Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT

Pierre Balthazar Lechêne

▶ **To cite this version:**

Pierre Balthazar Lechêne. Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENA023 . tel-00978943

HAL Id: tel-00978943

https://theses.hal.science/tel-00978943

Submitted on 15 Apr 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de l'Ingénieur**

Arrêté ministériel : Arrêté ministériel du 7 août 2006

Présentée par

Pierre, Balthazar LECHÊNE

Thèse dirigée par **Gérard PERRIER**
et codirigée par **Rémi de Bettignies**

préparée au sein **Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement**
et de **École Doctorale Sciences et Ingénierie des Systèmes de l'Environnement et des Organisation**

Conception, caractérisation et durée de vie de cellules photovoltaïques organiques tandems à base de PCDTBT

Thèse soutenue publiquement le **18 novembre 2013**,
devant le jury composé de :

M., Gilles HOROWITZ
Directeur de Recherche CNRS , LPICM, École Polytechnique (Palaiseau), Président

M., Yvan BONNASSIEUX
Professeur, LPICM, École Polytechnique (Palaiseau) , Rapporteur

M., Guillaume WANTZ
Maître de Conférence, IMS, IPB/ENSCBP, Université de Bordeaux (Bordeaux), Rapporteur

M, Raphaël CLERC
Professeur, Institut d'Optique (Saint-Etienne), Examinateur

M., Gérard PERRIER
Maître de Conférence, LOCIE, Université de Savoie (Le Bourget-du-Lac), Directeur de thèse

M., Rémi de BETTIGNIES
Ingénieur CEA Liten, DTS/LMPV (Le Bourget-du-Lac), Co-Directeur de thèse

RÉSUMÉ

Pour être viable économiquement, les cellules photovoltaïques organiques doivent dépasser 10 % de rendement et atteindre plusieurs milliers d'heure de durée de vie. Les cellules tandems constituent une voie probante d'augmentation des rendements. Ce travail de thèse a pour objectifs l'élaboration de cellules organiques tandems puis l'étude de leur fonctionnement et de leur vieillissement. Dans un premier temps, les paramètres gouvernant le rendement de cellules photovoltaïques organiques sont examinés sur le modèle de cellules simples à base de PCDTBT. Des caractérisations s'appuyant sur la spectroscopie d'impédance mettent en valeur le rôle joué par chacune des couches constitutives de la cellule. Dans un deuxième temps, un protocole de fabrication des cellules tandems connectées en série est établi. Celui-ci traite successivement les trois points critiques pour l'efficacité des tandems : choix des polymères aux absorptions complémentaires, puis mise au point de la couche intermédiaire (CI) et enfin optimisation des épaisseurs. Une attention particulière est portée au fonctionnement de la CI. Pour optimiser les épaisseurs, un programme de simulation des phénomènes optiques est élaboré et ses prédictions comparées aux résultats expérimentaux. Enfin, le vieillissement des cellules simples et tandems est étudié sur des temps de plusieurs centaines ou milliers d'heures. Les diminutions de performances observées sont liées à la dégradation des couches d'interface tandis que la couche active semble stable. Les cellules tandems organiques présentent un fort potentiel pour l'obtention de rendements élevés et stables dans le temps.

ABSTRACT

In order to reach commercialization, organic photovoltaic solar cells need to reach efficiencies above 10 % and achieve lifetimes of several thousands of hours. Tandem solar cells are a way of improving the efficiencies. The objectives of this work are therefore to study the fabrication process, the operation and the ageing of organic tandem solar cells. First, single solar cells based on the active material PCDTBT are used as model to investigate the factors governing the cells efficiencies. Using characterization techniques such as impedance spectroscopy, the roles played by each layer of the cells are identified. Based on these results, a protocol to make series tandem cells is developed. Each of its steps is dedicated to treating a key aspect of tandem cells : choice of complementary absorbing polymers, design of the intermediate layer (IML) and thickness optimization. The functioning of the IML is subjected to a particular attention. To optimize the thicknesses, optical phenomena are numerically simulated. The prediction thus made are then compared to experimental results. Finally, the ageing of single and tandem cells is investigated on time spans ranging from several dozens to several thousands of hours. It is shown that the device degradation can be linked to poor ageing of the interface layers, while the active layer stays stable. Organic tandem cells are promising candidates to reach both high efficiencies and long lifetime.

L'ignorant affirme, le savant doute, le sage réfléchit,
Aristote

À Maxi, René Mercier, René Dzagoyan et Brigitte Jalabert

Remerciements

Rares sont les accomplissements solitaires.

Si j'ai eu le bonheur d'utiliser pendant trois ans soleil, évaporateur et tournette, si j'ai pu découvrir les subtilités du photovoltaïque organique, si j'ai eu le plaisir enfin de rédiger ce manuscrit, ce n'est qu'en tant qu'ultime acteur d'une longue chaîne humaine dont chaque maillon a été essentiel à la réussite de cette thèse. Je tiens donc à exprimer ici ma plus profonde reconnaissance et ma plus chaleureuse sympathie à toutes celles et à tous ceux qui y ont participé.

Mes plus vifs remerciements vont d'abord à Rémi de Bettignies et Gérard Perrier pour m'avoir si bien guidé tout au long de ces trois ans. Leurs conseils avisés, leur bienveillance, leur soutien et leur confiance ont largement contribué au succès de ma thèse. J'ai beaucoup apprécié travailler avec eux, ils ont su me faire grandir scientifiquement ainsi qu'humainement et je garde un souvenir heureux de nos nombreux moments de partage.

