, ainsi que ceux de la fabrication de la cellule photovoltaïque, sont rassemblés sur les images de la figure 5-6.

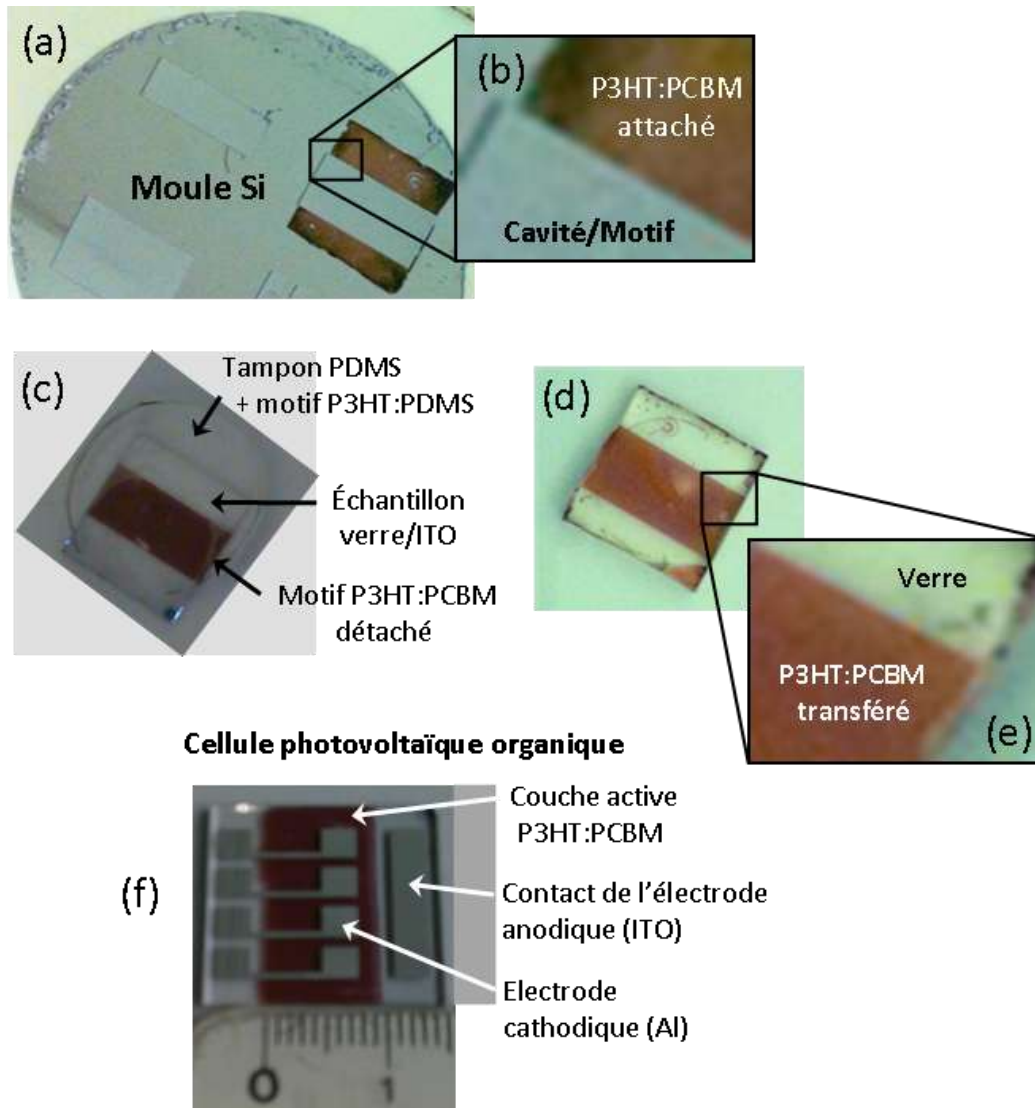


Fig. 5-6. Résultats de fabrication de la deuxième phase de lithographie par détachement : (a) reste de la couche de P3HT:PCBM sur la surface du moule de silicium après détachement; (b) agrandissement de la séparation surface/cavités de la couche de P3HT:PCBM restée attachée; (c) mise en contact et alignement du tampon de PDMS intégrant le motif de P3HT/PCBM sur l'échantillon de la cellule photovoltaïque; (d) résultats d'impression du motif de P3HT:PCBM sur l'échantillon de la cellules photovoltaïque; (e) agrandissement à la frontière entre le P3HT:PCBM et le verre de la cellule photovoltaïque; (f) cellule photovoltaïque finale après métallisation des électrodes supérieures.

Après le procédé de détachement du tampon, les images montrent très clairement les parties du film de P3HT:PCBM restant attachées à la surface du moule de Si (voir figure 5-6a). En agrandissant cette image (voir figure 5-6b), on observe qu'à la frontière entre la cavité et la surface du moule de Si, le motif restant présente une très bonne définition : pas de résidus au niveau de la cavité et une découpe très nette du film de P3HT:PCBM le long de la cavité. Le résultat sa mise en contact et de son alignement avec l'échantillon verre/ITO. Une fois traité thermiquement le motif de P3HT:PCBM est transféré (voir figure 5-6d) et montre de très bonnes résolutions d'impression (voir figure 5-6e). Ces résultats valident notre procédé de détachement dans les conditions évoquées précédemment et laisse présager de la fabrication. Finalement, la cellule photovoltaïque organique ainsi obtenue est donnée sur la figure 5-6f.

3.2. Analyse morphologique

Nous utiliserons une analyse topographique des surfaces par l'AFM pour évaluer les propriétés de surface du film de P3HT:PCBM imprimé sur le substrat verre/ITO/PEDOT:PSS par la technique de lithographie par détachement. Ces images AFM sont présentées sur la figure 5-7.

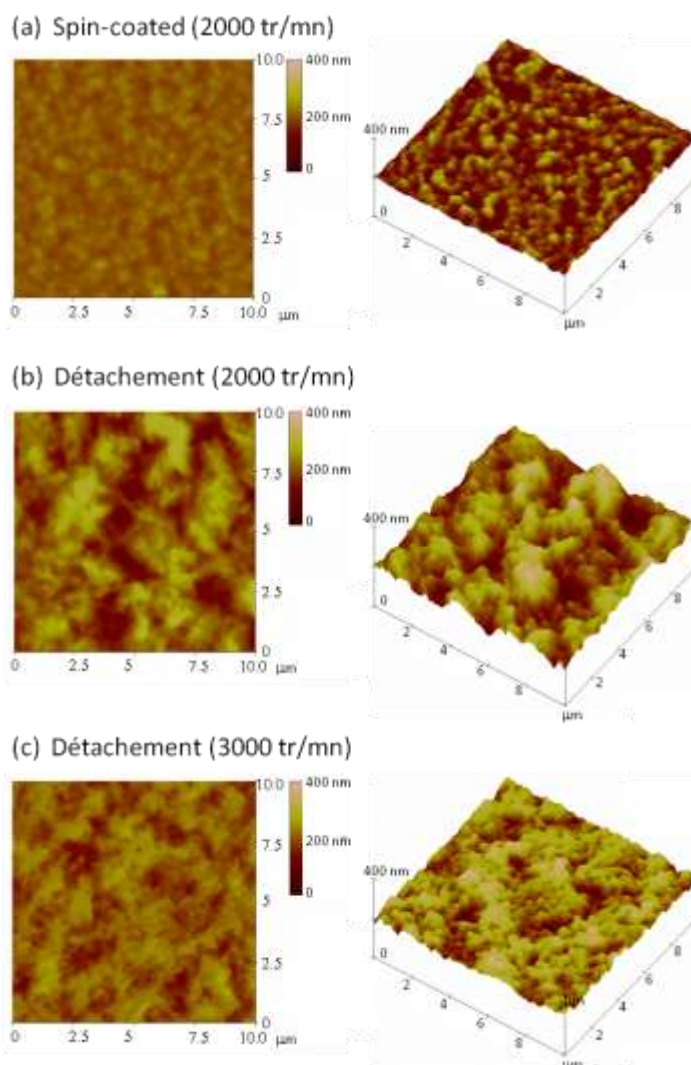


Fig. 5-7. Images AFM 2D (à gauche) et 3D (à droite) des couches de P3HT:PCBM dans trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : (a) dépôt de référence par spin-coating – 2000 tr/mn ; (b) et (c) dépôt par détachement – pré-dépôt à respectivement 2000 tr/mn et 3000 tr/mn.

Le résumé des valeurs d'épaisseur et de rugosité (exprimée par le RMS) est fourni dans le tableau 5-1.

Tab. 5-1. Résumé des valeurs d'épaisseur et de rugosité (mesurée par AFM en rms) des couches de P3HT:PCBM dans trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : dépôt de référence par spin-coating – 2000 tr/mn ; dépôt par détachement – pré-déposition à respectivement 2000 tr/mn et 3000 tr/mn.

Condition d'impression	Epaisseur (nm)	rms (nm)
Spin-coating (à 2000 tr/mn)	190	11.9
Détachement (avec pré-déposition par spin-coating à 2000 tr/mn)	270	38.8
Détachement (avec pré-déposition par spin-coating à 3000 tr/mn)	180	21.7

Pour la couche de P3HT:PCBM déposée par spin-coating (2000 tr/mn), la rugosité est donnée par un rms de 11.9 nm. On constate donc que les films de P3HT:PCBM imprimée par technique détachement sont plus rugueux. On relèvera que cette rugosité augmente avec l'épaisseur, si l'on s'en tient aux valeurs de rms relevées, soit : 21.7 et 38.8 nm, respectivement pour les cas d'impression par détachement avec un pré-dépôt à 3000 et 2000 tr/mn. De ce constat, on peut dire que la morphologie de surface des couches de P3HT:PCBM imprimées par détachement ne pose pas de problème, tant que le contact à l'interface avec le PEDOT:PSS n'est pas affecté d'autant que l'épaisseur du film est petite.

3.3. Analyse de la structure cristalline

Pour examiner les effets de la technique de lithographie par détachement sur la cristallisation du P3HT:PCBM, nous avons comparé les motifs obtenus par diffraction des rayons-X (DRX) des cellules verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al dans les trois cas précédents. Ces résultats sont présentés sur la figure 5-8.

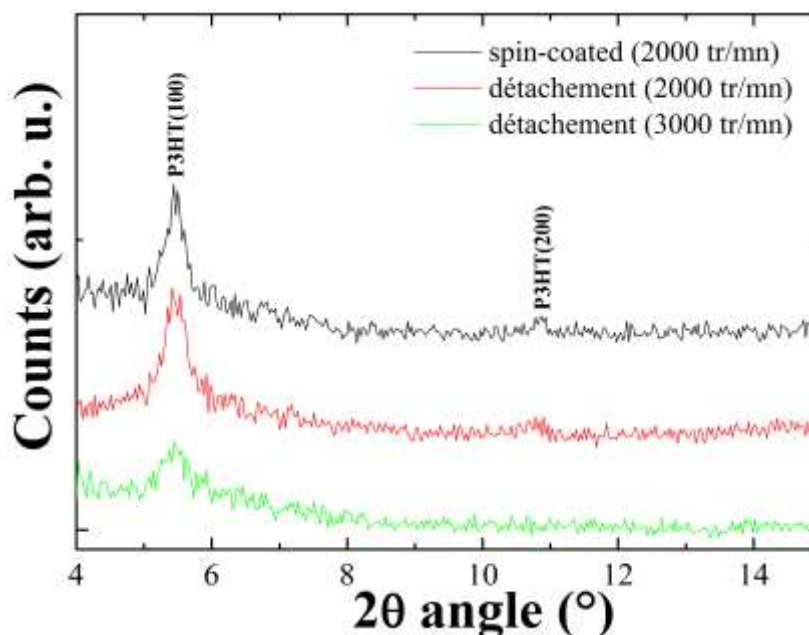


Fig. 5-8. Diffraction des rayons-X des couches de P3HT:PCBM dans trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : dépôt de référence par spin-coating (à 2000 tr/mn) ; dépôt par détachement (pré-déposition à 2000 tr/mn et 3000 tr/mn, respectivement).

Dans les trois cas de technique de dépôt, la cristallisation du mélange P3HT:PCBM est caractérisée par le pic de diffraction (100) de P3HT à $2\theta \approx 5.41^\circ$ qui correspond à l'espacement interchaînes de 16,32 Å associé à une chaîne alkyle interdigitée [4-14]. Ceci suggère une structure cristalline bien définie de la couche photoactive déposée. On observera tout de même une intensité plus grande et une forme plus prononcée du pic P3HT (100) dans le cas du P3HT:PCBM déposé par spin-coating et par technique de détachement pour une vitesse de pré-dépôt sur PDMS à 2000 tr/mn. En effet, le pic (100) de P3HT de la couche imprimée par détachement après dépôt à 3000 tr/mn est nettement moins saillant et défini que les deux autres. Cette tendance se confirme en mesurant le pic de diffraction (200) de P3HT à $2\theta \approx 10.71^\circ$ dans les trois cas de dépôt de la couche P3HT:PCBM.

Avec la qualité cristalline du P3HT obtenue, on peut envisager avec raison des bonnes performances photovoltaïques de nos cellules. Cependant, la moins bonne croissance cristalline du P3HT observée dans le dispositif fabriqué par détachement (à 3000 tr/mn de pré-dépôt par spin-coating) pourrait entraîner une détérioration de l'état ordonné du polymère dans le mélange de la couche photoactive. Nous savons que cet état du matériau peut avoir des conséquences sur la ségrégation verticale des éléments P3HT et PCBM aux interfaces des cellules (voir Chapitre 3).

3.4. Analyse optique

Suite aux analyses morphologique et cristalline de la couche P3HT:PCBM déposée par technique de détachement, les propriétés optiques sont à présent étudiées. Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés pour la structure conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al dans les trois cas de dépôt expérimentés. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 5-9.

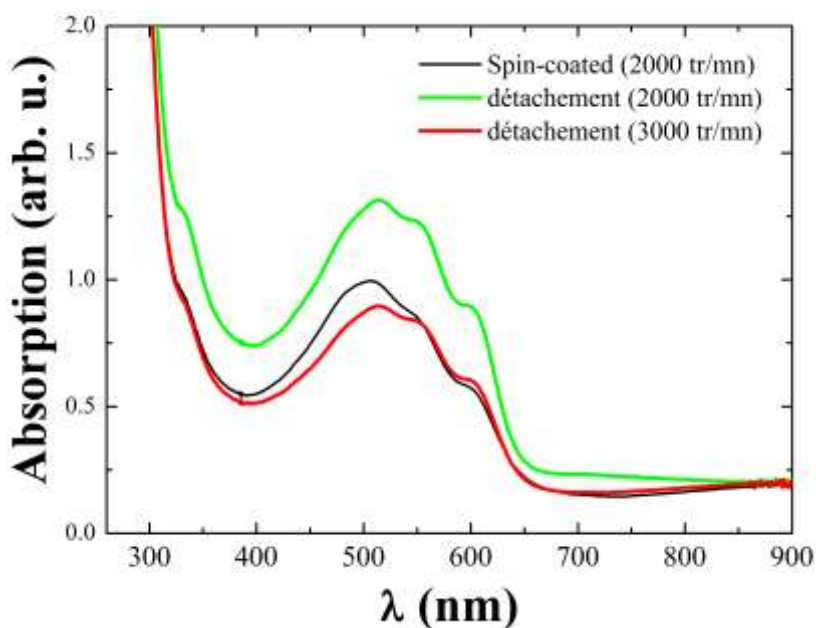


Fig. 5-9. Spectre d'absorption de la structure conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS /P3HT:PCBM/Al pour trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : dépôt de référence par spin-coating (à 2000 tr/mn) ; dépôt par détachement (pré-dépôt à respectivement 2000 tr/mn et 3000 tr/mn).

Tous les échantillons montrent trois pics caractéristiques d'absorption vibronique du P3HT semi-cristallin à 505, 550 et 600 nm [5-14]. Ces résultats sont en accord avec les données DRX. Une signature optique typique du PCBM est également observée dans l'échantillon de référence entre

320-400 nm. Ces mesures optiques indiquent la bonne qualité optique des couches de P3HT:PCBM. On trouve aussi une augmentation importante de l'absorption sur la gamme de longueur d'onde allant de 320 à 620 nm dans le cas du dispositif intégrant une couche de P3HT:PCBM obtenue par détachement (pré-dépôt par spin-coating à 2000 tr/mn sur tampon PDMS), laquelle provient de l'épaisseur qui est nettement plus élevée que les deux autres échantillons dont l'absorption reste similaire (voir tableau 5-1). Le meilleur résultat en terme de qualité optique peut être expliqué par l'importante de l'épaisseur du film de P3HT:PCBM obtenue dans ces conditions de dépôt.

3.5. Caractéristiques photovoltaïques J-V

La technique employée pour imprimer la couche P3HT:PCBM peut avoir un fort impact sur les propriétés photovoltaïques de nos cellules. Afin d'étudier ces effets sur les propriétés de transport électronique, nous avons effectué des mesures de la densité de courant-tension J-V sous obscurité et sous éclairage, comme le montre la figure 5-10.