Je souhaite ensuite rendre hommage aux institutions qui ont rendu possible cette thèse : le CEA et l'Assemblée des Pays de Savoie pour les financements ; l'Université de Savoie, le LOCIE et surtout le LMPV à qui j'étais rattaché. Plus particulièrement je remercie l'ensemble des membres du LMPV et du LOCIE, notamment Stéphane Guillerez et Benoît Stutz de m'avoir accueilli et hébergé.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Christine Mir (LMPV), Elisabeth Desbos, Martine Villard, Isabelle D'Errico (LOCIE) et Monique Hétru (ED SISEO) pour leur aide précieuse face à toutes les démarches administratives qu'il a fallu affronter au cours de la thèse. Sans elles, je n'en serais jamais venu à bout et j'aurais probablement sombré dans un océan de mélancolie.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de leurs travaux : David Duché, Jean-Jacques Simon, Mathieu Baudrit, Mathieu Senghor et Jocelyne Leroy, entre autres ; sans oublier Mireille et l'équipe de l'IMN pour leur fabuleux TiO_x.

Je tiens à saluer et remercier Gilles Horowitz qui a suivi ma thèse dès ses débuts, a veillé à son bon déroulement et dont les recommandations expertes se sont avérées salvatrices.

Ma reconnaissance va également à Raphaël Clerc pour ses conseils inestimables, son temps et le grand plaisir que j'ai eu à discuter avec lui.

Plus généralement, je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour leur rôle, pour leur intérêt dans mon travail et la qualité des discussions que nous avons partagées. Ma reconnaissance va notamment à Guillaume Wantz et Yvan Bonnassieux qui ont bien voulu officier comme rapporteurs.

Enfin, il va sans dire que les personnes les plus marquantes et les plus influentes dans nos vies sont celles qui peuplent notre quotidien. L'immense richesse de mes années de thèse, la joie que j'ai eue à venir chaque jour leur sont dues. Un grand merci - avec ma plus chaude amitié - à Solenn (et son sourire charmeur), Stéphane C. (pour ses opinions affûtées, ses bananes et tant d'autres choses encore), Matthieu (inénarrable Camarade de laboratoire, de sciences, de vie ; et son inséparable dindon !), Noëlla (pour sa rigueur et son affabilité), Mathilde (pour le soleil de ses yeux et de sa conversation), Pascal (Monsieur le directeur de toutes les machines), Caroline (si sympathique !), Florence (qui a supporté avec bien-

veillance mon désordre pendant trois ans), Patrick (Awesomeness personified), Arnaud M. (l'incomparable Chouquette, la classe incarnée), Clément B. (le grand facétieux), Cyril (sa persévérance inébranlable), Arnaud Leroy (pour nos expériences communes, notamment capillaires), Mathieu S. (le bonheur sur pattes), Aurélie (et sa motivation inépuisable), Fabien (le chanteur d'opéra du mois), Boris (sportif dans l'âme), Céline (me pardonneras-tu un jour ?), Mélodie (pour son énergie pétillante), Gaëlle (et ses longues discussions), Muriel (sa douceur rassurante), Guillaume (bon courage !) Anaïs Clément et Lucille (pour leur jeunesse insouciante), Rémi (pour sa passion communicative), Stéphane G. (pour son humour caustique) et tous les autres dont j'ai pu apprécier la compagnie et la conversation, Bruno Éric, Marion, Manuel, Dominique Loïc, Lionel, Sylvie, Marc, Baptiste, Jordi, sans oublier les Dames de l'Accueil (Isabelle Véronique et Amira). Cette liste ne peut malheureusement être exhaustive, les absents me pardonneront, je l'espère, leur omission et mon manque de mémoire.

Je voudrais également remercier les doctorants du LOCIE et en particulier Sébastien, Clara, Parfait et Adrien pour leur joie de vivre et leur accueil inconditionnel.

Pour finir, je tiens à saluer mes proches, mes amis et mes estimés confrères ou consoeurs doctorants. L'amitié sublime l'adversité en liens impérissables. Merci infiniment à ma famille et à Lucile pour leur soutien inépuisable. Mes pensées se tournent ensuite vers Benjamin B. et Olivier T., dont je ne peux résumer la fraternité de nos liens. Cette liste ne serait pas complète si elle ne faisait honneur aux membres de l'ACT (*Tarotus vincerit*), les docteurs Alexandre Oury, Sébastient Grolleau et (bientôt) Julien Laurent, ainsi que Mademoiselle Perrine Oudart.

À toutes et tous un immense merci encore.

Zinzinement vôtre,

BZR

Table des matières

Introduction **3**

1 Quelques notions élémentaires **7**

1.1 Architecture et fonctionnement des cellules 7

1.2 Mesure des performances 8

1.2.1 Présentation 8

1.2.2 Méthodologie 10

1.3 Comportement électronique 11

1.3.1 Tension de circuit ouvert 12

1.3.2 Courant de court-circuit 13

1.3.3 Facteur de forme 14

1.4 Conclusion 14

I Cellules simples **15**

2 Simulations optiques **17**

2.1 Description du modèle 17

2.1.1 Cadre et hypothèses 18

2.1.2 Onde dans un milieu et passage d'une interface 18

2.1.3 Propagation de l'onde à travers une couche 19

2.1.4 Cas d'un multi-couche : écriture du champ interne 21

2.1.5 Énergie absorbée et calcul du courant 23

2.1.6 Implémentation du programme 24

2.2 Données expérimentales et validation du programme 24

2.2.1 Données expérimentales 24

2.2.2 Validation optique du programme 26

2.2.3 Validation électrique du programme : prédiction de courant 29
2.3 Conclusion 30

3 Optimisation de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ 31
3.1 PCDTBT : État de l'art au début de la thèse 31
3.2 Méthodologie 34
3.2.1 Objectif 34
3.2.2 Polymères 35
3.2.3 Protocole de fabrication des cellules 35
3.2.4 Diagramme de bandes 36
3.3 Étude de la couche de transport des trous 37
3.3.1 PEDOT : PSS 37
3.3.2 Perspectives pour la couche de transport de trous 38
3.4 Étude de la couche de transport des électrons 40
3.4.1 Intérêt 40
3.4.2 Solvant pour les nanoparticules 40
3.4.3 Conditions de recuit du TiO_x 42
3.4.4 Influence de l'épaisseur de la couche de nanoparticules 46
3.5 Utilisation du ZnO comme couche transporteuse d'électrons 48
3.5.1 Caractérisation du ZnO 48
3.5.2 Comparaison en cellules du ZnO avec le TiO_x 48
3.6 Composition de la couche active PCDTBT : $PC_{71}BM$ 51
3.6.1 $PC_{61}BM$ ou $PC_{71}BM$? 51
3.6.2 Ratio PCDTBT : $PC_{71}BM$ 52
3.6.3 Solution, solvants et additifs 52
3.7 Étude de l'influence de l'épaisseur de couche active 57
3.7.1 Variation expérimentale de l'épaisseur 57
3.7.2 Simulations optiques 60
3.8 Implémentation complète et échelle supérieure 62
3.9 Analyse postérieure de la littérature 62
3.9.1 Sensibilité du PCDTBT : $PC_{71}BM$au recuit 64
3.9.2 Performances à grande épaisseur de couche active 65
3.10 Conclusion 65

4 Caractérisation des cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ 67

4.1 Étude couche à couche des cellules . . . 67

4.1.1 Courbes J(V) . . . 67

4.1.2 Étude des tensions et potentiels . . . 70

4.1.3 Recombinaisons . . . 72

4.1.4 Conclusion . . . 73

4.2 Spectroscopie d'impédance . . . 74

4.2.1 Présentation rapide . . . 74

4.2.2 Application aux dispositifs partiels . . . 75

4.2.3 Mesure de mobilité . . . 83

4.3 Conclusion . . . 88

II Cellules tandems 89

5 Tandems : état de l'art 91

5.1 Présentation . . . 91

5.2 Premières tandems organiques et évolution . . . 92

5.2.1 Passage à la voie liquide . . . 95

5.3 La course aux rendements : petit bestiaire . . . 97

5.3.1 Les cellules gagnantes . . . 97

5.3.2 Mentions honorables et conclusion . . . 98

5.4 Fonctionnement et optimisation des tandems . . . 100

5.4.1 Courbes J(V) et fonctionnement . . . 100

5.4.2 Optimisation des cellules tandems . . . 102

5.5 Conclusion . . . 102

6 Mise au point de cellules tandems 105

6.1 Identification des matériaux pour la couche intermédiaire . . . 105

6.1.1 Matériau transporteur de trous . . . 105

6.1.2 Validation de l'HTL Solar N en sous-cellule . . . 107

6.1.3 Bilan de l'élaboration de la couche intermédiaire . . . 108

6.2 Choix et étude du polymère à faible bande interdite . . . 109

6.2.1 Choix du polymère . . . 109

6.2.2 Étude succincte du polymère 2 . . . 110

6.3 Premières cellules tandems . . . 117
6.4 Conclusion . . . 119

7 Étude de la couche intermédiaire 121
7.1 Fonctionnement de la couche intermédiaire . . . 121
7.1.1 Introduction . . . 121
7.1.2 Rôles de la couche intermédiaire . . . 122
7.2 Vérification expérimentale du contact ohmique . . . 125
7.3 Étude de l'interface oxyde - HTL . . . 128
7.4 Conclusion . . . 130

8 Optimisation des cellules tandems 133
8.1 Introduction . . . 133
8.1.1 Adaptation de la simulation au cas des tandems . . . 133
8.2 Épaisseurs de la couche intermédiaire . . . 134
8.3 Épaisseurs des couches actives . . . 137
8.3.1 Simulations . . . 137
8.3.2 Résultats expérimentaux . . . 141
8.3.3 Comparaison entre expérience et simulations . . . 149
8.3.4 Méthode des EQE pour la recherche de l'optimum . . . 151
8.4 Conclusions . . . 152

III Vieillissement 155

9 Vieillissement des cellules 157
9.1 Origines du vieillissement . . . 157
9.1.1 Généralités . . . 157
9.1.2 Le cas du PCDTBT . . . 159
9.1.3 Bilan . . . 160
9.2 Étude du vieillissement des cellules à base de PCDTBT et TiO_x . . . 160
9.2.1 Méthodes . . . 160
9.2.2 Stabilité intrinsèque . . . 161
9.2.3 Exposition à la lumière . . . 161
9.2.4 Caractérisation . . . 164

9.3 Vieillissement spontané des cellules PCDTBT à base de ZnO 168
9.3.1 Observations expérimentales 168
9.3.2 Hypothèses sur l'origine de la forme en S 169
9.3.3 Démonstration expérimentale 171
9.4 Conclusion 172
9.5 Vieillissement des cellules à base de Polymère 2 173
9.5.1 Vieillissement en stockage 173
9.5.2 Vieillissement sous illumination des cellules avec le PEDOT VPAI . 174
9.5.3 Vieillissement sous illumination de cellules avec l'HTL Solar N . . . 177
9.6 Cellules tandems PCDTBT / P2 178
9.6.1 Stabilité sous éclairement 179
9.6.2 Variation des différents potentiels au cours de l'illumination 181
9.7 Conclusions 183

IV Conclusion **185**

Bibliographie **191**

Listes des figures **210**

Listes des tables **217**

Introduction

Introduction

La maîtrise d'une nouvelle source d'énergie ou la découverte de matériaux aux propriétés inédites sont à l'origine d'un grand nombre des révolutions techniques majeures qui ont marqué l'histoire de l'humanité. Les exemples abondent et les premiers sont les plus éloquents : domestication du feu et travail de la pierre font entrer l'homme dans le Paléolithique. La mise en oeuvre du cuivre marque son entrée dans le Chalcolithique, celle du bronze et du fer dans les Âges du même nom. Plus proche de nous, la révolution industrielle du XIXème siècle n'a pu démarrer qu'avec la mise au point du moteur à vapeur et de la sidérurgie moderne.