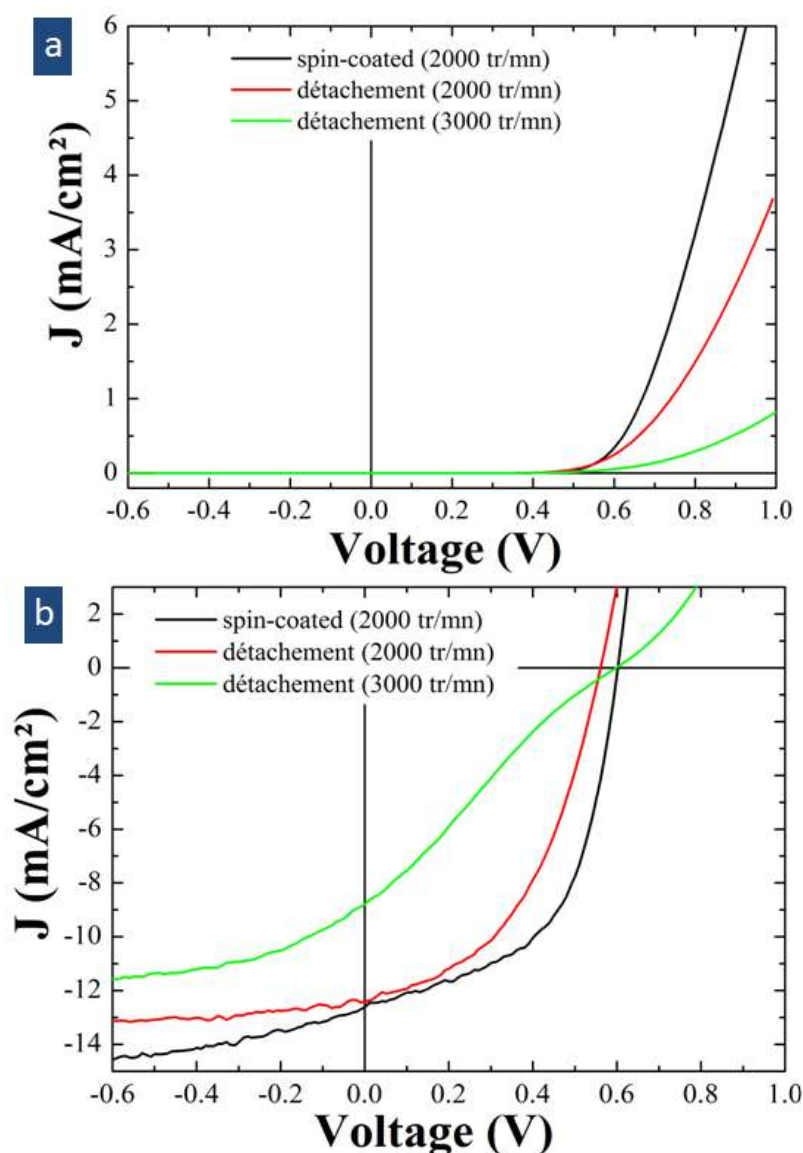


Fig. 5-10. Les caractéristiques J-V de la structure verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al dans les trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : dépôt de référence par spin-coating (à 2000 tr/mn) ; dépôt par détachement (pré-dépôt à respectivement 2000 tr/mn et 3000 tr/mn) : a) sous obscurité et b) sous illumination.

Les paramètres photovoltaïques de ces caractéristiques (V_{oc} , J_{sc} , FF et η) mais également la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_{sh}), extraits des caractéristiques J-V sont résumés dans le tableau 5-2.

Tab. 5-2. Résumé des paramètres des performances photovoltaïques de la cellule PVO conventionnelle verre/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al dans les trois cas d'impression sur substrat verre/ITO/PEDOT:PSS : dépôt de référence par spin-coating (à 2000 tr/mn); dépôt par détachement (pré-dépôt à respectivement 2000 tr/mn et 3000 tr/mn) : a) sous obscurité et b) sous illumination.

Conditions d'impression	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sh} ($\Omega.cm^2$)
Spin-coated (dépôt à 2000 tr/mn)	0.60	12.6	54	4.1	41	1.5 10 ⁶
Détachement (pré-dépôt par spin-coating à 2000 tr/mn)	0.56	12.4	46	3.2	79	5.6 10 ⁶
Détachement (pré-dépôt par spin-coating à 3000 tr/mn)	0.60	8.8	24	1.2	329	50.4 10 ³

Nous constatons un comportement des caractéristiques J-V très différent entre les cellules obtenues par détachement. En effet, si la cellule fabriquée par détachement (pré-dépôt par spin-coating à 2000 tr/mn) se rapproche de la forme de la cellule de référence (dépôt du P3HT:PCBM par spin-coating), celle où le pré-dépôt a été réalisé à 3000 tr/mn présente une contre-diode très marquée dans ses caractéristiques J-V. Ces résultats sont confirmés par les courbes J-V obtenues sous obscurité. Dans ces conditions, on voit nettement le décrochage de la résistance série (R_s), dans le cas du pré-dépôt à 2000 tr/mn, relevé en observant le quatrième quadrant de la caractéristique J-V (courant inverse, tension positive) indiquant un dysfonctionnement de la cellule. Alors que les cellules fabriquées par les techniques de spin-coating et de détachement (à 2000 tr/mn) montrent à l'inverse un bon fonctionnement.

On note que la cellule obtenue par détachement (à 3000 tr/mn) n'atteint pas complètement les performances de celles de la référence. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) reste plus faible pour 8.8 contre 12.4 mA/cm², pour V_{oc} on pourrait dire qu'on pratiquement la même valeur de V_{oc} de 0.6 V. Cependant, une valeur plus faible est observée pour le facteur de forme (FF), qui est dû au comportement de la courbe J-V à courant direct qui généralement liée à la résistance shunt R_{sh} de la cellule photovoltaïque (voir Chapitre 1). Finalement, le dispositif fabriqué par spin-coating de la couche P3HT:PCBM permet encore une meilleure efficacité énergétique de conversion ($\eta = 4.1\%$) par rapport à la cellule obtenue par détachement ($\eta = 3.2\%$ avec une vitesse de dépôt de la couche active à 2000 tr/mn).

3.6. Discussion et conclusion

Cette première étude nous a permis de valider notre méthode de lithographie douce en l'appliquant à la fabrication et la fonctionnalisation d'une cellule photovoltaïque organique à structure conventionnelle. Ce travail aurait pu être étendu à l'optimisation du dispositif en corrigeant ou en analysant des défauts de fonctionnement mis en évidence. Cependant, nous avons choisi de réserver ces développements à l'étude suivante.

Notre objectif reste de démontrer la compatibilité d'une technique de lithographie douce dans le cas de fabrication d'une structure inverse de cellule photovoltaïque organique intégrant une couche interfaciale de ZnO et préparée sur substrat flexible.

4. Structure inverse à couche interfaciale de ZnO sur substrat flexible

4.1. Fabrication

4.1.1. Approche

Dans cette étude, nous reprendrons les mêmes conditions de fabrication des cellules inverses à couches interfaciales de ZnO développées dans le Chapitre 4 de ce mémoire. Les meilleures performances photovoltaïques de nos dispositifs ayant été obtenues pour des températures de recuit à 160 et 200 °C pour respectivement des cellules fabriquées à partir de substrats flexible et rigide, nous reprendrons ces données dans nos développements expérimentaux. Par conséquent, nous élaborerons deux types de cellules inverses dans cette partie :

- **cellules inverses rigides** verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag avec et sans impression par la technique de lithographie par détachement (couche de ZnO recuite à 200 °C) ;
- **cellules inverses flexibles** PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag avec et sans impression par la technique de lithographie par détachement (couche de ZnO recuite à 160°C).

L'élaboration de la cellule PVO à structure inverse reprend les quatre premières étapes (1, 2, 3, 4) de lithographie par détachement de la figure 5-4. Le tampon de PDMS où est imprimé le motif de P3HT:PCBM désiré est ensuite aligné, puis mis en contact sans pression sur deux types d'empilement : verre/ITO/ZnO et PEN/ITO/ZnO, comme le montre l'étape (5b) de la figure 5-4. L'empilement ainsi constitué est alors placé sur une plaque chauffante réglée à 100°C pour une durée de 2 min. En opérant une lente délamination du tampon de PDMS, on obtient le transfert du motif de P3HT:PCBM, comme le montre l'étape (6b) de la figure 5-4. La cellule inverse est finalement achevée en déposant par évaporation thermique une couche interfaciale de MoO₃ (5 nm d'épaisseur) et une électrode d'Ag, ce que montre l'étape (7b) de la figure 5-4.

Les principales étapes de détachement élaborées lors des développements sur les cellules conventionnelles seront reprises à l'identique dans cette étude, ce qui implique les paramètres de recuit thermique pour les deux phases de détachement et d'impression : (i) phase de détachement Si/P3HT:PCBM avec un recuit à 100°C; (ii) phase d'impression P3HT:PCBM/ZnO avec un recuit à 100°C.

A noter que la solution de P3HT:PCBM a été déposée sur le tampon de PDMS par une technique de spin-coating utilisant les mêmes paramètres de dépôt que ceux de la cellule de références et ceci dans les deux cas de substrats (2000 tr/mn). Cette remarque peut avoir son importance sachant que la morphologie des couches n'est pas la même selon la nature du substrat. Plus particulièrement, l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM peut être modifiée en fonction de la technique d'impression utilisée (classique par spin-coating ou par la technique de lithographie par détachement).

Les moyens de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques réalisées ainsi que l'ensemble des couches les constituant, sont identiques à ceux abordés dans les études précédentes des Chapitres 3 et 4.

4.1.2. Résultats

Les principales phases de fabrication des cellules inverses appliquant une technique de lithographie par détachement sont présentées sur les images de la figure 5-11. Le substrat utilisé est de type rigide verre/ITO/ZnO. A noter que les mêmes résultats de fabrication seront obtenus avec un substrat flexible PEN/ITO/ZnO.

Sur l'image de la figure 5-11a, on retrouve les mêmes résultats de l'étape de détachement obtenus lors de l'élaboration des cellules conventionnelles. Le tampon de PDMS intégrant le motif

de P3HT:PCBM est ensuite reporté sur le substrat verre/ITO/ZnO que l'on reconnaît sur l'image de la figure 5-11b. L'assemblage de ces deux empilements (PDMS/P3HT:PCBM et verre/ITO/ZnO) est montré sur la figure 5-11c. Finalement, les résultats d'impression sont obtenus et présentés sur la figure 5-11d.

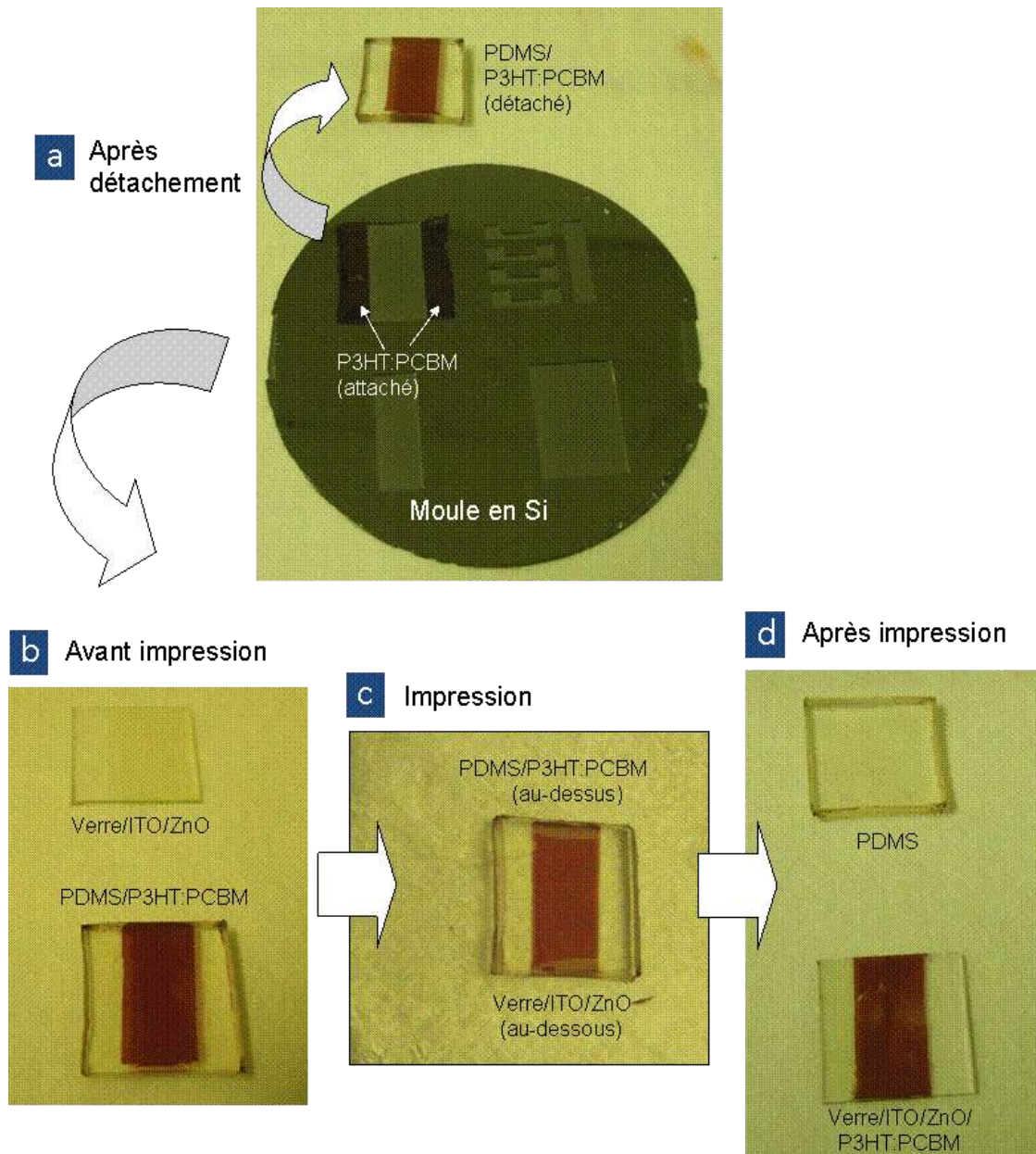


Fig. 5-11. Résultats de fabrication des cellules inverses appliquant une technique de lithographie par détachement pour l'impression du P3HT:PCBM sur un substrat verre/ITO/ZnO : (a) phase de détachement des motifs de P3HT:PCBM à partir d'un moule de Si et d'un tampon de PDMS; (b) échantillons verre/ITO/ZnO et PDMS/ P3HT:PCBM préparés avant la phase d'impression ; (c) mise en contact et alignement du tampon de PDMS intégrant le motif de P3HT/PCBM sur le substrat verre/ITO/ZnO; (d) résultats d'impression du motif de P3HT:PCBM sur l'échantillon le substrat verre/ITO/ZnO.

La qualité d'impression du motif de P3HT:PCBM sur le substrat à base de ZnO est équivalente à celle produite lors de l'élaboration des cellules conventionnelles avec la technique de lithographie par détachement. Cette comparaison s'explique par la similarité des énergies de surface entre le ZnO et le PEDOT:PSS (couche où se dépose le P3HT:PCBM dans le cas de cellules

conventionnelles). En effet, l'énergie de surface du ZnO étant nettement supérieure à celle du P3HT:PCBM et plus grande que celle du PDMS, l'adhésion entre le ZnO et le P3HT:PCBM l'emporte sur celle produite entre ce dernier et le PDMS. On remarquera également que les recuits thermiques (100°C) produits pour la phase d'impression du P3HT:PCBM sur le substrat verre/ITO/ZnO n'ont pas varié par rapport au cas du substrat verre/ITO/PEDOT:PSS des cellules conventionnelles. L'énergie thermique nécessaire au transfert d'adhésion du P3HT:PCBM entre le PDMS et le ZnO est la même que pour le PEDOT:PSS.

Ces résultats valident notre procédé de détachement dans les conditions évoquées précédemment et laissent présager de bons résultats de fabrication équivalents à ceux obtenus par méthode classique d'impression de P3HT:PCBM.

4.2. Analyse morphologique

La morphologie extérieure de la couche active de P3HT:PCBM a été préalablement étudiée au microscope électronique à balayage (MEB). La figure 5-12 montre quatre images MEB de cette configuration dans les deux cas de dépôt (détachement et spin-coating) et pour les deux types de substrat que nous étudions : flexible PEN/ITO/ZnO et rigide verre/ITO/ZnO. Un résumé des valeurs d'épaisseur est fourni dans le tableau 5-3.

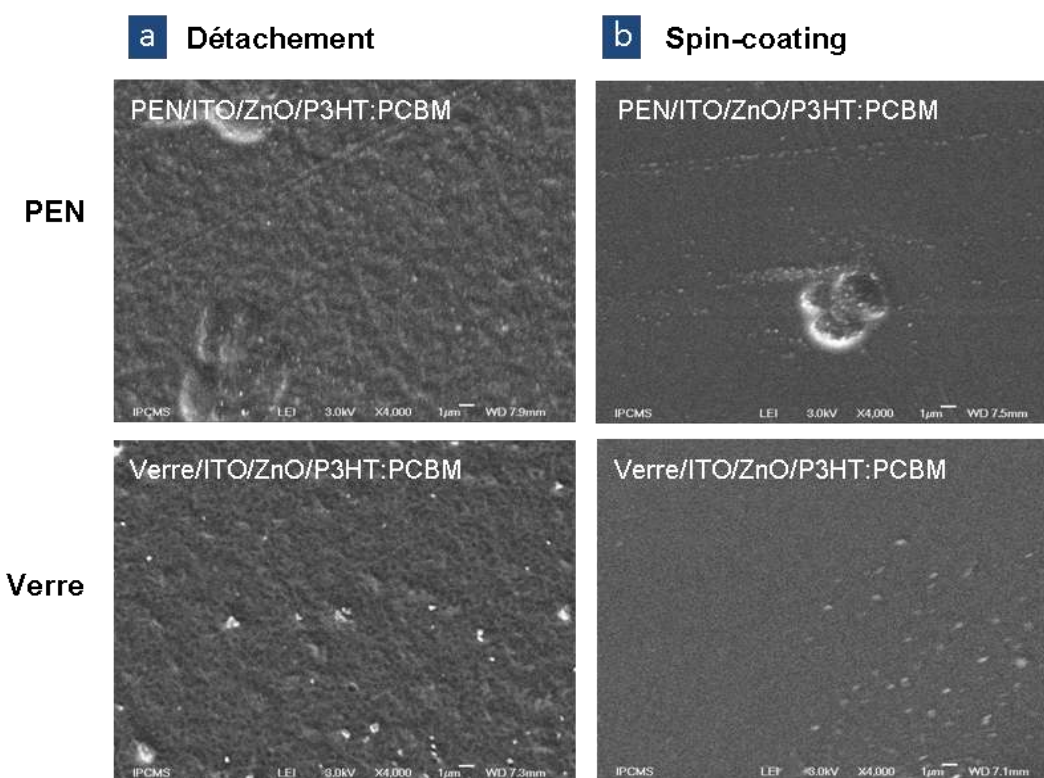


Fig. 5-12. Images de la microscopie électronique à balayage (MEB) des couches actives de P3HT:PCBM déposées sur des substrats flexible PEN/ITO/ZnO et rigide verre/ITO/ZnO à partir de deux techniques de dépôt : (a) technique de lithographie par détachement ; (b) technique classique par spin-coating.