A l'inverse, l'absence de la forme d'énergie ou du matériau adéquat s'avère rédhibitoire au développement de toute innovation. Par exemple, Ctésibios d'Alexandrie avait, au III$^{\text{ième}}$ siècle avant Jésus-Christ, déjà ébauché le concept du moteur à réaction, l'éolipyle. Cependant, à cause de l'inaptitude de la métallurgie de l'époque, cette invention se cantonna au statut de curiosité. Similairement, Léonard de Vinci avait imaginé nombre des véhicules du XX$^{\text{ième}}$ siècle (avion, hélicoptère, char d'assaut), mais leur réalisation fut restreinte par les contraintes techniques de l'époque.

Ainsi, le fondement de toute innovation repose sur la disponibilité de matériaux et de sources d'énergie adaptés à sa réalisation.

Du XXème siècle jusqu'à nos jours, le progrès technologique s'est accéléré grâce à la domestication de nouvelles sources d'énergie (pétrole, hydroélectricité, vent, soleil) ainsi qu'à la maîtrise de matériaux aux propriétés nouvelles (semi-conducteurs, aluminium, composites, terres rares, etc...). Les matériaux organiques conducteurs s'inscrivent dans cette continuité. Les possibilités offertes par ces matériaux et les dispositifs associés peuvent marquer l'histoire si le progrès qu'ils apportent constitue une rupture par rapport aux technologies actuelles.

Les propriétés de conduction des matériaux organiques, et particulièrement des polymères, ont été découvertes initialement au XIX$^{\text{ième}}$ siècle [1]. Elles ont ensuite constitué un sujet d'étude tout au long du XXième siècle. L'intérêt pour les matériaux organiques conducteurs a connu un bond véritable en 1977, avec la publication de deux études sur la conductivité record et ajustable du polyacetylène [2, 3]. Cette découverte valut le prix Nobel de chimie à ses auteurs Alan Heeger, Hideki Shirakawa et Alan MacDiarmid. Depuis, le domaine des matériaux organiques conducteurs et semi-conducteurs a connu une forte expansion et représente aujourd'hui un axe de recherche important.

Par rapport aux semi-conducteurs classiques, comme le silicium, les semi-conducteurs or-

ganiques possèdent une combinaison unique d'atouts : ils sont d'abord relativement peu coûteux à synthétiser. Surtout, ils peuvent être mis en solution et utilisés sous cette forme, ce qui ouvre la voie à leur déploiement à large échelle pour un coût très faible, par l'emploi de procédés d'impression ou d'enduction rouleau-à-rouleau. L'empreinte énergétique liée à leur fabrication est ainsi considérablement réduite [4]. De plus, ils peuvent être déposés sur des substrats flexibles et légers, comme le plastique. Enfin, leurs propriétés électroniques peuvent être variées à l'envie grâce à la synthèse chimique. Ces caractéristiques forment un ensemble unique qui ouvre la voie à des applications inaccessibles aux autres technologies.

L'énergie portée par la lumière du soleil représente sans conteste l'une des sources d'énergie les plus abondantes sur terre. Face aux défis majeurs que doivent relever nos sociétés - amenuisement des ressources naturelles et émissions excessives de gaz à effet de serre - exploiter cette énergie constitue une solution attrayante. Or, pour s'en servir, l'homme a besoin de la convertir sous une forme qui lui est utile, comme l'électricité.

La découverte de l'effet photovoltaïque date de 1839 [5] et son explication par Albert Einstein, dans le cadre de l'effet photoélectrique, de 1905 [6]. Mais ce n'est qu'en 1954 et grâce à la mise au point de la jonction p-n que la première cellule photovoltaïque moderne apparait [7]. Son efficacité de conversion de l'énergie, inédite à l'époque, s'établissait à 6 %. Depuis, les technologies photovoltaïques se sont considérablement diversifiées et les efficacités les plus élevées atteignent maintenant 44 % [8]. Pourtant, l'électricité issue du photovoltaïque ne représente qu'une part marginale de la consommation de nos sociétés : 0.5 % dans le monde, en 2012. La généralisation de l'usage du photovoltaïque est limitée par son coût excessif. Dans cette perspective, il est intéressant de mettre au point des panneaux photovoltaïques économiques. L'utilisation de semi-conducteurs organiques est une voie prometteuse pour baisser significativement le coût de l'énergie solaire. La réussite de cette technologie et son impact sur la production d'énergie sont liés à l'amélioration nécessaire des rendements de conversion ainsi qu'à l'allongement de la durée de vie des dispositifs. Seule l'obtention de performances suffisantes sur ces deux points permettra l'émergence de la technologie sur des marchés de plus en plus larges et son développement à grande échelle.

Le photovoltaïque organique se décline en deux familles selon la taille des molécules employées : les petites molécules et les polymères. L'usage des petites molécules dans les cellules solaires permet un contrôle fin de leurs propriétés mais exige généralement des procédés de fabrication coûteux. Leur utilisation sous la forme d'encre est actuellement explorée. A l'inverse, les cellules à base de polymères semi-conducteurs ont toujours été employées par voie liquide et compatibles avec des procédés de fabrication à faible coût. Cependant, elles offrent souvent un moins bon rendement. Cette thèse s'intéresse exclusivement à cette deuxième famille.