On relève sur les images de la figure 5-12 que la couche active de P3HT:PCBM est continue et dense avec une texturation plus rugueuse pour les films déposés par technique de détachement (voir figure 5-12a) et plus lisses pour ceux obtenus par la méthode classique de spin-coating (voir figure 5-12b). Par contre, les propriétés des substrats (flexible ou rigide) ne jouent pas sur cette différence.

Tab. 5-3. Résumé des épaisseurs des couches actives de P3HT:PCBM déposées sur des substrats flexibles PEN/ITO/ZnO et rigides verre/ITO/ZnO à partir de deux techniques de dépôt : lithographie par détachement et classique par spin-coating.

Condition d'impression	Épaisseur (nm)
Spin-coated sur verre	202
Imprimé (Printed) sur verre	270
Spin-coated sur flexible	140
Imprimé (Printed) sur flexible	216

Pour la suite de nos investigations, il sera nécessaire de réaliser plusieurs caractéristiques par la diffraction des rayons X et la caractérisation optique de ces couches de P3HT:PCBM pour savoir si les différences relevées dans l'analyse morphologique a des conséquences sur les propriétés de ces films.

4.3. Analyse de la structure cristalline

La figure 5-13 représente les diffractogrammes DRX relevés des cellules inverses élaborées dans les deux cas de dépôt (détachement et spin-coating) et pour les deux types de substrat que nous étudions : flexible PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag et rigide PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag.

Sur la figure 5-13a, les mesures de DRX sont données pour les cellules préparées sur un substrat rigide. On notera que dans les deux techniques de dépôt (détachement et spin-coating), les couches d'ITO et de ZnO sont bien représentées par leurs pics de diffraction respectifs, comme nous l'avons précédemment étudié. De même, nous relevons que la cristallisation du P3HT est dominée par deux pics de diffraction (100) à $2\theta \approx 5.41^\circ$ et (200) à $2\theta \approx 10.71^\circ$ avec un pic légèrement mieux défini dans le cas du dépôt par spin-coating. Ces résultats comparatifs démontrent la bonne qualité cristalline du P3HT obtenue avec un dépôt par détachement, ce qui laisse présager une bonne capacité fonctionnelle de la couche active des futures cellules.

Ces résultats sont encore plus remarquables dans le cas des cellules préparées sur substrat flexible. En effet, sur les mesures de DRX relevées sur la figure 5-13b, on a trois pics de diffraction (100), (200) et (300) à respectivement à $2\theta \approx 5.41$, 10.79° et 15.72° et ceci dans les deux cas de dépôt. Ces résultats comparatifs démontrent une fois encore la bonne qualité cristalline du P3HT obtenue avec un dépôt par détachement. Avec les substrats flexibles, les réponses de DRX laissent mêmes présager de sa capacité à s'ordonner. Les mesures de DRX à une plus grande échelle conforment cette première analyse, comme le montre la figure 5-13c.

4.4. Analyse optique

La figure 5-14 compare les spectres d'absorption optique des cellules inverses réalisées à partir de substrats flexibles PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag et rigides verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag dans les deux cas de dépôt de la couche active de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating). Contrairement aux échantillons sur substrat en verre (voir la figure 5-14a), on n'a visiblement pas de signature optique typique du PCBM dans les échantillons élaborés sur des substrats flexibles (voir la figure 5-14b). On suppose que le PEN absorbe fortement le rayonnement ultraviolet dans la plage de 310 à 370 nm, avec une absorption s'étendant à environ 410 nm.

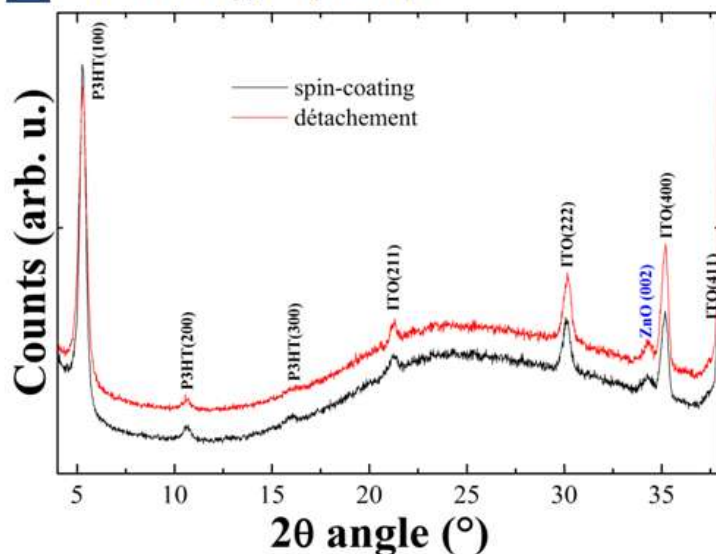
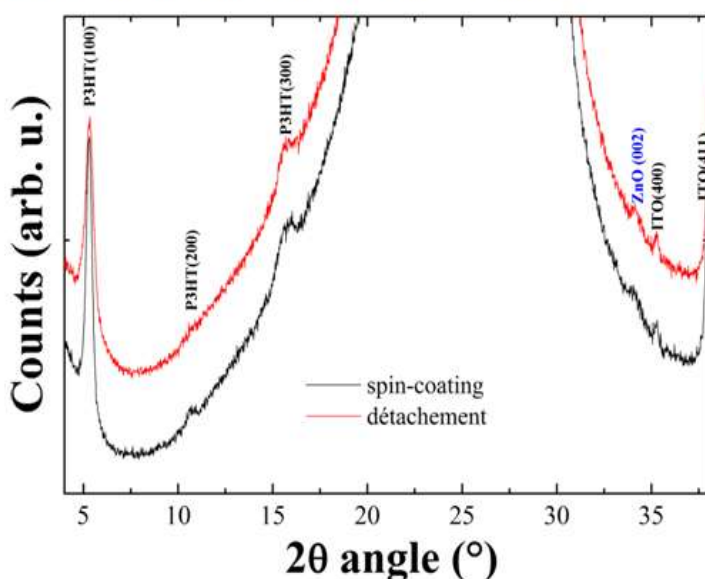
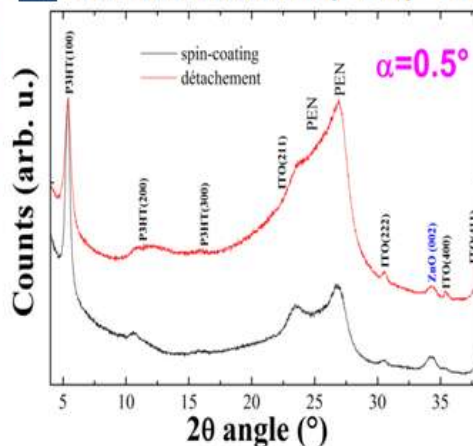
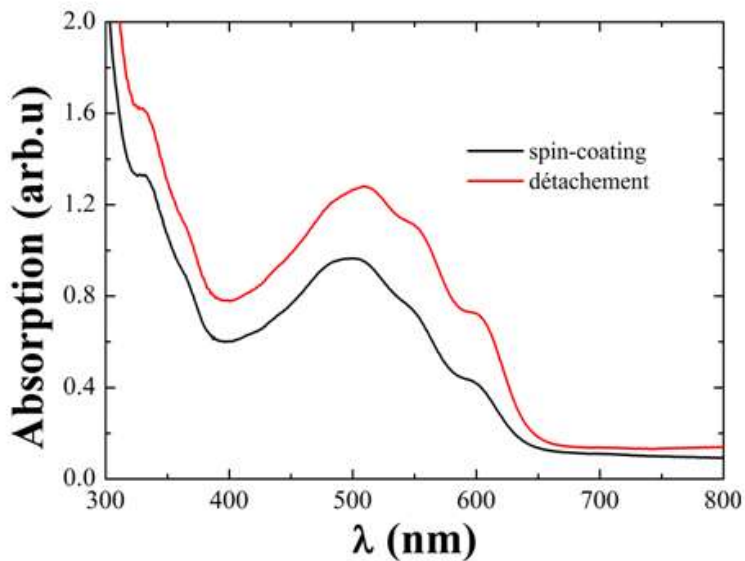
a Substrat rigide (verre)**b Substrat flexible (PEN) – échelle 1****c Substrat flexible (PEN) – échelle 2**

Fig. 5-13. Diffractogrammes DRX de cellules flexibles PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag et rigides verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag dans les deux techniques de dépôt des films de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating) : (a) mesures relevées sur des cellules préparées sur substrat verre (rigide) ; (b) et (c) mesures relevées sur des cellules préparées sur substrat flexible (PEN) pour deux échelles de grandeurs - étroite (échelle 1) et plus elargie (échelle 2).

En observant la figure 5-14, on relève que l'ensemble des cellules, indifféremment des substrats et des techniques de dépôt de la couche active, montre les trois pics d'absorption vibronique caractéristiques du P3HT semi-cristallin, lesquels se produisent à 505, 550 et 600 nm. Généralement, ces résultats sont interprétés comme étant la preuve d'une meilleure organisation des interactions intra-chaîne des polymères semi-conducteurs [5-14]. Cette signature est encore plus marquée pour le P3HT déposé par technique de détachement démontrant la qualité optique et cristalline des films de P3HT:PCBM déposés dans ces conditions sur des substrats flexibles ou rigides à base de ZnO.

On notera également une augmentation de l'absorption sur la gamme de longueur d'onde allant de 400 à 650 nm dans ces conditions de dépôt du P3HT:PCBM. Ces résultats suggèrent une différence entre les deux couches, laquelle pourrait provenir de l'épaisseur sachant que le dépôt d'origine des films de P3HT:PCBM se fait sur deux surfaces distinctes : celle du PDMS pour la technique de détachement et celle du ZnO pour la méthode de spin-coating classique. On pourra donc s'attendre à une amélioration des réponses photovoltaïques pour les cellules préparées à partir de la technique de détachement et cela quelque soit les substrats flexible ou rigide des dispositifs.

a Substrat rigide (verre)



b Substrat flexible (PEN)

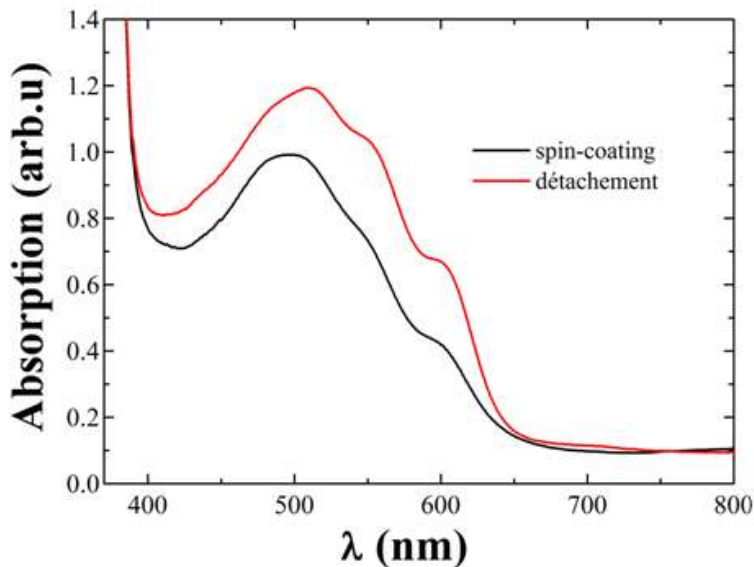
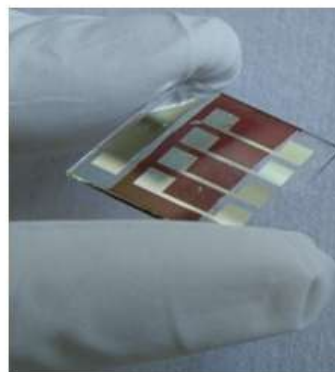
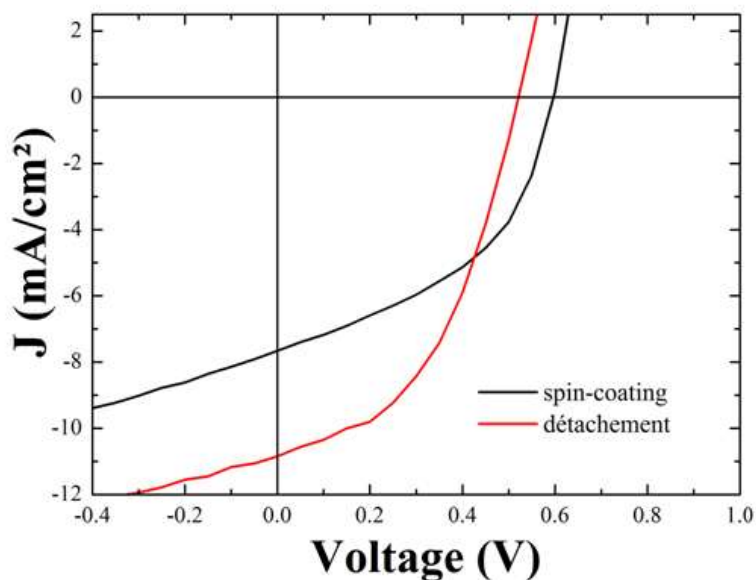


Fig. 5-14. Spectres d'absorption de cellules inverses de type verre ou PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag réalisées dans deux cas de dépôt de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating) à partir de deux substrats : (a) rigide (verre); (b) flexible (PEN).

4.5. Caractéristiques photovoltaïques J-V

La figure 5-15 compare les caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) des cellules inverses réalisées à partir de substrats flexibles PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag et rigides verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag dans les deux cas de dépôt de la couche active de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating). Le tableau 5-4 reprend l'ensemble des paramètres photovoltaïques mesurés lors de ces essais.

a Substrat rigide (verre)



b Substrat flexible (PEN)

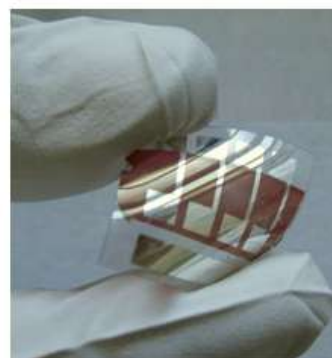
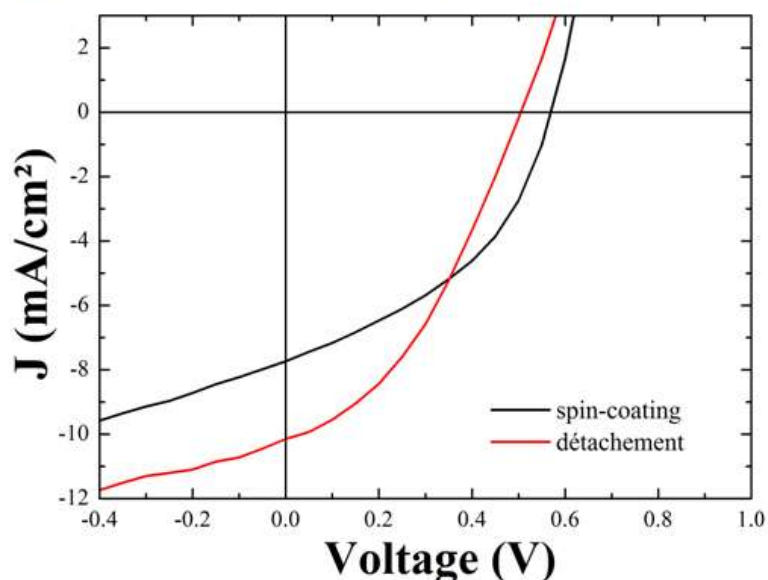


Fig. 5-15. Caractéristiques J-V sous illumination (100 mW/cm^2 , AM 1.5G) de cellules inverses de type verre ou PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag réalisées dans deux cas de dépôt de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating) à partir de deux substrats : (a) rigide (verre); (b) flexible (PEN).

Tab. 5-4. Résumé des paramètres des performances photovoltaïques de cellules inverses de type verre ou PEN/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag réalisées dans deux cas de dépôt de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating) à partir de substrats rigide (verre) et flexible (PEN).

Condition d'impression	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω.cm ²)	R _{sh} (Ω.cm ²)
Substrat rigide (verre)						
Spin-coating	0.59	7.6	46	2.1	69	1.3 10 ⁵
Détachement	0.52	10.7	47	2.6	49	1.7 10 ³
Substrat flexible (PEN)						
Spin-coating	0.57	7.7	43	1.9	311	3.9 10 ⁵
Détachement	0.50	10.0	38	1.9	246	1.2 10 ⁴

Ces résultats mettent tout d'abord en évidence le très bon comportement des cellules réalisées par la technique de détachement en comparaison avec ceux obtenus par la méthode classique de spin-coating. On observe en particulier, aussi bien pour les dispositifs préparés sur substrats rigides (voir figure 5-15a) que flexibles (voir figure 5-15b), une densité de courant de court-circuit (J_{sc}) beaucoup plus importante avec la technique de détachement : 10.7 contre 7.6 mA/cm² pour des substrats rigides et 10.0 contre 7.7 mA/cm² pour des substrats flexibles.

Par contre, la tension en circuit ouvert (V_{oc}) se dégrade en employant la technique de détachement descendant jusqu'à V_{oc} = 0.52 V contre V_{oc} = 0.59 V et 0.50 V contre 0.57 V pour respectivement les substrats rigides et flexibles. Cette diminution du V_{oc} s'accompagne, dans le cas du substrat flexible, par une chute du facteur de forme (FF) lorsque l'on dépose le P3HT:PCBM par technique de détachement (38 contre 43 % pour un dépôt par spin-coating). Alors que dans le cas d'un substrat rigide, le FF se maintient et même dépasse très légèrement pour un dépôt par détachement en comparaison avec la méthode de spin-coating. Ceci explique que, pour ce substrat, les performances de rendement des cellules réalisées par détachement soient supérieures : η = 2.6 contre 2.1 % par spin-coating). Dans le cas du substrat flexible le rendement obtenu avec les deux techniques de dépôt est à peu près identique (η = 1.9 %).

Dans l'état actuel de nos recherches, l'épaisseur de la couche active P3HT:PCBM semble être le principal facteur qui pourrait expliquer la différence entre les performances des cellules réalisées par détachement et celles par spin-coating. En effet, comme nous l'avons observé précédemment, l'analyse optique a montré une augmentation très nette des performances d'absorption des cellules obtenues à partir de technique par détachement. Si l'on suppose que l'épaisseur de la couche active P3HT:PCBM déposée par détachement est plus importante que celle formée par spin-coating, on peut légitimement s'attendre à un tel résultats sur l'absorption. Cette croissance de l'absorption va entraîner une génération accrue de photocourants ce qui expliquerait la forte différence des densités de courant de court-circuit (J_{sc}) relevée entre les deux approches de dépôt de P3HT:PCBM (détachement et spin-coating).