Pour être commercialement intéressantes, les cellules photovoltaïques organiques doivent faire preuve d'un rendement de l'ordre de 10 % en plus d'une durée de vie de plusieurs années. La progression des efficacités est entravée par le fait que les molécules organiques n'absorbent qu'une faible portion de la lumière du soleil. De nombreux travaux ont porté sur la synthèse de nouveaux polymères disposant d'une gamme d'absorption élargie. Une voie alternative pour pallier à cette limitation consiste à superposer deux cellules dont

les matériaux ont des absorptions complémentaires. Cela forme une cellule tandem. Il est communément admis que seule une combinaison de la sorte permettra d'aller au-delà des 10 % de rendement [9].

Cependant, l'assemblage de deux sous-cellules en une seule est une opération délicate qui pose de nouvelles questions : comment choisir les matériaux complémentaires ? Comment connecter les deux sous-cellules efficacement ? Quelles performances attendre et comment les maximiser ? Il faut de plus que la cellule tandem conserve les avantages du photovoltaïque organique (imprimabilité, coût) et qu'elle dispose d'une durée de vie suffisante. Est-ce envisageable ? Cette thèse vise à mettre au point des cellules tandems avec l'objectif d'apporter des éléments de réponse à ces questions

Dans cette perspective, la première partie de ce travail consiste à étudier la fabrication de cellules simples. Pour cela, le poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di- 2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) a été sélectionné comme cheval de bataille car ce polymère était le plus performant au début de cette thèse. De nombreux aspects de la fabrication des cellules simples seront examinés afin de comprendre de quelle façon ils affectent les performances finales. Puis, ces cellules seront analysées à l'aide d'une gamme d'outil de caractérisation pour approfondir la connaissance de leur fonctionnement.

Une fois la confection des cellules simples maîtrisée sur le PCDTBT, une deuxième partie s'attachera à la fabrication des cellules tandems. Elle s'articulera en deux temps. Dans un premier temps, elle identifiera les deux composants supplémentaires des tandems : le polymère constituant la deuxième sous-cellule complémentaire au PCDTBT et la couche qui connectera les deux sous-cellules de la tandem. Cette couche, nommée couche intermédiaire (CI), fera l'objet d'une attention particulière. Dans un deuxième temps, la fabrication et l'optimisation des cellules tandem seront étudiées.

Enfin, une dernière partie s'intéressera au vieillissement de chaque cellule simple et des cellules tandems résultantes.

Chapitre 1

Quelques notions élémentaires

L'objectif de ce chapitre est de présenter très succinctement les bases du fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques.

1.1 Architecture et fonctionnement des cellules

La première cellule photovoltaïque organique avec un rendement de l'ordre de 1 % a été mise au point en 1986 [10]. Celle-ci consistait simplement en deux couches de petites molécules organiques différentes encadrées par deux électrodes. Dans cette structure, les électrons et trous générés par l'absorption de la lumière étaient séparés à l'interface entre les deux couches, puis se dirigeaient chacun vers son électrode respective à travers l'un des matériaux. Depuis, la constitution des cellules a considérablement évolué mais le principe fondamental est resté le même : un couple de molécules organiques prises entre deux électrodes.

Aujourd'hui, les cellules organiques à base de polymère sont typiquement formées de 5 couches :

– une électrode conductrice transparente,
– une couche d'interface pour sélectionner un type de charges,
– la couche active (CA) organique, qui absorbe la lumière et génère des charges,
– une autre couche d'interface sélectionnant l'autre type de charges,
– une contre-électrode, le plus souvent métallique.

La couche active est l'élément central de la cellule. C'est elle qui génère le courant. Selon le paradigme actuel, qui date de 1995 [11], elle se constitue d'un mélange d'un matériau donneur et d'un matériau accepteur. Dans notre cas, le donneur est un polymère, tandis que l'accepteur est un dérivé de fullerène. Le polymère absorbe la lumière ce qui génère en son sein un exciton, c'est-à-dire un électron lié à un trou. Pour que ces charges se séparent, l'exciton doit migrer au sein du polymère jusqu'au voisinage proche d'une molécule d'accepteur. Là, l'électron est transféré sur le fullerène et les deux charges se trouvent séparées. Ce transfert est quantitatif et quasi-instantané [12]. Une fois séparés les deux porteurs de charge se déplacent vers les électrodes, chacun dans leur domaine respectif : les électrons en passant de fullerènes en fullerènes, les trous le long des chaînes de polymère. Cependant, la

durée de vie de l'exciton est très courte, elle ne lui permet de parcourir qu'une dizaine de nanomètres à travers le polymère. S'il ne se dissocie pas à temps, les deux charges opposées qui le composent se recombinent et l'énergie résultante est dissipée sous forme de chaleur.

La morphologie du mélange donneur / accepteur doit donc respecter deux critères. D'une part, elle doit permettre à tous les excitons d'atteindre une interface entre polymère et fullerène en temps voulu. Étant donnée leur longueur de diffusion, cela signifie que les domaines de polymère pur ne peuvent excéder la vingtaine de nanomètres en dimensions. D'autre part, les charges doivent disposer d'un chemin continu qui les conduise jusqu'aux électrodes sans quitter leur phase. Cela impose que polymères et fullerènes ne soient pas trop intimement mélangés, sous peine de créer quantité de culs-de-sacs. Le contrôle de la morphologie de la couche active est ainsi crucial pour que la cellule soit efficace.