La moins bonne qualité du facteur de forme (FF) relevée sur les caractéristiques des cellules obtenues par technique de détachement pourrait être due à la morphologie des films de P3HT:PCBM obtenue avec cette méthode. En effet, comme nous l'avons analysé précédemment, la surface des couches actives déposées par technique de détachement montre une texturation assez rugueuse ou irrégulière en comparaison avec les surfaces lissées des films formées après spin-coating. On peut donc s'attendre à la présence d'un courant de fuite plus important dans les cellules employant une technique par détachement. C'est ce que confirme les mesures des résistances shunt (R_{sh}) (idéalement ~MΩ) obtenues pour ces cellules comparativement à celles utilisant une méthode classique de spin-coating pour le dépôt de la couche active P3HT:PCBM.

Sachant qu'une mesure de la résistance de shunt est la mesure de l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V = 0$ V) (voir Chapitre 1). On se rend compte que les défauts observés sur les films de P3HT:PCBM dans le cas d'un dépôt par technique de détachement peuvent avoir un effet direct sur la dégradation de la tension en circuit ouvert (V_{oc}). C'est ce que nous relevons en comparant les mesures de V_{oc} obtenues entre les cellules employant une technique de détachement et de spin-coating.

4.6. Discussion

Les résultats que nous avons obtenus avec les cellules inverses élaborées à partir d'une technique de dépôt par détachement donnent satisfaction. Les films de P3HT:PCBM ainsi déposés forment une couche homogène, dense et fonctionnelle. La qualité cristalline de ces couches est comparable à celle obtenue par une méthode classique de dépôt par spin-coating, ce qui répond à nos critères de référence. Les performances d'absorption sont excellentes malgré le fait que nous employons certainement une couche active plus épaisse, comme la conséquence des procédés de spin-coating employés pour ces phases de dépôt. Ces résultats montrent la très bonne tenue optique de la couche déposée par détachement.

Les défauts enregistrés dans l'élaboration de nos cellules à partir de cette technique de lithographie douce ne semblent pas sans solution. Une étude plus approfondie des causes de la rugosité relevée à la surface des films de P3HT:PCBM peut nous aider à solutionner ce problème et retrouver une texturation plus lisse de nos surfaces. A ce stade nos recherches, ces phénomènes restent encore peu étudiés.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré une plateforme permettant de valider la compatibilité des cellules intégrant des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique avec des procédés de lithographie douce. Nous avons ainsi démontré la fonctionnalité et atteint des performances tout à fait satisfaisantes avec des structures conventionnelles et inverses dont la couche active à base de P3HT:PCBM avait été imprimée par une technique de détachement compatible roll-to-roll.

On notera d'ailleurs la qualité des couches organiques ainsi obtenues par rapport à celles déposées par spin-coating. Cette étude est en soit un progrès car il existe une vraie difficulté à imprimer des films organiques de couches minces inférieures à 200 nm. Les résultats de ces travaux font d'ailleurs actuellement l'objet d'une soumission dans une publication internationale faisant référence dans le domaine de la nanofabrication.

Dans le cas des cellules inverses, les substrats flexibles de type PEN employés dans ces manipulations ont donné des résultats satisfaisants, bien qu'inférieurs à ceux obtenus avec des dispositifs préparés sur des substrats rigides en verre. Les raisons de cette différence s'expliquent en partie par les écarts relevés sur les épaisseurs des échantillons. De même, la rugosité mesurée sur les couches de P3HT:PCBM après impression par détachement peut être à l'origine de courant de fuite qui pénaliserait le facteur de forme de ces cellules.

Dans l'état actuel de nos recherches, nous ne pouvons pas encore confirmer nos hypothèses. Ces travaux devraient cependant être poursuivis dans un cadre plus général d'une étude sur l'interface des cellules photovoltaïques organiques employant du graphène comme électrode transparente sur substrat flexible pour les procédés roll-to-roll. Nous aborderons brièvement ces travaux de perspectives dans le Chapitre 6.

Références

- 5-1. W. S. Wong and A. Salleo (Eds), *Flexible Electronics - Materials and Applications*, Series: Electronic materials: science & technology, Springer, 2009.
- 5-2. K. Jain, M. Klosner, M. Zemel, and S. Raghunandan, Flexible electronics and displays: high-resolution roll-to-roll, projection lithography and photoablation procession technologies for high-throughput production, *Proceedings of the IEEE*, 93(8), August 2005.
- 5-3. T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, recent progress in organic electronics: Materials, devices, and Processes, *Chem. Mater*, 16, 4413-4422, 2004.
- 5-4. S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911-918, 2004.
- 5-5. J. A. Rogers, Electronics: A diverse printed future, *Nature*, 468, 177-178, 2010.
- 5-6. S. Chin, Roll-to-roll flexible displays still far from reality, *EETimes Online*, February 10, 2006.
- 5-7. F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy materials & Solar Cells*, 93, 394-412, 2009.
- 5-8. E. Wesoff, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *greentechmedia*, 2012 - on web site <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Heliateks-Organic-Solar-Cells-Join-PV-Firms-Setting-Records-in-Efficiency/>
- 5-9. D. A. Serba, P. Greco, S. Melinte, A. Vlad, C. A. Dutu, S. Zacchini, M. C. Lapalucci, F. Biscarini, and M. Cavallini, Towards all-organic field-effect transistors by additive soft lithography, *Small*, 5, 1117-1122, 2009.
- 5-10. D. B. Weibel, W. R. DiLuzio, and G. M. Whitesides, Microfabrication meets microbiology, *Nature Reviews, Microbiology*, 5, 209, 2007.
- 5-11. S. H. Ahn and L. J. Guo, Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: A step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting, *ACS Nano*, 3, 2304-2310, 2009.
- 5-12. L. J. Guo, Nanoimprint lithography: Methods and materials requirements, *Advanced Materials*, 19, 495-513, 2007.
- 5-13. J. Yeom and M. A. Shannon, Detachment lithography of photosensitive polymers: A route to fabricating three-dimensional structures, *Advanced Functional Materials*, 19, 1-7, 2009.
- 5-14. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and R. Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nature Materials*, 4, 864-868, 2005.

Chapitre 6

Perspectives de recherche :

Vers l'intégration de couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique avec de nouveaux matériaux à base de graphène pour applications photovoltaïques organiques

1. Contexte scientifique

1.1. Perspectives de recherche

Dans le cadre des perspectives à donner à ces recherches, nous avons été amenés à étudier l'interface de cellules photovoltaïques organiques avec de nouveaux matériaux à base graphène. En effet, l'opportunité nous a été donnée d'étudier le dépôt du ZnO par pulvérisation cathodique pour former des couches interfaciales avec des films de graphène de type few layer graphène (FLG) pour des applications photovoltaïques organiques.

Ces recherches ont été initiées en collaboration avec I. Janowska qui travaille, au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg, sur la synthèse et la fonctionnalisation de nanomatériaux carbonés (nanotubes de carbone et graphène) pour des applications dans le domaine de la catalyse hétérogène et des matériaux transparents conducteurs.

Dans une démarche purement prospective, nous avons débuté l'étude de différents films de FLG élaborés au LMSPC comme matériaux pour électrodes transparentes en remplacement de l'ITO pour des applications dans le photovoltaïque organique. Les propriétés électriques, optiques et morphologiques de ces films ont été caractérisées et analysées au LMSPC. Leur compatibilité avec les couches interfaciales de ZnO élaborées lors de nos précédentes recherches ont été investigués en collaboration avec l'IPCMS.

Nous ne présenterons dans ce chapitre que nos premiers résultats de recherche, lesquels nous ont permis de montrer l'à-propos et le potentiel de cette voie de prospection. Nous mettrons également en exergue les principaux verrous technologiques à s'affranchir pour parvenir à l'objectif d'intégration de ces matériaux à base de graphène dans nos structures de cellules photovoltaïques.

1.2. Place du graphène dans le photovoltaïque organique

1.2.1. Propriétés

Le graphène suscite, depuis sa découverte, un très grand intérêt auprès de la communauté scientifique mais également industrielle, lesquelles positionnent le graphène sur les feuilles de route des matériaux d'avenir pour le 21^e siècle [6-1]. De par ses propriétés originales, le graphène présente un large spectre d'applications, notamment dans les domaines de l'optoélectronique et en particulier de l'électronique organique [6-2]. Doté de qualités remarquables en optique (transparence dans le visible et le proche infrarouge), électronique (supérieures au silicium) et mécanique (possibilité de fortes déformations), le graphène peut être appliqué dans une multitude d'applications.

Ce matériau peut par exemple prétendre remplacer l'oxyde d'étain et d'indium (Indium Tin Oxide - ITO) tout en s'adaptant aux substrats flexibles et ainsi devenir la référence dans le domaine des films flexibles transparents et conducteurs [6-3]. Pourtant, ce matériau n'a, a priori, rien d'extraordinaire. Il s'agit d'une couche plane d'atomes de carbone d'hybridation sp^2 , constituée par la répétition de motifs hexagonaux où les atomes sont situés à chacun des six sommets [6-4]. On le trouve dans la pierre de granite.

La figure 6-1 présente un morceau de graphite qui est constitué d'empilement de milliers de couches de graphène (a), la structure de cet empilement (b) et une mono-feuille de graphène (c).

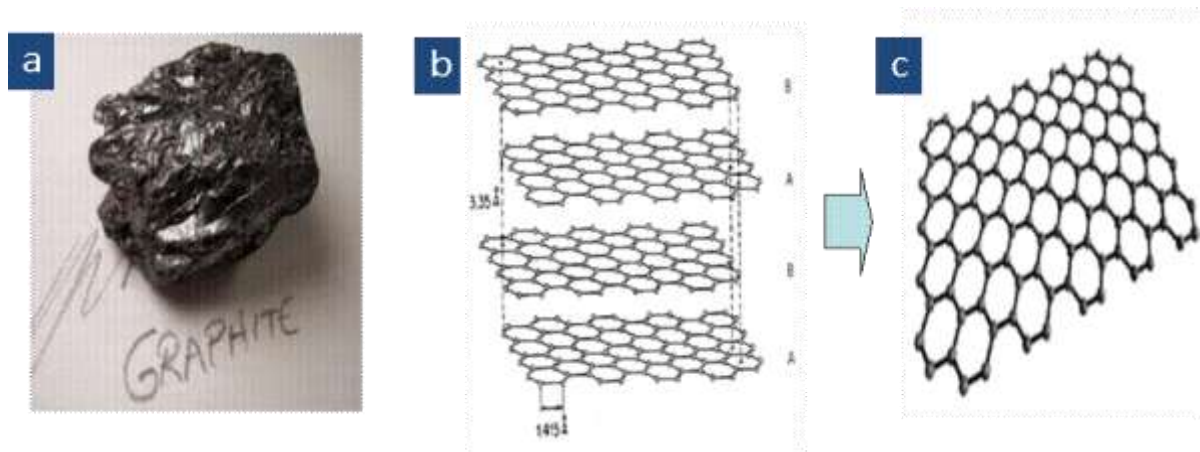


Fig. 6-1. Les différentes formes contenant du graphène : (a) un morceau de graphite, (b) la structure d'empilement des couche de graphène dans graphite, (c) plan mono-atomique de graphite (graphène).

1.2.2. Le graphène comme matériaux de remplacement de l'ITO

L'ITO est appelé à être remplacé à cause de son coût dû au manque de matière première de l'Indium, lequel se fait de plus en plus rare face à la demande sans cesse croissante dans l'industrie optoélectronique de ce matériau [6-5]. Une autre raison du déclin annoncé de l'ITO est qu'il ne répond pas aux contraintes de l'électronique organique et de ses exigences industrielles comme par exemple être compatible avec les substrats flexibles et aux procédés de production de type roll-to-roll [6-6]. La stabilité de l'ITO est également un frein à son expansion, sachant que ce dernier diffuse des espèces ioniques aux interfaces avec les matériaux semi-conducteurs organiques comme ceux employés dans l'électronique de ce domaine [6-7]. Le graphène est à l'inverse un matériau parfaitement compatible avec le développement des composants pour l'électronique organique (flexibilité, roll-to-roll, stabilité). De plus, on le trouve en abondance et très facile à extraire pour une exploitation possible à très grande échelle, ce qui le rend extrêmement attractif auprès des industriels.

Cependant, il est devenu impératif de développer de nouvelles méthodes de synthèse du graphène, présentant un meilleur rendement, afin d'abaisser le coût économique de ce matériau. Son développement devient donc aujourd'hui l'un des enjeux majeurs pour la recherche et sera demain celui de l'industrie des semiconducteurs toutes filières confondues [6-8].

A noter que les alternatives, déjà à l'étude de remplacement de l'ITO, telles que le ZnO dopé (par exemple avec de l'aluminium) [6-9] ou les nanotubes de carbone (NTCs) [6-10], souffrent encore de limitations technologiques. Par exemple, le ZnO dopé est une voie très intéressante et que nous avons envisagée dans ces recherches mais qui demande encore beaucoup de temps développement pour atteindre des niveaux de transparence et de conductivité comparables avec ceux de l'ITO (voir les perspectives du Chapitre 4). Quand aux NTCs, la principale limitation provient de leur géométrie, en effet pour améliorer la conductivité entre les bouquets de nanotubes ceux-ci doivent être idéalement orientés. Cette orientation ne pouvant se faire qu'en comprenant plus largement les mécanismes d'assemblage des NTCs, ce qui nécessite également de plus longues perspectives.

1.3. Les films de few layer graphene (FLG)

1.3.1. Propriétés

Diverses technologies ont été développées pour synthétiser le graphène. Parmi les méthodes mises en œuvre, l'exfoliation du graphite ou du graphite expansé apparaît encore comme l'une des meilleures techniques permettant d'obtenir du graphène en quantité importante et à des coûts modérés [6-11]. Toutefois, les surfaces de production des films de graphène élaborées à partir de ces méthodes restent trop limitées. Pour ces raisons, et malgré leur coût important d'exploitation, les techniques de synthèse du graphène par voie sèche de type CVD (Chemical Vapor Deposition) ont pris un ascendant par rapport aux autres techniques pour les applications dans l'électronique et l'optoélectronique [6-12]. La figure 6-2a donne l'image d'une couche de graphène synthétisée par CVD et transférée sur un substrat transparent [6-12].

Cependant, de nouvelles techniques de synthèse de graphène par exfoliation méritent une attention toute particulière car elles peuvent s'intégrer dans un processus de production à grande échelle et réduire sérieusement les coûts de fabrication. Néanmoins, on trouve dans la littérature ou sous forme commerciale, des matériaux de graphène constitués de plusieurs couches (d'environ 5 à 30) sous le nom de « graphène » en sachant que pour un nombre de couche plus élevé, on nommera ces matériaux : « few layer graphène » (FLG). Cette approche de synthèse de FLG a l'avantage d'être peu coûteuse, efficace et facile à industrialiser. Elle est basée sur l'exfoliation mécanique de mines de crayons permette obtenir le matériau avec les 10 couches en moyenne [6-11]. La figure 6-2b montre un exemple de FLG par MEB et MET.

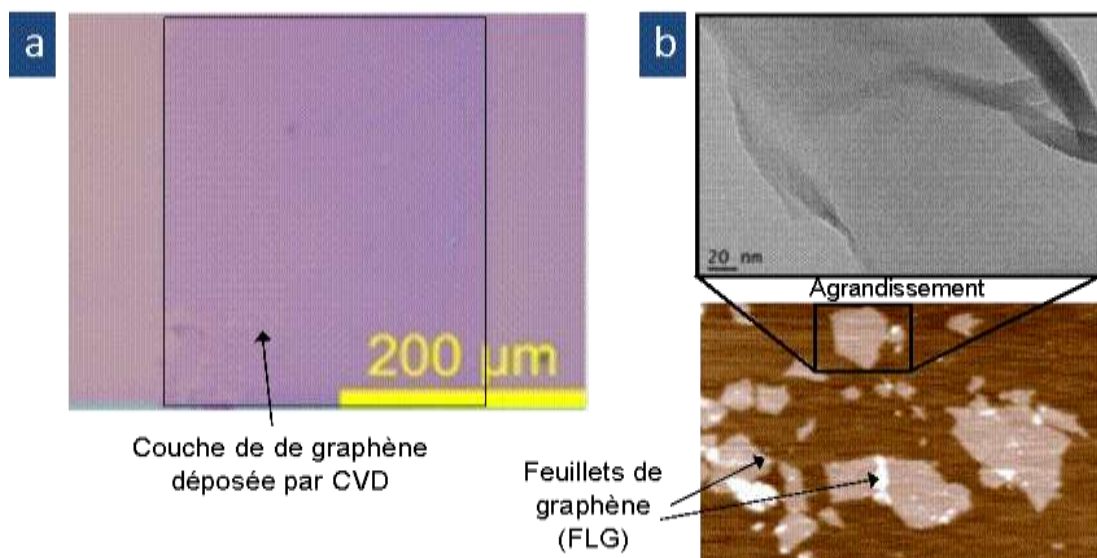


Fig. 6-2. L'exemple des images de graphène obtenue par techniques différentes (a) film de graphène déposée par CVD [6-12], (b) film de FLG après exfoliation de graphite expansé vu par MEB et MET [6-11].

1.3.2. Développements au LMSPC

Le LMSPC a développé, au court de ces dernières années, de nombreuses techniques de synthèse du graphène et des films de FLG. Parmi les techniques de synthèse de FLG développées, la plus récente est l'exfoliation mécanique des mines de crayon sur un verre abrasif, assisté par sonication faible et suivi d'une simple purification [6-13]. Le matériau collecté possède une dizaine de couches de graphène en moyenne. Le prototype actuel produit une centaine de grammes par semaine. La montée en cadence peut être rapide puisque la capacité peut être multipliée d'un facteur cinq à dix en construisant un plus grand prototype ou en installant plusieurs machines en série. L'industrialisation n'est donc pas si éloignée, surtout que l'exfoliation

mécanique présente d'autres avantages. En effet, cette méthode fonctionne à température ambiante et à partir de matériaux abondants et ne nécessite aucunement l'utilisation de produits chimiques agressifs. Signalons également que cette technique n'est absolument pas « énergétivore » et non polluante et donc facilement industrialisable.