A chaque extrémité de la couche active se trouve une couche d'interface qui assure la jonction avec les électrodes. Si de telles couches ne sont pas indispensables, elles améliorent considérablement le fonctionnement des cellules. Ces couches sont sélectives, c'est-à-dire qu'elles ne laissent passer et ne transportent en leur sein qu'un seul type de charge. Pour cette raison, elles sont parfois nommées couches transporteuses d'électrons ou couches transporteuses de trous. Leur rôle est multiple. Premièrement, elles empêchent les excitons de quitter la couche active sans se dissocier et limitent les courants de fuite. Deuxièmement, elles permettent d'adapter le travail de sortie appliqué aux bornes de la couche active pour améliorer l'extraction des charges. Enfin, elles peuvent servir à améliorer la répartition du champ optique dans la cellule.

Pour finir, à l'extérieur des couches interfaciales se trouvent les électrodes qui récupèrent les charges extraites par celles-ci. Elles forment les bornes de la cellule. L'une d'entre elle au moins est transparente, généralement du côté du substrat, lui aussi transparent (verre ou plastique). Le matériau conducteur transparent le plus communément employé - y compris dans cette thèse - est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO).

Traditionnellement, l'architecture de la cellule est dite standard ou inverse selon que la couche transporteuse de trous est mitoyenne à l'ITO ou à l'électrode métallique.

1.2 Mesure des performances

1.2.1 Présentation

Par définition, l'efficacité de conversion d'énergie d'une cellule est égale au ratio entre la puissance électrique maximale qu'elle peut fournir et la puissance lumineuse qu'elle reçoit. La mesure de la densité de courant J délivrée par une cellule éclairée en fonction de la tension V appliquée à ses bornes permet de déterminer la puissance électrique maximale qu'elle développe. Celle-ci correspond au point où le produit JV est maximal. V_{max} et J_{max} désignent la tension et la densité courant délivrées par la cellule à son point de fonctionnement maximal. La figure 1.1 illustre la courbe J(V) typique d'une cellule.

Plusieurs grandeurs peuvent être extraites de ce graphique. Les deux plus importantes sont la tension de circuit ouvert, V_{oc}, et la densité de courant, J_{sc}. La V_{oc} est la tension pour laquelle le courant est nul. Similairement, la densité de courant de court-circuit (par

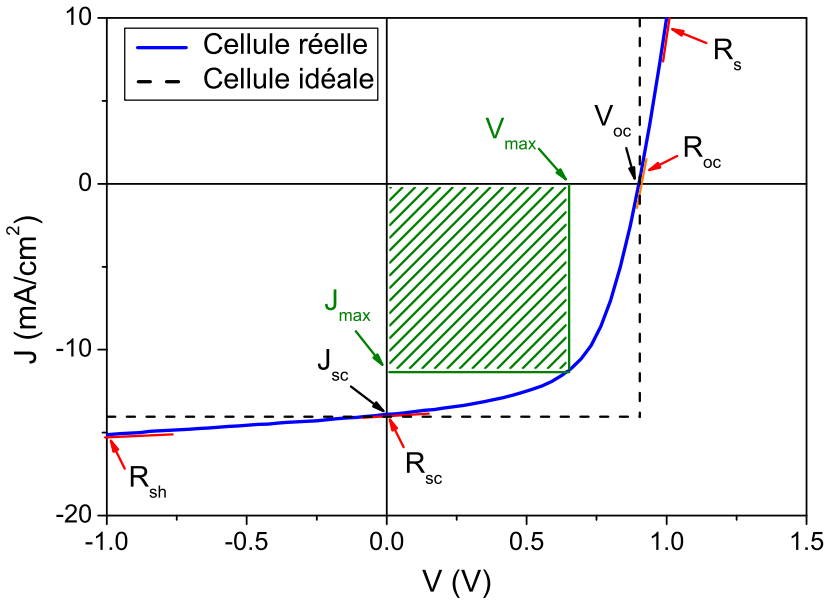


FIGURE 1.1 – Courbes J(V) typiques d'une cellule solaire réelle et d'une diode idéale.

abus de langage, on dira simplement « courant »), J_{sc}, correspond à la densité de courant délivrée par la cellule lorsque la tension à ses bornes est nulle. Enfin, le facteur de forme (FF) mesure l'écart du comportement de la cellule à l'idéalité. Les cellules photovoltaïques sont des diodes. La courbe J(V) d'une diode idéale apparaît sur la figure 1.1, et sa puissance maximale vaut $V_{oc} \times J_{sc}$. Le facteur de forme s'exprime :

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{oc} J_{sc}} \tag{1.1}$$

L'efficacité se déduit ensuite de ces trois grandeurs clés :

$$PCE = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{inc}} \tag{1.2}$$

Où P_{inc} est la puissance lumineuse incidente.

D'autres informations utiles peuvent être extraites de la courbe J(V). L'inverse de la pente de la courbe est homogène à une résistance. La pente de la partie de la courbe où V> V_{oc} est corrélée à la résistance série R_s de la diode. Pour mesurer cette résistance, la pente de la courbe est évaluée au moins 0.5 V au-dessus de la V_{oc}. Quant à la pente de la partie horizontale de la courbe J(V), pour V< 0, elle donne accès à la résistance de fuite, ou résistance shunt R_{sh}, de la diode. Celle-ci est généralement évaluée à -2 V de tension. Le facteur de forme est directement influencé par les valeurs de la résistance série à la tension de circuit ouvert, R_{oc}, et la valeur de la R_{sh} à circuit ouvert, R_{sc}, qui sont données par les pentes de la courbe en ces différents points (V=V_{oc} et V= 0 V).

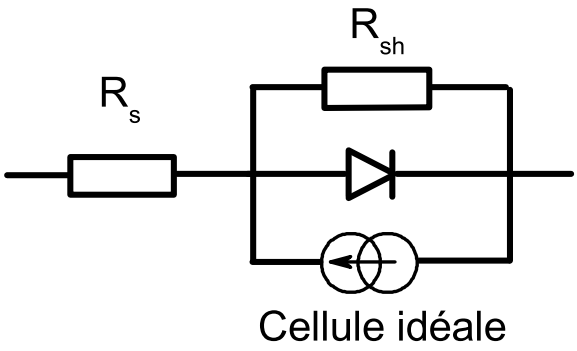


FIGURE 1.2 – Schéma équivalent d'une cellule faisant apparaître les résistances séries et shunt.