Parmi les applications envisagées dans l'exploitation de ce matériau, son élaboration dans le domaine des films transparents conducteurs pour le photovoltaïque organique serait une voie de prospection à développer. De plus, ce matériau a encore été très peu exploitée pour ce type d'application, souvent préférés à l'utilisation du graphène synthétisé par technique de type CVD [6-14]. Il nous a donc paru opportun d'apporter dans ces recherches les compétences que nous avons développées dans le domaine de l'intégration de couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour cellules photovoltaïques organiques. Par conséquent, c'est tout naturellement que nos deux parties l'InESS (intégrant également l'IPCMS) et le LMSPC se sont rapprochées pour exploiter les films de FLG dans le photovoltaïque organique.

Premiers objectifs de recherche

Le peu de temps consacré à cette étude ne nous a pas permis de travailler avec une fenêtre d'actions très importante. Nous nous sommes donc limités à l'étude des seules propriétés optiques, électriques et morphologiques des films de FLG en vue d'applications pour matériaux transparents conducteurs et à leur compatibilité avec les couches de ZnO déposées par pulvérisation cathodique.

Avant d'envisager l'emploi de FLG dans nos futurs dispositifs organiques, la conductivité et la transparence des films de FLG doivent se rapprocher de celle de l'ITO, ce qui nécessitera comme nous verrons une optimisation des percolations des feuilles de graphène. Il sera également important de contrôler la morphologie des films de FLG qui doivent être le moins rugueux possible pour obtenir une meilleure qualité des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Pour les meilleurs films obtenus, nous chercherons à aller jusqu'à la réalisation du dispositif photovoltaïque, cette étape constituant un point clé de notre étude, puisque c'est en réalisant cette intégration que nous espérons démontrer que la substitution de l'ITO par le graphène n'altère pas mais conserve voire améliore les propriétés et la fiabilité des composants. La figure 6-3 présente la cellule photovoltaïque inverse que l'on prévoit d'élaborer dans le cadre de ces recherches.

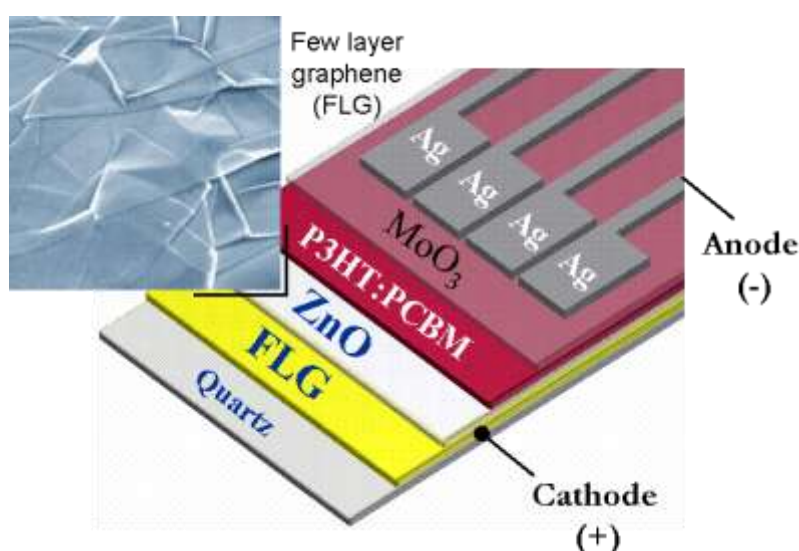


Fig. 6-3. Cellule photovoltaïque inverse à base de FLG comme électrode transparente : quartz /FLG/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag. La couche interfaciale de ZnO est déposée par pulvérisation cathodique.

Cette dernière est composée d'un substrat de quartz, d'une couche de FLG employée comme électrode transparente et d'une couche interfaciale de ZnO déposée par pulvérisation cathodique. Le reste de la cellule est conforme à celle développée dans le chapitre consacré aux structures inverses de cellules photovoltaïques organiques (voir Chapitre 4).

En détaillant l'approche de synthèse et d'élaboration des films de FLG développées dans ces travaux, nous nous efforcerons également d'énoncer l'ensemble des contraintes rencontrées avec ce type de matériaux. Finalement, nous établirons un protocole de caractérisation pour analyser les performances de transparence, de conductivité et de morphologie des films de FLG. Ces premiers développements de recherche ont été organisés en quatre études successives, comme le schématise la figure 6-4 (plusieurs étapes seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre) :

- La synthèse, le dépôt et la caractérisation des films de FLG élaborés au LMSPC ;
- la synthèse, le dépôt et la caractérisation de nouveaux films à base de FLG et de nanotubes de carbone (NTC) pour l'amélioration des propriétés combinées de transparence et de conductivité (LMSPC);
- l'intégration et la caractérisation des films bi-couches FLG:NTC/ZnO dont la couche interfaciale de ZnO a été déposées par pulvérisation cathodique avant l'élaboration possible de la première cellule photovoltaïque inverse (InESS, IPCMS, LMSPC).
- l'élaboration de la cellule photovoltaïque inverse (si possibilité) (InESS).

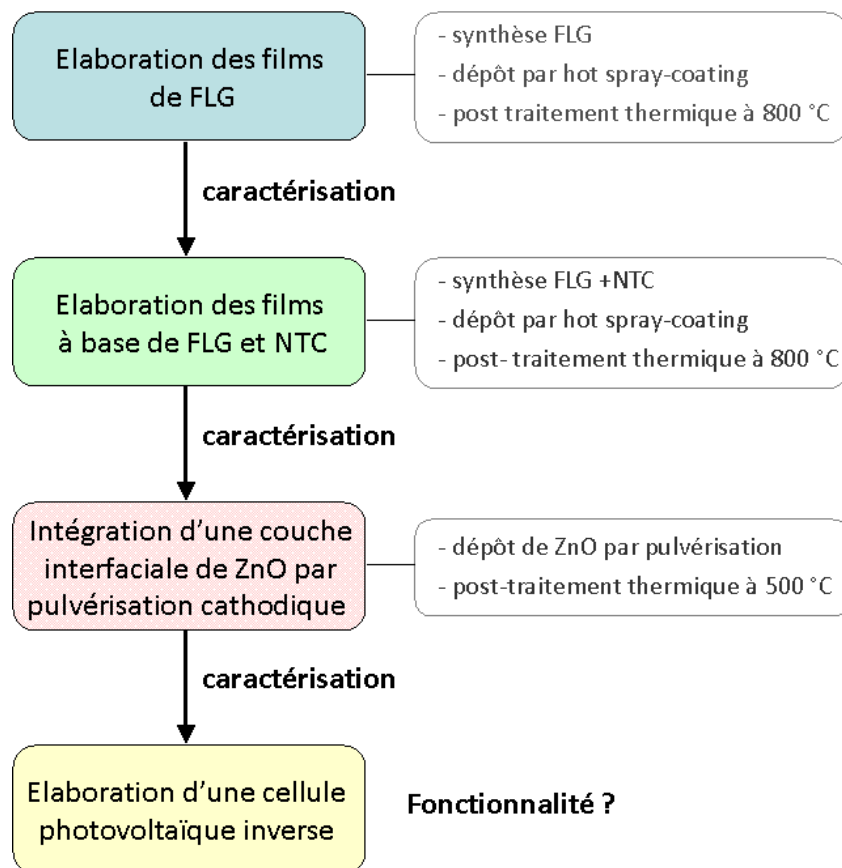


Fig. 6-4. Schématique des étapes successives étudiées dans l'élaboration de cellules photovoltaïques inverses à base de couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique sur des films de FLG utilisées comme électrodes transparentes.

2. Conditions expérimentales

2.1. Paramètres généraux

Nous reprendrons dans ces recherches les mêmes conditions expérimentales que celles établies dans le Chapitre 4 pour l'élaboration de cellules inverses intégrant des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique (épaisseur 54 nm). Seule la partie propre à l'élaboration de l'électrode transparente cathodique à base de quartz et films de FLG sera modifiée.

2.2. Elaboration primaire des films de FLG

2.2.1. Synthèse du FLG

La méthode de synthèse développée pour l'élaboration du FLG consiste à frotter une mine de crayon contre un substrat en verre abrasif pour arracher des plaques de graphite de faible épaisseur. L'ablation est assistée par sonication permettant de détacher les couches de graphène déjà exfoliés et attachées au surface du verre. Pour finir, une simple purification dans une solution acide/basique inorganique est utilisée pour enlever le caolin (Al_xO_y , Si_xO_y) qui représente 15 % de la masse totale de mines. Le nombre de couches est compris entre 1 et 20 avec en moyenne 8 couches, on parle donc bien de FLG. La taille moyenne des feuilles est d'environ 2 μm . Elles sont relativement petites comparées aux feuilles de graphène obtenues par CVD [6-13].

A noter qu'il est possible d'obtenir avec les films de FLG un matériau possédant des propriétés électroniques similaires au graphène monocouche compte tenu du fait que les propriétés physiques du graphène restent proches lorsque le nombre de couches ne dépasse pas une dizaine [6-11]. En effet, les feuilles devront alors être collées les unes aux autres et ne pas se chevaucher, la percolation des feuilles entre-elles est le facteur clé pour la fabrication d'une électrode : s'il n'y a pas contact, il n'y a pas conduction des électrons. L'ensemble des échantillons de films de FLG a été préparé à LMSPC. Plus de détails sur cette méthode de synthèse du FLG sont accessibles à partir du rapport de stage de fin d'étude de master qu'a effectué N. Macher au LMSPC en 2011 [6-15].

2.2.2. Dépôt du FLG

Le substrat prévu pour le dépôt des films de FLG est le quartz (échantillon 2 x 2 cm²). On parlera également de dioxyde de silicium (SiO_2), sachant que le quartz est composé de formule SiO_2 (silice). Le quartz permet des traitements de recuit thermique à haute température, comme nous les exploiterons aussi au cours de ces étapes d'élaboration. Afin d'obtenir un film de FLG de qualité optimale, plusieurs techniques de dépôt ont été testées : le spin-coating, le Langmuir-Blodgett [6-16] et le hot spray-coating. Le spin-coating et le Langmuir-Blodgett n'ont pas donné de résultats satisfaisants qu'en à la qualité des films de FLG déposés. Ces techniques ont été abandonnées au profit du procédé de hot spray-coating qui donnera beaucoup plus de satisfaction. Le hot spray-coating a permis en effet d'obtenir des films de graphène beaucoup plus homogènes sans porosité dans les couches. Pour cela, un mélange à base de FLG et d'éthanol (0.5 mg/ml) a été vaporisé sur le substrat en quartz chauffé à 200 °C. En vaporisant suffisamment la solution, le matériau reste présent sur toute la surface mais cela entraîne aussi la superposition de certaines plaques de feuilles de graphène, comme nous le verrons dans la caractérisation des films de FLG ainsi constitués.

2.2.3. Caractérisation des films de FLG

La figure 6-5 présente les résultats de dépôt des films de FLG déposés sur des substrats en quartz par technique de hot spray-coating. La figure 6-5a donne une photographie d'un échantillon de quartz ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) où a été déposée le film de FLG. Par comparaison, une partie du substrat est restée vierge (plus claire) et ne comporte pas de dépôt de FLG. Pour caractériser la qualité de la couche de FLG, une image du film à sa surface a été obtenue par MEB. Ces résultats sont présentés sur la figure 6-5b. On relève que les feuilles de graphène sont présentes sur toute la surface mais que de très nombreuses feuilles se superposent, créant même de nombreux chevauchements. Cette caractéristique, comme l'avons exprimé précédemment, ne sera pas favorable à une bonne conductivité des films de FLG.

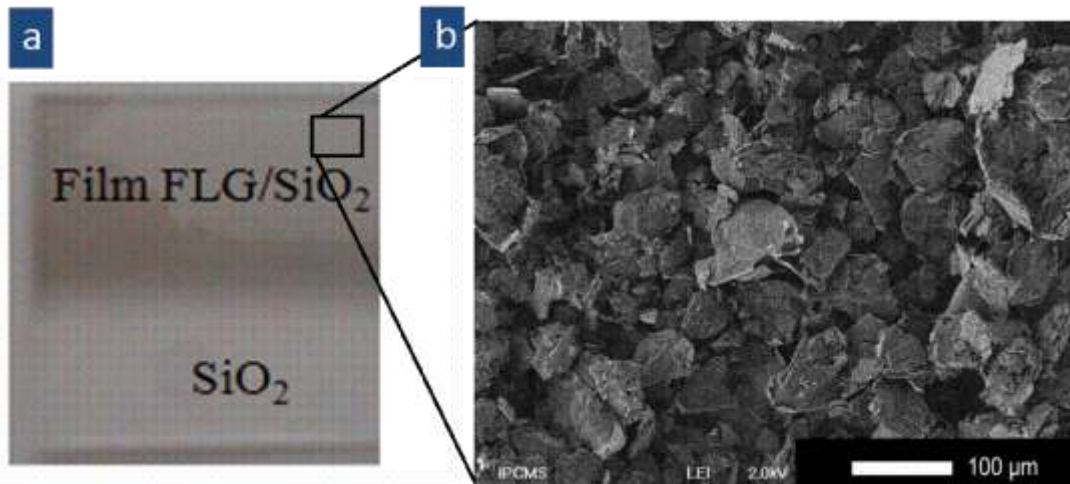


Fig. 6-5. Caractérisation de la morphologie des films de FLG par : (a) photographie d'un film de FLG déposé sur un substrat en SiO_2 (quartz) ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), (b) MEB des feuilles de graphène composant un film de FLG.

Des mesures de la transparence et de la conductivité des échantillons de FLG ont ensuite été effectuées respectivement à l'aide des relevés de transmittance et par contact indirect à travers des électrodes en argent déposées sur la couche de FLG (voir le rapport de N. Macher pour plus de détails sur ces techniques de mesure de la conductivité [6-15]). On retrouvera ces données dans le tableau 6-1 (voir section suivante) qui reprendra l'ensemble des caractéristiques des films à base FLG. Les résultats obtenus montrent une conductivité de l'ordre de 1370 S.m^{-1} , ce qui est faible, comme l'est également la transparence de ces films avec une transmittance qui ne dépassera pas 20 %. Pour augmenter la transparence, on envisagera de vaporiser moins de volume de solution de FLG lors du dépôt par hot spray-coating. Par contre, comme pour les autres méthodes de dépôt, les feuilles de graphène ne se touchent pas ou trop peu et les électrons ne peuvent donc pas circuler correctement, ce qui entraîne une limitation de la conductivité des films de FLG dans cette configuration.

Une étude approfondie de l'organisation des feuilles de graphène à la surface du substrat de quartz sera abordée dans la section suivante et va nous permettre de mieux comprendre les faibles valeurs de conductivité obtenues pour ces premiers films de FLG et d'y remédier par un traitement thermique adapté.

3. Post-traitement et combinaison des films à base de FLG

3.1. Post-traitement thermiques sur films de FLG

Le FLG possède des groupements oxygénés (environ 5 %) présents à la surface des feuilles de graphène et différentes espèces gazeuses adsorbées sur la surface ce qui diminue la percolation de ces feuilles et par conséquent le transport des électrons. Une solution est d'entreprendre la réduction de l'oxygène et la désorption des espèces adsorbées dans les films de FLG. Cette étape de réduction peut se faire en effectuant des recuits thermiques à haute température. On réalisera ainsi, un recuit de 2 h à une température de 800 °C, sous un flux d'hydrogène (H₂) de 100 ml/min pour tous les échantillons.

A noter que la phase de post-traitement thermique à 800 °C n'est pas compatible avec l'utilisation de substrats flexibles (< 200 °), comme nous l'envisageons dans le futur. Il existe cependant des solutions pour contourner ce problème comme l'emploi de technique de transfert de motif par lithographie douce [6-17], comme nous l'avons abordé précédemment dans le Chapitre 5 avec des matériaux différents.

Le tableau 6-1 montre une augmentation très importante de la conductivité des films de FLG, laquelle passe après la phase de recuit de 1370 à 5400 S.m⁻¹. Nous montrons ainsi tout l'à-propos de la réduction de l'oxygène dans les films de FLG pour améliorer la conductivité des films de FLG. Par contre, la transparence de nos échantillons reste faible avec une transmittance de 20 % équivalente à celle obtenue avant recuit.

Pour augmenter la transparence de ces nouveaux films de FLG, on relèvera qu'il suffit de vaporiser moins de volume de solution de FLG lors du dépôt par hot spray-coating. Cependant, dans ce cas les feuilles de graphène vont perdre en percolation. En effet, on observera que les feuilles ne se touchent pas ou trop peu et les électrons ne peuvent donc plus à nouveau circuler correctement, ce qui entraînera une limitation de la conductivité des films de FLG.

Pour palier à ces défauts, les recherches au LMSPC se sont orientées vers une solution à base de nanotubes de carbone (NTC). En effet, en exploitant les propriétés des NTC comme connexion entre les feuilles de FLG, on peut ainsi obtenir un meilleur transport des électrons entre les feuilles et par conséquent augmenter la conductivité. Finalement, en appliquant une combinaison des méthodes d'élaboration des films de FLG avec une solution de NTC, nous devrions approcher des meilleures performances de conductivité et de transparence de ces films. C'est ce que nous allons aborder dans la section suivante.

3.2. Films élaborés à partir de FLG et de NTC

3.2.1. Caractérisation de la conductivité et de la transparence

Un mélange à base de FLG et de NTC, de ration FLG:NTC (1 :1), a été dispersé dans éthanol (0.1 mg/ml). Cette solution a été vaporisée sur le substrat en quartz chauffé à 200°C. Une quantité minimale des volumes de FLG et NTC a été utilisée pour favoriser la transparence de nos échantillons. Le film de FLG:NTC a ensuite été recuit à 800 °C (H₂, 2 h).

La figure 6-6 montre les images MEB des films de FLG:NTC obtenues par cette méthode. On observera que les réseaux de NTC s'organisent de façon homogène sur la surface du quartz. On relève également que ces réseaux sont très importants en taille comparativement aux feuilles de FLG. A partir des données obtenues sur le tableau 6-1, on note que la transparence des films à base de FLG s'est nettement améliorée avec une transmittance atteignant les 56 % comparée au 20 % obtenu avec un film de FLG sans traitement thermique. Comme prévu la conductivité de nos dispositifs s'est dégradée mais elle reste cependant limitée, passant de 5400 à 2700 S.m⁻¹.