Comme l'efficacité peut dépendre de la puissance et du spectre de la lumière incidente, il est nécessaire à des fins de comparaison de disposer d'une lumière standard. La norme internationale correspond au spectre de la lumière solaire reçue sur terre avec une puissance de 1000 $W.m^{-2}$ (spectre AM 1.5).

1.2.2 Méthodologie

Tout au long de cette thèse, de nombreux résultats expérimentaux vont être présentés sous la forme de mesures de performances de cellules. Ces performances incluent PCE mais aussi tensions de circuit ouvert, courants de court-circuit, facteurs de forme, résistances séries ou shunts. Pour que les résultats soient représentatifs, au moins six cellules (sur trois substrats avec deux cellules par substrat) sont réalisées pour chaque lot. Généralement, les valeurs présentées sont donc les moyennes des mesures obtenues pour ces six cellules, en retirant de la statistique les cellules dont les performances sont jugées aberrantes. Dans la plupart des cas, la décision de ne pas prendre en compte une cellule est immédiate, si la cellule est en court-circuit par exemple. Dans d'autres cas, l'exclusion est choisie sur la base d'une performance trop éloignée du reste du groupe (une V_{oc} de 500 mV pour un groupe à 900 mV en moyenne par exemple). Les moyennes faites avec 3 cellules ou moins seront identifiées. L'écart-type des moyennes est généralement indiqué.

Malgré ces précautions, il reste qu'un échantillon de 4 à 6 cellules est très petit pour avoir une véritable valeur statistique. Pour que les comparaisons entre les cellules d'une même expérience aient du sens, il importe que toutes soient réalisées en même temps. Cette contrainte forte limite la taille des échantillons. Ceci étant dit, il est courant de trouver dans la littérature scientifique des résultats obtenus sur des échantillons aussi faibles, parfois même avec une seule cellule.

Parallèlement aux valeurs moyennes, des courbes expérimentales seront présentées. Comme il est peu pratique de moyenner des courbes, chaque courbe présentée est la courbe d'une seule cellule (ou échantillon) jugée représentative de son lot. Il pourra donc y avoir de légers écarts entre les valeurs données dans le texte ou en tableau et ce qui sera lisible sur les graphiques.

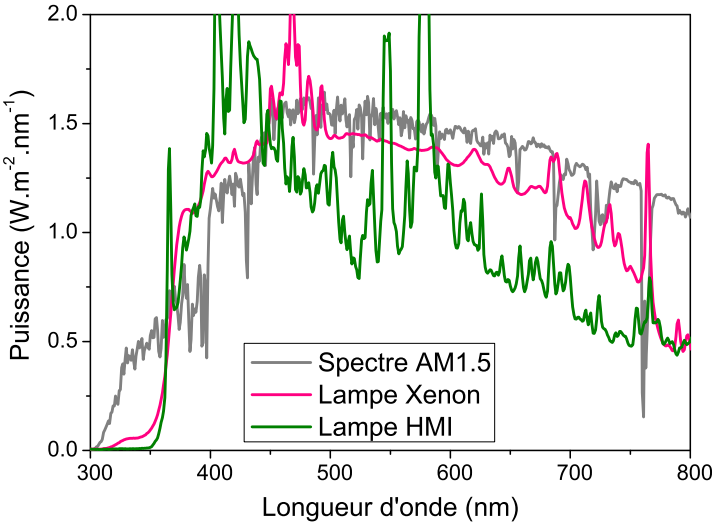


FIGURE 1.3 – Spectre de référence du soleil AM 1.5 et spectres des simulateurs solaires employés au cours de cette thèse selon le type de lampe.

Au cours de cette thèse, les performances photovoltaïques des cellules ont été mesurées à température ambiante en boîte à gant. La réponse électrique était enregistrée par un Keithley SMU 2400 alors que l'illumination provenait d'un simulateur solaire KSH Solar Constant 575, monté avec une lampe HMI (halogénures métalliques) et un filtre UV, calibré à 1000 $W.m^{-2}$ avec une cellule silicium étalonnée. En fin de thèse, ce simulateur solaire a été remplacé par un Oriel Newport 69920 avec lampe Xénon. Le procédé de calibration restant le même. Or, ces deux simulateurs solaires, même calibrés, ont des spectres lumineux différents. Ceux-ci sont donnés figure 1.3. Le spectre de la lampe HMI est comparativement plus riche dans le bleu que la lampe Xénon et plus pauvre dans le rouge. Ces variations de spectre pourront avoir une influence sur les mesures de performances des cellules. Ces cas seront signalés lorsqu'ils se présenteront.

1.3 Comportement électronique

La physique des semi-conducteurs organiques s'inspire en grande partie des concepts développés pour les semi-conducteurs classiques. Cependant, certaines relations vérifiées par les matériaux inorganiques ne s'appliquent pas au cas de l'organique et doivent être adaptées. La relation d'Einstein liant coefficient de diffusion et mobilité en est un exemple [13].

Ainsi, parler de structure de bandes pour un mélange de molécules organiques nécessite déjà de franchir un pas. En général, la couche active est considérée comme un matériau semi-conducteur homogène effectif. La bande de valence est assimilée à la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) du polymère, tandis que la bande de conduction correspond à l'orbitale non occupée la plus basse (LUMO) de l'accepteur. L'écart entre les deux pseudo-bandes constitue la bande interdite qui peut être peuplée ou non de pièges. Cependant,

cette bande interdite électrique effective n'est pas celle qui dirige l'absorption du matériau : comme c'est le polymère qui assure la conversion de photons en électrons excités, la bande interdite optique est l'écart entre la HOMO et le LUMO du polymère.