En comparaison avec les performances attendues avec l'emploi d'une électrode transparente telle que l'ITO (voir tableau 6-1), ces premiers résultats semblent encore très éloignés de nos objectifs. Cependant, cette voie de synthèse mélangeant des solutions à base de FLG et de NTC est très prometteuse et permet d'envisager une fonctionnalité des cellules photovoltaïques inverses. Par contre, la rugosité des films obtenus par cette méthode semble très élevée et pourrait

empêcher la formation d'une couche interfaciale de ZnO de qualité. C'est ce que nous allons caractériser dans la section suivante. Il faut souligner que l'objectif de la préparation de films à base de FLG:NTC à LMSPC était à l'origine prévue pour la conception de matériaux transparents conducteurs pour électrodes appliquées dans l'optoélectronique en général.

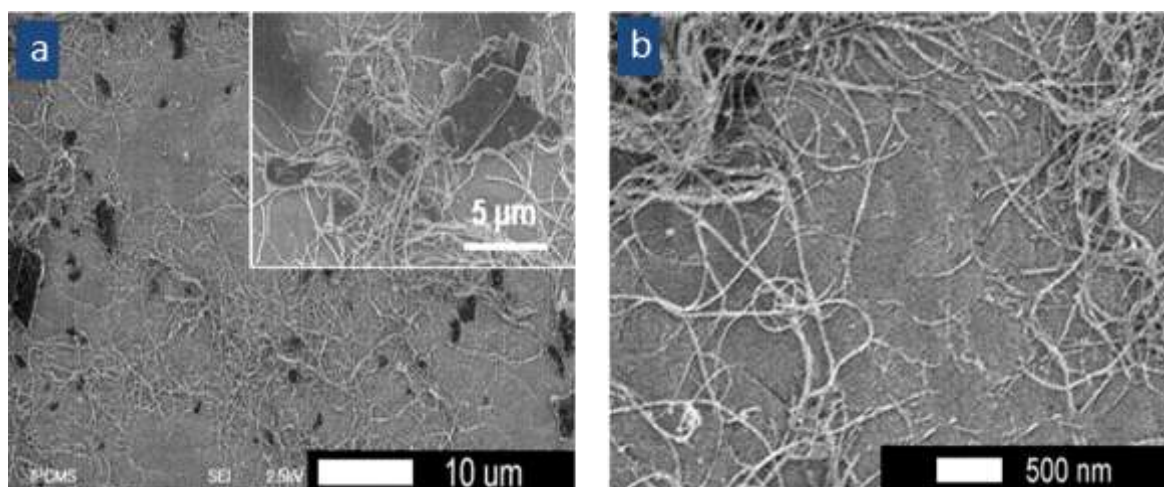


Fig. 6-6. Images MEB des films de FLG:NTC à différentes échelles d'observation : (a) micrométrique, (b) nanométrique.

Tab. 6-1. Résumé des mesures de transparence et de conductivité des films de FLG et FLG:NTC suivant les conditions de traitement thermique après synthèse et dépôt. A titre de comparaison, les performances connues de l'ITO sont apportées à cette synthèse.

Condition de traitement post-production	FLG	FLG:NTC	ITO
Transparence (% de transmittance)			
Pas de traitement	20	56	90
H ₂ , 800 °C, 2 h	20	56	
Conductivité (S.m⁻¹)			
Pas de traitement	1370	2400	10 ⁴
H ₂ , 800 °C, 2 h	5400	2700	

3.2.2. Analyse morphologique

Pour caractériser la morphologie des films de FLG:NTC, nous avons choisi d'étudier trois cas de mélange de FLG et NTC avec le rapport FLG/NTC différent et la même concentration dans éthanol :

- (A) FLG:NTC (1 :1)
- (B) FLG:NTC (1 :1.5)
- (C) FLG:NTC (2 :1)

Les résultats de ces manipulations montrent une très forte rugosité des films FLG:NTC dans les trois cas de concentration avec des valeurs de rms équivalentes et approximativement égales à 150 nm. La figure 6-7 montre les résultats des mesures obtenues par AFM (mode tapping) sur les surfaces d'un échantillon de quartz/FLG:NTC pour une concentration minimale de NTC, soit le cas (C) FLG:NTC (2 :1). On relève un rms de 152 nm ce qui n'est pas très surprenant sachant que le diamètre externe d'une tube de carbone est d'environ 80 nm. On note également sur les relevés

du tableau 6-2 que la conductivité et la transparence de ces échantillons ont nettement diminuées par rapport à la solution (A) FLG:NTC (1:1). On ne pourra donc pas diminuer la quantité de NTC sans réduire les performances de transparence et de conductivité. A noter que la conductivité est ici traduite par la résistivité de la couche de FLG:NTC obtenue par la méthode de mesure à 4 pointes en prévision de la caractérisation des films intégrant les couches interfaciales de ZnO.

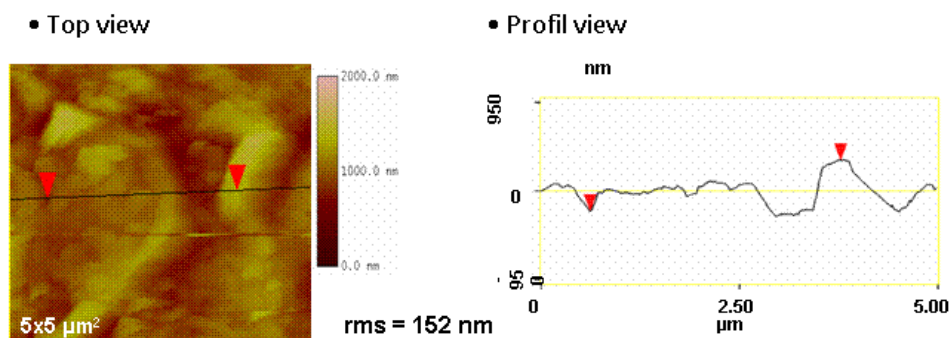


Fig. 6-7. Images AFM (mode tapping) top view (à gauche) et profil view (à droite) des films bi-couches FLG:NTC/ZnO. La concentration de la solution FLG:NTC est de 2:1 avant dépôt et la couche de ZnO pulvérisée pour une épaisseur de 54 nm.

Finalement, on peut conclure que la rugosité de nos films à base de FLG est essentiellement due à la présence des NTC et cela même pour des petites quantités de ces matériaux. Par conséquent, les couches interfaciales de ZnO qui doivent être déposées par pulvérisation cathodique ont très peu de chance de pouvoir rester homogènes sur des surfaces aussi rugueuses. Elles risquent même de devenir très poreuses empêchant toutes chances de fonctionnaliser les cellules photovoltaïques élaborées à partir de ces matériaux.

Tab. 6-2. Résumé des mesures de résistance, transparence et rugosité (RMS) conductivité des films de FLG/NTC suivant différentes concentrations.

Films FLG:NTC (différentes concentrations)	rms (nm)	Résistance (Ω)	Transmittance (%)
A FLG:NTC (1:1)	≈ 150	$1,47 \cdot 10^6$	60
B FLG:NTC (1:1.5)	≈ 150	$1,86 \cdot 10^5$	45
C FLG:NTC (2:1)	≈ 152	$1,28 \cdot 10^6$	40

A ce niveau de nos recherches, il nous était difficile de contourner le problème de l'utilisation des NTC pour réduire la rugosité des films de FLG:NTC/ZnO. Cependant, il nous a paru important d'aborder tout de même l'intégration des couches interfaciales de ZnO sur les films de FLG:NTC. Le but restait d'étudier la croissance du ZnO sur ces nouveaux matériaux et de caractériser les performances optiques et électroniques des films de FLG:NTC/ZnO en faisant abstraction des problèmes de rugosité.

4. Intégration des couches interfaciales de ZnO pulvérisées sur films FLG:NTC

4.1. Elaboration des films bi-couches FLG:NTC/ZnO

Les conditions de dépôt du ZnO par pulvérisation cathodiques sont les mêmes que celles appliquées dans l'étude dédiée aux cellules inverses, soit pour un dépôt de ZnO d'une épaisseur de 54 nm (voir Chapitre 4). Les trois cas de concentration de FLG et NTC des films de FLG:NTC sont repris dans cette étude. Une fois élaborées, les échantillons de quartz/FLG:NTC/ZnO sont recuits thermiquement à 500 °C (air ambiant, 1 h) pour améliorer la qualité cristalline du ZnO comme cela a été démontré précédemment (voir Chapitre 4). A noter que nous avons choisi une température très élevée de recuit pour optimiser nos performances. Une étude complémentaire pourra être faite, a posteriori, avec des températures de recuit plus faibles et compatibles avec l'utilisation de substrats flexibles (< 200 °C).

4.2. Résultats de caractérisation

Les premières observations effectuées après un recuit de 500°C montre une spectaculaire amélioration de la transparence des films bi-couches de FLG:NTC/ZnO. La figure 6-8 présente les photographies des échantillons avant et après recuit où l'on relève déjà visuellement une très nette transformation optique des films.

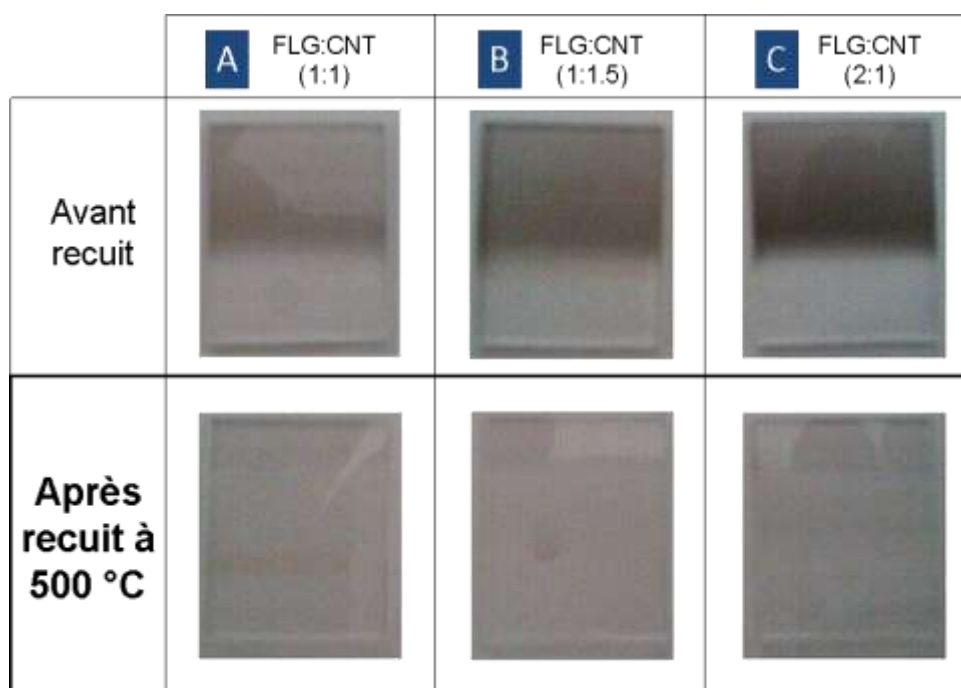


Fig. 6-7. Photographies des échantillons quartz/FLG:NTC/ZnO : A, B et C avant et après recuit à 500 °C.

Le relevé des spectres de transmittance de chaque échantillon est produit sur la figures 6-9 confirmant bien cet accroissement très important de la transparence après recuit.

Le tableau 6-3 liste l'ensemble des valeurs de transmittance relevées lors de ces conditions. A noter que les caractérisations des ces films par analyse Raman montre que les couches de FLG:NTC et de ZnO sont encore bien présentes après recuit, puisqu'on observe bien le pic du carbone et du ZnO (voir annexe 6-1). L'analyse des structures cristallines de nos échantillons confirmera ces dernières observations et montrera également une excellente croissance du ZnO sur les films de FLG:NTC. Le graphène semble donc un bon substrat de croissance pour les couches de ZnO déposées par pulvérisation cathodique (voir annexe 6-2).

On notera que le dépôt de la couche de ZnO sur les films de FLG:NTC a entraîné une diminution de la rugosité des films bi-couches FLG:NTC/ZnO, comme le montre la réduction de la

valeur de rms (100-116 nm) dans le cas de l'échantillon de concentration FLG:NTC (2 :1). Cependant, cette rugosité reste encore beaucoup trop importante pour envisager la fonctionnalité de nos cellules inverses. Les figures 6-10a et 6-10b montrent les résultats des mesures obtenues par AFM (mode tapping) sur les surfaces d'un échantillon de quartz/FLG:NTC/ZnO dans le cas (C) FLG:NTC (2 :1), respectivement avant et après un recuit de 500 °C.

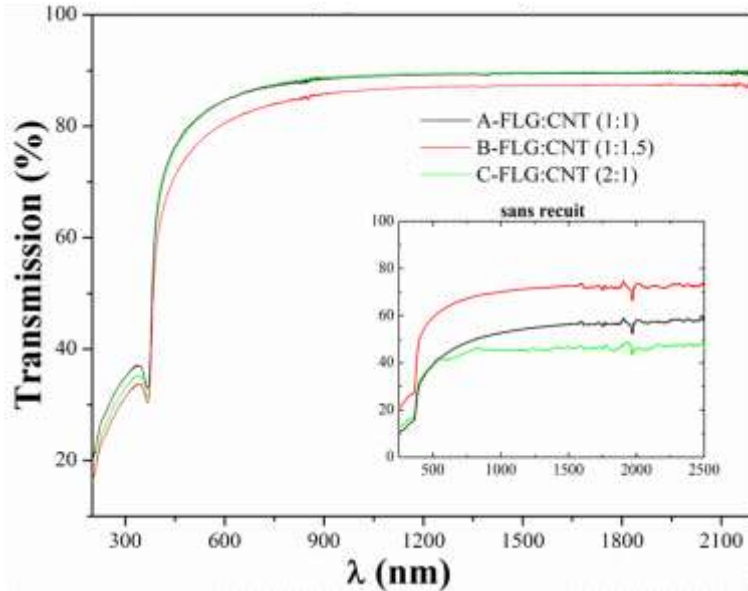


Fig. 6-9. Spectre de transmittance des échantillons quartz/FLG:NTC/ZnO : A, B et C avant et après recuit à 500 °C.

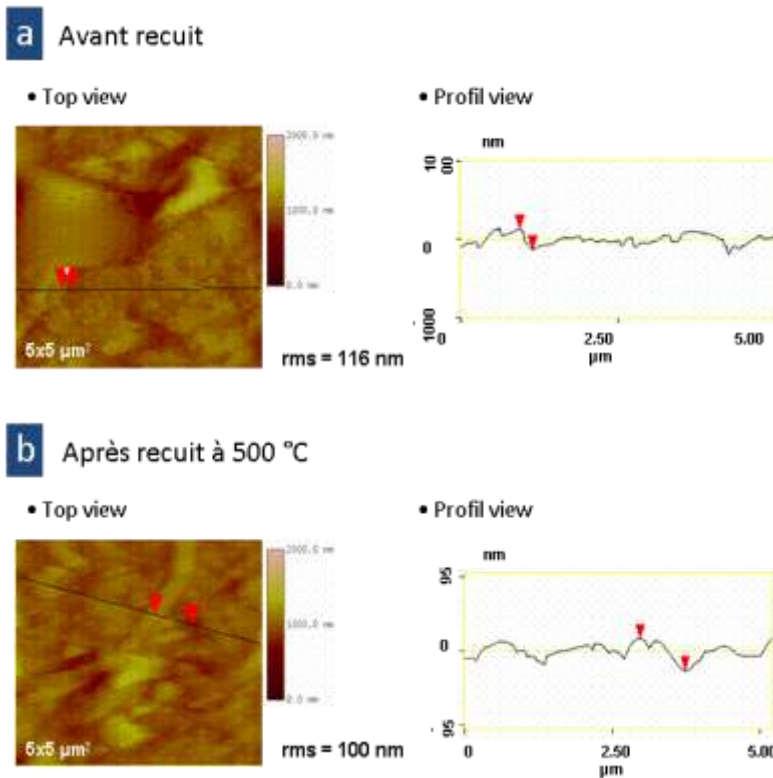


Fig. 6-10. Images AFM (mode tapping) top view (à gauche) et profil view (à droite) des films bi-couches FLG:NTC/ZnO : (a) avant recuit ; (b) après recuit à 500 °C. La concentration de la solution FLG:NTC est de 2:1 avant dépôt et la couche de ZnO pulvérisée pour une épaisseur de 54 nm.

A noter que les premières analyses réalisées par MET (non présentées dans ce chapitre) ont montré que l'augmentation de la transparence était liée en grande partie à la perte de carbone et plus précisément de NTC pendant les recuits à 500°C. Ce phénomène est lié à la présence de fer, en quantité très faible, inséré dans les NTCs par les parois graphitiques internes pendant la synthèse des tubes. Etant un catalyseur d'oxydation, le fer diminue à la température à laquelle les tubes sont carbonisés. En diminuant les conditions de recuit des couches de ZnO, on ne devrait plus pouvoir observer cette transformation de matière dans les films de FLG:CNT/ZnO.

Tab. 6-3. Résumé des mesures de transparence et de rugosité (rms) des films de FLG:CNT/ZnO suivant différentes concentrations FLG et NTC avant et après recuit à 500 °C.

Films FLG:CNT/ZnO (échantillons à différentes concentrations)		Traitement thermique	Transmittance (%)	rms (nm)
A	FLG:NTC (1:1)	avant recuit	62	-
		recuit à 500 °C	84	-
B	FLG:NTC (1:1.5)	avant recuit	44	-
		recuit à 500 °C	80	-
C	FLG:NTC (2:1)	avant recuit	40	116
		recuit à 500 °C	85	100

5. Conclusion

Ces recherches nous ont permis d'aborder la problématique récente des couches interfaciales pour nouveaux matériaux de types graphène ou/et les nanotubes de carbone appliqués au photovoltaïque organique. En collaboration avec le LMSPC, nous avons participé à l'élaboration de films à base de graphène de type FLG préparé par plusieurs méthodes au LMSPC. Ces premiers travaux avaient pour objectifs de composer des films à base de FLG transparents conducteurs comparables à l'ITO. Un autre objectif était de pouvoir contrôler leur morphologie en vue de les interfacer avec des couches interfaciales de ZnO, comme celles déjà étudiées dans cette thèse.

Malgré l'importance de la rugosité des films intégrant des NTC, les premiers résultats obtenus ont montré l'à-propos de notre approche et l'intérêt des matériaux à base de FLG comme matériaux transparents conducteurs en remplacement de l'ITO pour le photovoltaïque organique. Lors de ces expérimentations, nous avons montrée que le ZnO avait une très bonne croissance sur les films à base de graphène.

Les très bonnes performances de transparence obtenues après les recuits à 500 °C sur les films FLG:NTC/ZnO prouvent également qu'il existe des conditions dans lesquelles ces films peuvent être comparés à l'ITO. La conductivité de ces films doit être encore améliorée et cela sans l'utilisation des NTC pour revenir à des rugosités compatibles avec un bon fonctionnement des couches supérieures de ces films dans les cellules photovoltaïques inverses. L'optimisation de la percolation des feuilles de graphène dans les films de FLG est l'une des clés de la réussite de ces recherches. En effet, une bonne percolation des feuilles de FLG pourrait avoir des effets très positifs sur la conductivité de ces films mais également sur la rugosité et la transparence de ces derniers.

Ces investigations se poursuivent actuellement à travers le doctorat d' A. Pirzado qui a rejoint ce projet en 2012. Plusieurs voies de recherche sont à l'étude de cette thèse :

- Recherche sur les mécanismes de percolation des feuilles de graphène (conditions théoriques et expérimentales) en vue d'améliorer la conductivité des films de FLG (sans NTC) ;
- étude de la compatibilité de nos processus avec les substrats flexibles ;
- applications des techniques de transfert par lithographie douce pour l'exploitation de recuits thermiques élevés (ex : 800 °C).

Références

- 6-1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *The Rise of graphene*, Nature Mat., **6**, 183, 2007.
- 6-2. J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes*, **4**, 43–48, 2010.
- 6-3. S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, and D. Y. Kim, *Efficient and flexible ITO-free organic solar cells using highly conductive polymer anodes*, Adv. Mater., **20**, 4061-4067, 2008.
- 6-4. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, Nature **442**, 282-286, 2006.
- 6-5. K. Tvingstedt and O. Inganäs, *Electrode grids for ITO-free organic photovoltaic devices*, Adv. Mater., **19**, 2893-2897, 2007.
- 6-6. F. C. Krebs, *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, Solar Energy materials & Solar Cells, **93**, 394-412, 2009.
- 6-7. M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2255, 2000.
- 6-8. F. Schwierz, *Graphene transistors*, Nature Nanotech., **5**, 487-496, 2010.
- 6-9. G. B. Murdoch, S. Hinds, E. H. Sargent, S. W. Tsang, L. Mordoukhovski, and Z. H. Lu, *Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics*, Appl. Phys. Lett., **94**, 213301, 2009.
- 6-10. A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, and M. Chhowalla, *Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells*, Appl. Phys. Lett., **87**, 203511, 2005.
- 6-11. X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, and S. Dai, *Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids*, Chem. Commun., **46**, 4487-4489, 2010.
- 6-12. A. N. Obraztsov, *Chemical vapour deposition: making graphene on a large scale*, Nature Nanotech., **4**, 212-213, 2009.
- 6-13. I. Janowska, K. Chizari, O. Ersen, S. Zafeiratos, D. Soubane, V. Da Costa, V. Speisser, C. Boeglin, M. Houllé, D. Bégin, D. Plee, M.-J. Ledoux, and C. Pham-Huu, *Microwave synthesis of large few-layer graphene sheets in aqueous solution of ammonia*, Nano Res., **3**, 126–137, 2010.
- 6-14. Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, *Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells*, Small, **6**, 307–312, 2010.
- 6-15. N. Macher, *Préparation d'électrode à base de graphène*, rapport de stage de fin d'étude de Master Ingénierie en Chimie des Matériaux, LMSPC, Université de Strasbourg, 2011.
- 6-16. L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, *Langmuir–Blodgett assembly of graphite oxide single layers*, J. Am. Chem. Soc., **131**, 1043-1049, 2009.
- 6-17. J. A. Rogers, *Electronics: A diverse printed future*, Nature, **468**, 177-178, 2010.

Conclusion Générale

Synthèse

Comme nous l'avons étudié dans cette thèse, le développement et l'exploitation des couches interfaciales sont devenus aujourd'hui des thèmes de recherche incontournables face aux défis de l'industrialisation et de la commercialisation des cellules solaires organiques (**Chapitre 1**). Depuis plus d'une dizaine d'années de nombreux travaux ont été menés de part le monde pour étudier et évaluer l'influence des matériaux d'interface et de leurs techniques de dépôt sur les performances de ces dispositifs. Le rôle des couches interfaciales est multiple et le principal challenge que les chercheurs ont à faire face n'est plus seulement d'optimiser les performances d'efficacité mais de maîtriser l'adéquation du fameux triptyque : rendement, procédés et stabilité de ces composants organiques.

Avant d'aborder nos travaux de recherche proprement dits, cette thèse nous a permis de rendre compte des différentes formes et structures du photovoltaïque organique et de l'état de l'art dans le domaine des couches interfaciales (**Chapitre 2**). Nous avons ainsi analysé l'émergence des oxydes métalliques déposés par voie sèche, lesquels permettent aujourd'hui d'envisager une nouvelle approche de fabrication dans ce secteur technologique.

Parmi ces matériaux d'interface, l'oxyde de Zinc (ZnO) est en train de devenir le matériau de référence pour le photovoltaïque organique. Cependant, avant d'aborder cette thèse, peu d'études avaient encore confrontées ce matériau comme couches interfaciales déposées par voie sèche dans le cas de procédés de type roll-to-roll ou de l'utilisation de substrats flexibles. C'est dans ce contexte que s'est formée notre collaboration avec nos partenaires de l'IPCMS, lesquels ont apporté leur expertise dans le domaine des oxydes métalliques et des techniques de dépôt par voie sèche et plus particulièrement celle par pulvérisation cathodique.

Pour construire cette thèse, nous nous sommes appuyés sur quatre thèmes du photovoltaïque organiques et étudiés les propriétés et l'apport et des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique dans ces configurations: (i) structures conventionnelles et inverses, (ii) substrats rigides et flexibles, (iii) procédés *roll-to-roll* et (iv) matériaux transparents conducteurs à base de graphène.

Dans le chapitre consacré à l'étude des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour cellules photovoltaïques conventionnelles (**Chapitre 3**), nous avons abordé la problématique de pulvérisation sur des substrats organiques de type P3HT:PCBM. Pour réduire les contraintes physiques dues à cette configuration, nous avons optimisé nos conditions pour des dépôts à basses températures (< 40 °C). La faisabilité des cellules photovoltaïques et l'apport des couches interfaciales de ZnO a ainsi été démontrés et les dégradations occasionnées sur les couches actives de P3HT:PCBM diminuées et analysées en fonction de l'épaisseur des films de ZnO déposés.

Une solution de recuit progressif a été proposée pour restaurer les dégradations occasionnées par le procédé de pulvérisation. Cette méthode a permis de retrouver la fonctionnalité des cellules les plus dégradées (épaisseur de la couche pulvérisée la plus importante). En analysant expérimentalement les effets de recuit aux interfaces des cellules, nous avons proposé et validé un scénario de ségrégation verticale impliquant les éléments de la couche de P3HT:PCBM et les couches interfaciales de ZnO et PEDOT:PSS dans la configuration de pulvérisation étudiée.

Dans le chapitre consacré à la structure inverse des cellules photovoltaïques organiques (**Chapitre 4**), nous avons abordé les propriétés des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats flexibles. Une étude comparative sur des substrats rigides a également été développée. Ainsi, des conditions de pulvérisation et de traitements thermiques post-dépôts des couches de ZnO ont été prospectées dans le cas de substrats PEN/ITO et verre/ITO avant l'élaboration et la caractérisation photovoltaïque des cellules.

Lors de l'étude employant des substrats flexibles (PEN/ITO), le seuil de recuits des couches interfaciales de ZnO a été trouvé à 160 °C. Entre ce palier thermique et 180 °C, les performances des cellules sont très nettement redressées, atteignant des valeurs tout à fait comparables avec celles obtenues avec des substrats rigides. Cependant, au-delà de 180 °C, la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) diminue brutalement entraînant une baisse des performances photovoltaïques des cellules avant leur limitation physique d'exploitation.

Cette réduction a été attribuée à la modification des propriétés de la couche active de P3HT:PCBM, laquelle pourrait être due à l'augmentation de la taille des cristallites du P3HT qui pourrait avoir d'autres conséquences sur le fonctionnement des cellules photovoltaïques. En effet, pour le substrat flexible, cet agrandissement se conjugue avec une meilleure organisation des chaînes de polymères de P3HT ce qui favoriserait la diffusion du PCBM à l'interface avec le ZnO. Par conséquent, il existerait un seuil de recuit favorisant la phase de ségrégation verticale des éléments P3HT et PCBM avec la couche interfaciale de ZnO. Cela expliquerait la disparition brutale du comportement en « contre-diode » observée sur les caractéristiques J-V des cellules à 160 °C.

Dans le cas des substrats rigides, un tel phénomène de dilatation thermique n'ayant pas lieu, l'ordonnance du P3HT se produirait sous l'effet d'un autre mécanisme de diffusion. En effet, ce mécanisme de diffusion pourrait avoir lieu à la surface des couches interfaciales, il est donc tout à fait raisonnable de penser que le P3HT s'ordonne à mesure que les températures de recuit augmentent.

Dans le chapitre consacré à l'étude de la compatibilité des cellules intégrant des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique avec des procédés de type *roll-to-roll*, nous avons proposé une méthode de détachement et d'impression basée sur des principes de lithographie douce (**Chapitre 5**). Nous avons ainsi démontré la fonctionnalité et atteint des performances tout à fait satisfaisantes avec des structures conventionnelles et inverses dont la couche active à base de P3HT:PCBM avait été imprimée par une technique de détachement compatible *roll-to-roll*. Dans le cas des cellules inverses, les substrats flexibles de type PEN employés ont donné des résultats satisfaisants, bien qu'inférieurs à ceux obtenus avec des dispositifs préparés sur des substrats rigides en verre.

Ces premiers développements ont été consacrés à la mise en oeuvre et l'application d'une plateforme expérimentale imitant des procédés de type *roll-to-roll*. Les principes de cet outil, ont été employés pour valider la compatibilité d'élaboration des cellules organiques et plus particulièrement des couches interfaciales développées dans cette thèse avec les principes de la méthode d'impression par technique de rouleau-à-rouleau.

Avant de conclure cette thèse, il nous a paru opportun d'aborder la problématique des couches interfaciales avec des matériaux nouveaux comme ceux à base de graphène. En effet, si nos recherches montrent tout à propos de notre démarche sur les couches interfaciales à base de ZnO déposées par voie sèche, nous pensons que l'avenir de ces développements se situe dans ce type de configuration (**Chapitre 6**).

En collaboration avec le LMSPC (I. Janowska), nous avons ainsi participé à l'élaboration de plusieurs méthodes de synthèse et de dépôt de films à base de graphène de type FLG. Ces premiers travaux avaient pour objectifs de composer des films à base de FLG transparents conducteurs comparables à l'ITO. Un autre objectif était de pouvoir contrôler leur morphologie en vue de les interfacer avec des couches interfaciales de ZnO, comme celles déjà étudiées au cours de cette thèse. Malgré l'importance de la rugosité des films intégrant des NTC, les premiers résultats obtenus ont montré l'intérêt de notre approche et l'intérêt des matériaux à base de FLG comme matériaux transparents conducteurs en remplacement de l'ITO pour le photovoltaïque organique. Lors de ces expérimentations, nous avons montré que le ZnO avait une très bonne croissance sur les films à base de graphène.

Les très bonnes performances de transparence obtenues après les recuits à 500 °C sur les films FLG:NTC/ZnO prouvent également qu'il existe des conditions dans lesquelles ces films peuvent être comparés à l'ITO. La conductivité de ces films doit être encore améliorée et cela sans l'utilisation des NTC pour revenir à des rugosités compatibles avec un bon fonctionnement des couches supérieures de ces films dans les cellules photovoltaïques inverses.

Perspectives

Comme le laisse présager les conclusions précédentes, il ne fait aucun doute que l'avenir des couches interfaciales intégrées dans les cellules photovoltaïques organiques va de plus en plus s'orienter vers l'interfaçage avec de nouveaux matériaux.

Il ne s'agit d'ailleurs pas seulement de matériaux transparents conducteurs comme étudiés avec le graphène dans cette thèse mais également de l'interfaçage avec des nouveaux matériaux organiques, sachant que ce domaine est en pleine évolution et il sera certainement nécessaire de s'adapter aux futures configurations moléculaires, comme celles des petites molécules. Nous n'oublierons pas dans ces problématiques d'interfaçage, le rôle des substrats flexibles, lesquelles comme nous l'avons également étudié modifient les propriétés des matériaux en contact avec les couches interfaciales.

Dans le cas de l'emploi du graphène, nous savons déjà que ce matériau fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine des composants organiques. Ses propriétés de matériaux flexibles, transparents et conducteurs sont sérieusement investiguées en vue du remplacement de l'ITO mais également pour des applications hybrides organiques/graphènes qui pourraient améliorer la stabilité des cellules photovoltaïques. Nos derniers travaux ont montrés la voie à suivre dans le domaine des électrodes transparentes à base de FLG et des couches interfaciales de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Ses recherches pourraient également nous diriger vers d'autres applications en implémentant d'autres matériaux dérivés comme les nanotubes de carbone, également abordés dans cette thèse.

Ces investigations se poursuivent actuellement au sein du LMSPC, en collaboration avec I. Janowska, à travers la thèse de doctorat de A. Pirzado qui a rejoint le LMSPC et l'InESS de en 2012.

Les nouveaux matériaux organiques employés dans les couches actives en remplacement du P3HT:PCBM, comme les couches actives à base de petits molécules, sont également des voies de recherche très intéressante à explorer dans le domaine des couches interfaciales. Par exemple, les effets de diffusion et d'organisation des polymères et molécules de P3HT et PCBM lors des phases de ségrégation verticale restent encore très difficiles à observer, ce qui empêche une bonne compréhension de ces phénomènes. Il existe donc un champ d'investigation très important dans la caractérisation de ces effets dont les résultats pourraient mener à la transformation des couches interfaciales.

Dans ce cadre, nos collègues de l'IPCMS ont déjà commencé à engager certaines actions de collaboration avec des laboratoires français et canadiens et employer des outils de caractérisation adaptés à cette problématique (XPS, SIMS, etc.).

De plus, sous la direction de T. Heiser du laboratoire InESS, nous menons actuellement des investigations sur ces problématiques d'interfaçage entre couches interfaciales et matériaux à base de petites molécules pour couches actives dans le cadre du projet **Interreg Rhin Solar** qui regroupe plusieurs laboratoires et industriels de Strasbourg, d'Allemagne (Karlsruhe, Freiburg) et Suisse (Bâle).

Les recherches envisagées dans le futur poursuivront les mêmes objectifs de compatibilité avec les substrats flexibles et les procédés roll-to-roll déjà initiés dans cette thèse.

Elles pourront également bénéficier de la collaboration dans ces domaines de Y.-A. Chapuis qui a rejoint en 2012 la société Hitachi aux Etats-Unis pour prendre des responsabilités de recherche

dans le domaine de la nanofabrication pour procédés à base de matériaux organiques/inorganiques, impliquant les techniques de nano impression et de déposition par couches atomique (atomique layer deposition - ALD).


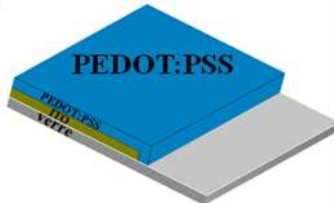

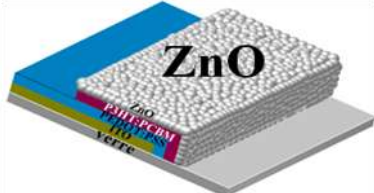
Annexes

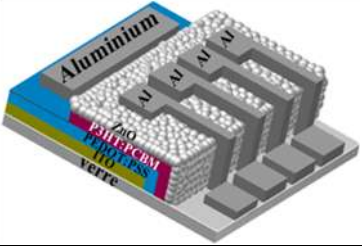
Annexe 3-1

Conditions de fabrication

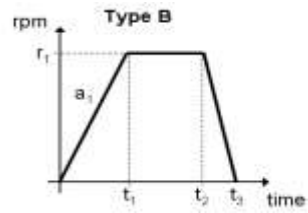
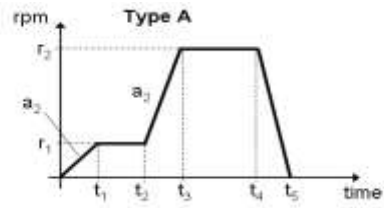
Le **tableau A.3-1** donne les conditions expérimentales de fabrication des cellules photovoltaïques organiques que nous avons réalisées pour une structure normale avec une couche d'interface d'oxyde de zinc (ZnO) déposée par pulvérisateur à RF.

Tab. A.3-1. Conditions de fabrication

Couche	Matériel	Opération	Observation									
Substrat de base	Verre/ITO (Indium Tin Oxide)	Gravure humide ITO: HCL Masquage par ruban adhésif	Lieu : InESS 									
Anode												
Couche conductrice	PEDOT:PSS	Dépôt avec un filtre de 0,42µm Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="494 996 798 1120"> <thead> <tr> <th>r_1 (rpm)</th> <th>α_1 (rpm/s)</th> <th>$t_2 - t_1$ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1800</td> <td>500</td> <td>90</td> </tr> </tbody> </table>	r_1 (rpm)	α_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)	1800	500	90	Lieu : InESS épaisseur = 50 nm 			
r_1 (rpm)	α_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)										
1800	500	90										
Couche active	P3HT:PCBM	Préparation : -Agiter et chauffer à 45°C 24 h avant le dépôt -Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="494 1344 798 1512"> <thead> <tr> <th>r_1 (rpm)</th> <th>α_1 (rpm/s)</th> <th>$t_2 - t_1$ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1100</td> <td>500</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>1600</td> <td>500</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>	r_1 (rpm)	α_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)	1100	500	60	1600	500	30	Lieu de préparation : LIPHT + InESS épaisseur = 120 nm 
r_1 (rpm)	α_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)										
1100	500	60										
1600	500	30										
Couche interface	Oxyde de Zinc (ZnO)	Dépôt par pulvérisation (Pulvérisation Magnétron à radio fréquence)	Lieu : ECPM (avec S. Colis) - des Lames de verre ont été utilisées pour protéger la couche de PEDOT: PSS et l'ITO lors du dépôt de ZnO (cf. Fig. 1) ; 									
			$T^* = 25 \text{ }^\circ\text{C}$									
			$P = 100 \text{ W}$									
			épaisseur = 20nm									

<p>Cathode</p>	<p>Aluminium (Al)</p>	<p>Dépôt par évaporation thermique (taux de dépôt = 1 nm/s)</p>	<p>épaisseur = 130 nm</p>	<p>Lieu : InESS (avec N. Zimmermann)</p> 
-----------------------	---------------------------	---	---------------------------	--

Paramètres du profil de spincoating :




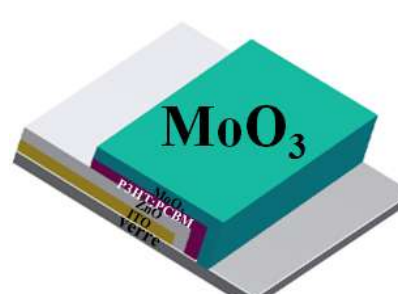


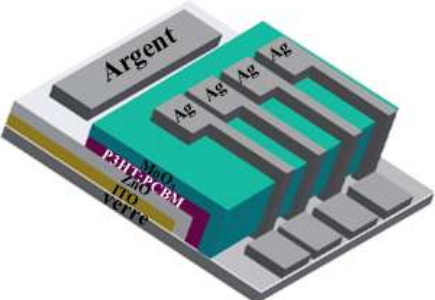
Annexe 4-1

Conditions de fabrication

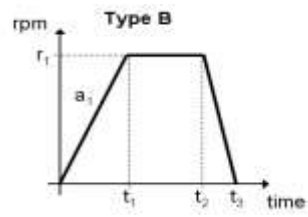
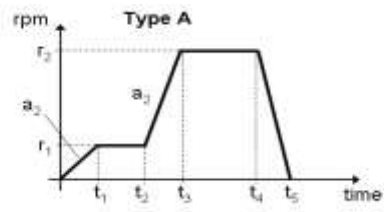
Le **tableau A.4-1** donne les conditions expérimentales de fabrication des cellules photovoltaïques organiques que nous avons réalisées pour une structure normale avec une couche d'interface d'oxyde de zinc (ZnO) déposée par pulvérisateur à RF.

Tab. A.4-1.. Conditions de fabrication

Couche	Matériel	Opération	Observation									
Substrat de base	Verre/ITO (Indium Tin Oxide)	Nettoyage : acétone+éthanol+eau D.I UV Ozone 30minute	Lieu : InESS									
Cathode												
Couche interface	Oxyde de Zinc (ZnO)	Dépôt par pulvérisation (Pulvérisation Magnétron à radio fréquence)	<p>Lieu : ECPM (avec S. Colis)</p> <p>$T^* = 25$ $^{\circ}\text{C}$</p> <p>$P = 100$ W</p> <p>épaisseur $= 54\text{nm}$</p> 									
Couche active	P3HT:PCBM	Préparation : -Agiter et chauffer à 45°C , 24 h avant le dépôt -Dépôt par spin-coating (type B) : <table border="1" data-bbox="414 1433 718 1556"> <thead> <tr> <th>r_1 (rpm)</th> <th>a_1 (rpm/s)</th> <th>$t_2 - t_1$ (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1250</td> <td>500</td> <td>120</td> </tr> <tr> <td>2000</td> <td>500</td> <td>60</td> </tr> </tbody> </table>	r_1 (rpm)	a_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)	1250	500	120	2000	500	60	<p>Lieu de préparation : (Boite à Gang) InESS</p> <p>épaisseur $= 120\text{nm}$</p> 
r_1 (rpm)	a_1 (rpm/s)	$t_2 - t_1$ (s)										
1250	500	120										
2000	500	60										
Couche conductrice	MoO_3	Dépôt par évaporation thermique Vitesse de dépôt : $0.5\text{A}^{\circ}/\text{s}$	<p>Lieu : InESS (avec N. Zimmermann)</p> <p>épaisseur $= 5\text{nm}$</p> 									

<p>Anode</p>	<p>Argent (Ag)</p>	<p>Dépôt par évaporation thermique (taux de dépôt = 1 nm/s)</p>	<p>épaisseur = 130 nm</p>	<p>Lieu : InESS (avec N. Zimmermann)</p> 
---------------------	------------------------	---	---------------------------	---

Paramètres du profil de spincoating :



Annexe 4-2

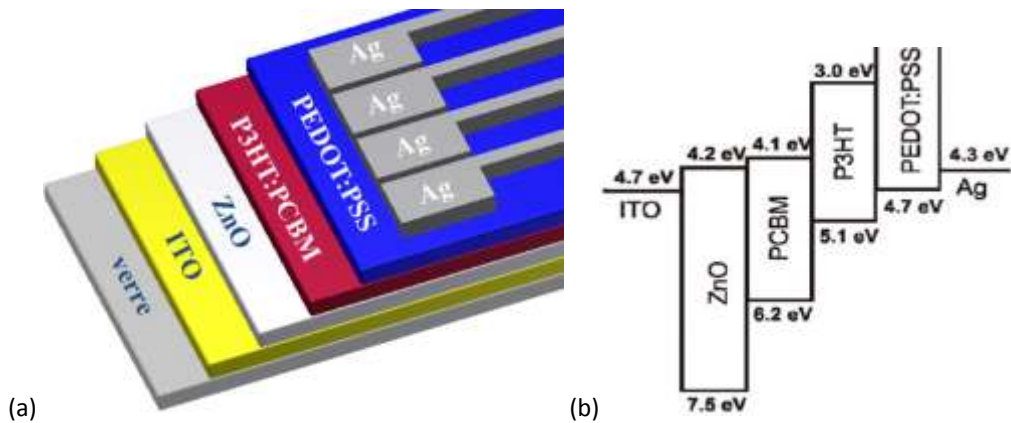


Fig. A.4-2.1. Schématisation de la structure inverse verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag, avec la couche d'interface anodique (PEDOT:PSS), (b) le diagramme énergétique de la structure

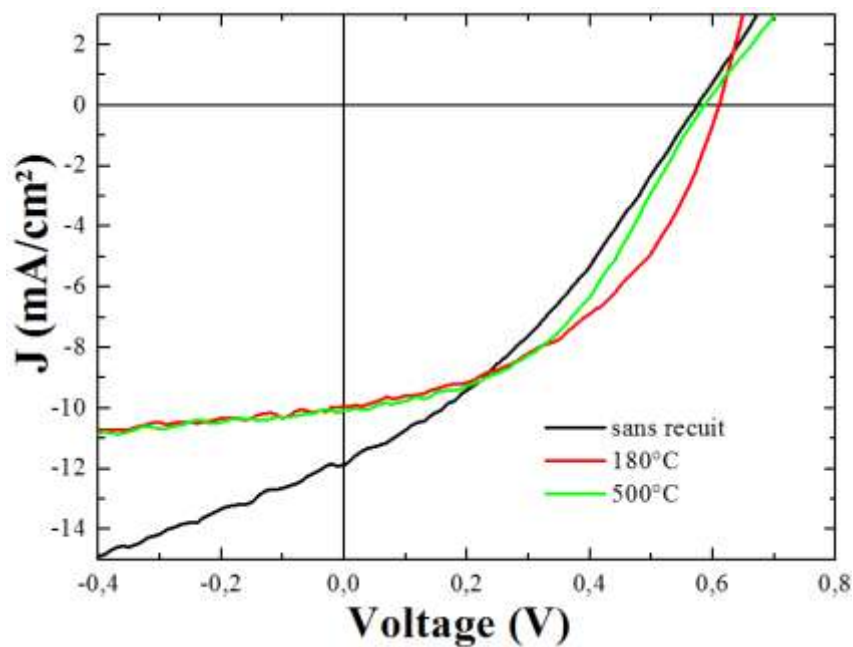


Fig. A.4-2.2. Caractéristiques J(V) des cellules inverse suivant le recuit du ZnO.

Tab. A.4-2. Performances photovoltaïques des cellules inverse PVO verre/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag à différents post-recuits de la couche de ZnO (sans recuit, à 180°C et à 500°C), à noter une cellule de référence sans ZnO.

échantillon	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω .cm ²)	R_{sh} (Ω .cm ²)
Sans recuit	0.58	11.8	33.4	2.29	46.4	90.6
180°C	0.62	9.9	44.1	2.71	14.4	312.5
500°C	0.59	10.0	43.7	2.60	28.1	312.5

Annexe 6-1

Mesures de spectroscopie Raman

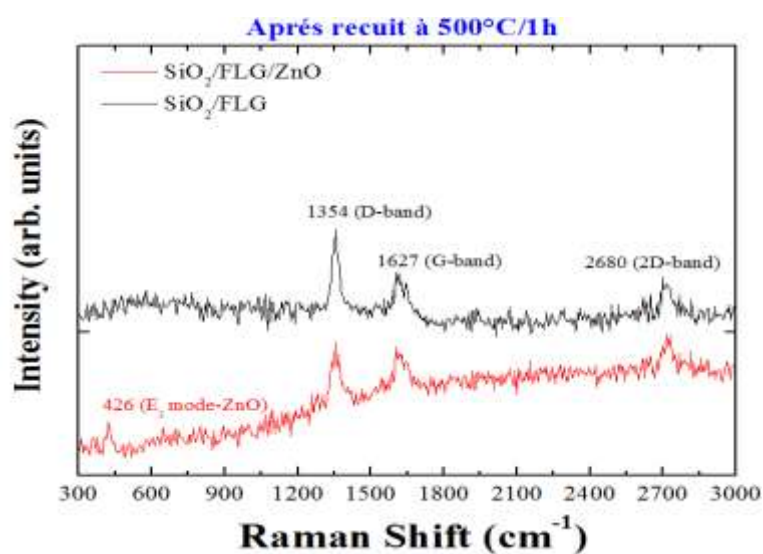


Fig. A.6-1. Spectre Raman du feuillet de graphène et de ZnO déposé sur le feuillet de graphène, subissant un recuit à l'air à 500°C pendant 1 h.

Annexe 6-2

Mesures de diffraction des rayons X

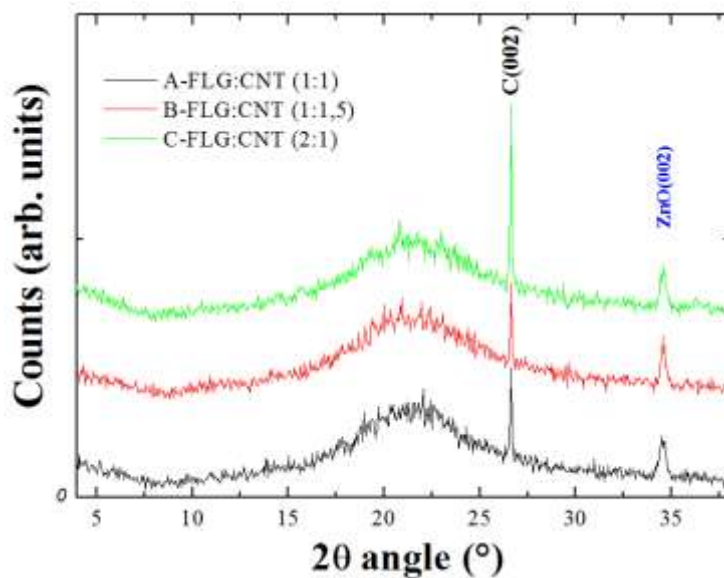


Fig. A. 6-2. Diffactogramme enregistré pour des échantillons de quartz/FLG:CNT/ZnO, après un recuit à 500°C à l'air pendant 1h.

Publication et communication

1. Liste de Publications

1.1. Revues Internationales avec Comité de Lecture

1. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, C. Leuvrey, A. Dinia, P. Lévêque, T. Heiser, and Y.A. Chapuis, "Annealing treatment for restoring and controlling the interface morphology of organic photovoltaic cells with interfacial sputtered ZnO films on P3HT:PCBM active layers," *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1606, **2012**.
2. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser, and Y.A. Chapuis, "Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT:PCBM for organic solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1953, **2011**.

Soumissions en cours :

1. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, A. Dinia, P. Lévêque, T. Heiser, and Y.A. Chapuis, "Efficiency of flexible inverted organic solar cells using sputtered ZnO as cathode interfacial layer," en cours de soumission dans *The Journal of Physical Chemistry C*.
2. **Y. Jouane**, F. Kalhouche, G. Schmerber, and Y.A. Chapuis, "Patterning of photovoltaic polymer-based materials using detachment lithography method and their application in organic solar cells," en cours de soumission dans *Organic Electronics*.

1.2. Communications orales sans actes dans un congrès international

1. **Y. Jouane**, Y.A. Chapuis, A. Dinia, S. Colis, G. Schmerber, T. Heiser, "Post-annealing effects on organic photovoltaic cells with ZnO layer deposited at low-temperature on the top of P3HT:PCBM by RF magnetron sputtering", 2nd International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV 2010), Assisi (Italy), May 23-27, **2010**.
2. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern, A. Dinia, T. Heiser, Y.A. Chapuis, "Ingénierie des interfaces pour le photovoltaïque organique : Approche par pulvérisation de ZnO", 2ème Journée Matériaux et Technologies Organiques et Hybrides pour le Photovoltaïque (MATHEOPV 2010), Strasbourg (France), November 25, **2010**.

1.3. Communications par affiche sans actes dans un congrès international

1. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, A. Dinia, T. Heiser, and Y.A. Chapuis, "Efficient flexible inverted organic solar cells using sputtering deposited ZnO as cathode interfacial layer", European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Organic and hybrid materials for flexible electronics: properties and applications, Strasbourg (France), May 14-18, **2012**.
2. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, P. Lévêque, A. Dinia, T. Heiser, Y.A. Chapuis, "Interfacial ZnO thin films grown by sputtering technique for flexible inverse organic solar cells", European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Advanced inorganic materials and concepts for photovoltaics, Nice (France), May 9-13, **2011**

3. **Y. Jouane**, F. Kahlouche, G. Schmerber, Y.A. Chapuis, "Patterning of photoactive thin films using a detachment stamping technique for organic photovoltaic devices", European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Advanced inorganic materials and concepts for photovoltaics, Nice (France), May 9-13, **2011**
4. **Y. Jouane**, Y.A. Chapuis, T. Heiser, A. Dinia, G. Schmerber, S. Colis, "Effects of ZnO grown by RF sputtering on P3HT:PCBM for photovoltaic applications", European Material Research Society (E-MRS) Spring Conference, Symposium on Advanced Hybrid Materials: Stakes and Concepts, Strasbourg (France), June 7-11, **2010**.

1.4. Communications orales sans actes dans un congrès national

1. **Y. Jouane**, S. Colis, G. Schmerber, P. Levêque, A. Dinia, T. Heiser, and Y.-A. Chapuis, "Ingénierie des interfaces à partir de ZnO déposé par pulvérisation pour l'amélioration des performances de cellules PV organiques", 4ème Journée Scientifique du Pôle Matériaux et Nanosciences d'Alsace PMNA 2011, Strasbourg (France), 18 février **2011**.
2. **Y. Jouane** et Y.-A. Chapuis, Apport des techniques de micro- et nano-fabrication telles que la lithographie douce dans la conception de cellules photovoltaïques organiques ; 3ème Journée Scientifique du Pôle Matériaux et Nanosciences d'Alsace - PMNA 2009, Mulhouse (France), 8 octobre **2009**.

Apport des couches interfaciales à base d'oxyde de Zinc déposé par pulvérisation dans les performances des cellules photovoltaïques organiques compatibles avec des substrats flexibles

Résumé

L'exploitation des couches interfaciales à base de d'oxydes métalliques ouvre des perspectives nouvelles dans le domaine des cellules photovoltaïques organiques (PVOs). Cette thèse s'inscrit dans le développement, la caractérisation et l'analyse de couches interfaciales, à base d'oxyde de zinc (ZnO), déposées par pulvérisation cathodique, dans l'élaboration de dispositifs solaires compatibles avec des substrats flexibles et des procédés « roll-to-roll ». Après un état de l'art du domaine, une première étude sera consacrée à l'apport et à l'optimisation des dépôts par pulvérisation cathodique des films de ZnO sur des couches actives de P3HT:PCBM dans le cas de structures conventionnelles. Une seconde partie mettra en évidence l'importance des procédés de recuit des couches de ZnO déposées sur des substrats flexibles ou rigides à base d'ITO pour des structures inverses de cellules PVOs flexibles. Suite à ces études, l'élaboration de ces dispositifs sera testée et validée à partir de techniques inspirées de la lithographie douce. L'interfaçage des films de ZnO avec de nouveaux matériaux tel que le graphène sera également abordé dans ces recherches.

Mots-clés : Couches interfaciales, Ingénierie des interfaces, Photovoltaïque matériaux organiques, pulvérisation cathodique, Lithographie douce, électronique imprimée, Oxyde de Zinc (ZnO), ségrégation verticale des mélanges organiques.

Résumé en anglais

Exploring interfacial layers based on metal oxides opens new perspectives in the field of organic photovoltaic (OPV). This thesis takes place in development, characterization and analysis of Zinc Oxide (ZnO) based interfacial layers, deposited by sputtering in the preparation of solar cells devices compatible with flexible substrates and "roll-to-roll" process. After a state of art, the first study will focus on contribution and optimization of ZnO films sputtered on active layer (P3HT:PCBM) for conventional structures. A second study will highlight the importance of annealing processes of ZnO layers deposited on flexible and rigid substrates based on ITO for inverse flexible solar cells. Following these studies, the development of the devices will be tested and validated using printing techniques inspired from soft lithography. Finally, new materials as graphene will be interfaced with ZnO layers and discuss in this research.

Key words: Interface layers, Interface engineering, Organic Photovoltaic materials, sputtering, soft lithography, printed electronics, Zinc Oxide (ZnO), Vertical segregation of organic mixtures.