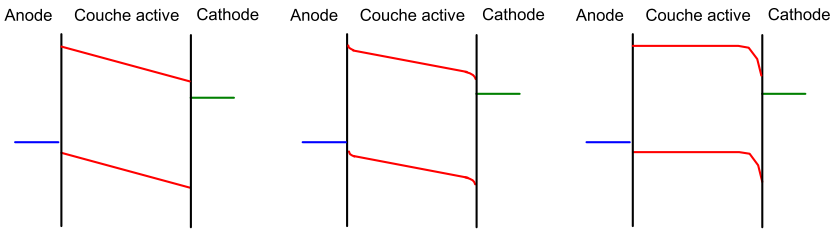


FIGURE 1.4 – Structures de bandes schématiques de couches actives organiques. (a) Modèle des bandes droites. (b) Modèle des bandes droites avec courbure aux interfaces. (c) Modèle de la jonction Schottky.

Au sein d'une cellule il existe trois représentations de la structure de bandes de la couche active à l'équilibre, illustrées sur la figure 1.4. La plus simple consiste à considérer que les bandes sont des droites, comme si la couche active était en fait un isolant [14] (modèle des bandes droites). Dans ce cas, la pente de la courbe est constante et s'achève brusquement à l'interface avec les électrodes. Ce modèle peut également être valide pour un matériau organique pur, comme le pentacène [15]. Une deuxième représentation, proche de la première, considère également que les bandes sont presque des droites mais qu'elles se courbent dans le voisinage des interfaces [16, 17, 18] (modèle avec courbure aux interfaces). Enfin, un troisième modèle principalement défendu par le groupe de Juan Bisquert [19] [20] propose une structure radicalement différente, équivalente à une jonction de Schottky, au sein de laquelle les bandes sont plates avec une forte courbure à une interface. Il semble que ce type de structure ait été observé expérimentalement au moins une fois [21]. Il est possible que la représentation la plus appropriée diffère selon les matériaux aux interfaces ou les couches actives considérées [22].

1.3.1 Tension de circuit ouvert

La tension de circuit ouvert, lorsque la cellule est illuminée en régime stationnaire, correspond à la différence des niveaux de Fermi à chaque électrode. A l'équilibre, ceux-ci sont alignés avec les quasi-niveaux de Fermi de la couche active pour chacun des porteurs. Or, ces quasi-niveaux de Fermi ne peuvent dépasser les limites de la bande interdite : bande de conduction pour le quasi-niveau de Fermi des électrons et bande de Valence pour le quasi-niveau de Fermi des trous. Ainsi, pour une couche active donnée, la tension de circuit ouvert maximale est fixée par les bornes de la bande interdite :

$$V_{oc}^{max} = \frac{1}{q}(E_{LUMO}^{A} - E_{HOMO}^{D}) \tag{1.3}$$

Où q est la charge élémentaire, A désigne l'accepteur et D le donneur. Dans la pratique, il a été observé que la V_{oc} des cellules plafonne généralement à cette valeur maximale moins un facteur de perte empirique égal à 0.3 eV [23].

1.3.2 Courant de court-circuit

Le courant de court-circuit est le courant extrait de la cellule lorsqu'une tension nulle est appliquée à ses bornes. Dans cette situation, il existe entre les extrémités de la couche active une différence de potentiel égale à la différence de travaux de sortie des électrodes, appelée potentiel de diffusion. Dans les cellules idéales la pente de la courbe à V=0 est horizontale (R_{sh} infinie), et le J_{sc} atteint la valeur maximale du courant disponible. C'est-à-dire que le potentiel de diffusion suffit à extraire la totalité des charges photo-générées au sein de la couche active.

La génération du photo-courant se déroule en plusieurs étapes :

1. Absorption de la lumière et formation d'excitons
2. Migration et dissociation des excitons
3. Migration des charges jusqu'aux interfaces
4. Extraction des charges

Chacune de ces étapes peut être source de perte en courant et nécessite donc une attention spécifique. La lumière non absorbée correspond à autant de charges générées en moins. La cellule doit dont être optimisée optiquement pour maximiser la mise à contribution de la lumière incidente. Puis, une fois la lumière absorbée et les excitons générés, il est nécessaire de les dissocier avant qu'ils ne se recombinent. Comme expliqués plus haut, cela nécessite la mise en place d'une morphologie particulière.

Même une fois séparées, les charges libres peuvent se recombiner avant d'être extraits de la couche active. Il existe deux familles de recombinaison. La première, nommée recombinaison de Shockley-Read-Hall ou recombinaison monomoléculaire, correspond à la situation où un porteur de charge se fait piéger puis recombine avec une charge libre opposée. Dans la deuxième famille, appelée recombinaison bimoléculaire ou recombinaison de Langevin, la recombinaison se produit entre deux charges libres se rencontrant. Le type de recombinaison dominant dépend beaucoup de la couche active et de la présence de pièges en son sein. Il est également possible que les matériaux aux interfaces offrent des sites de recombinaison.

Une mesure expérimentale permet de quantifier l'ensemble de ces pertes : l'efficacité quantique. Celle-ci établit le ratio du nombre de charges extraites de la cellule sur le nombre de charges théoriquement disponibles, c'est-à-dire si tous les photons participaient au photo-courant. L'efficacité quantique externe (EQE) fait le compte à partir du nombre de photons incidents à la cellule. Elle englobe donc tout le processus. L'efficacité quantique interne (EQI), elle, prend pour base le nombre de photons effectivement absorbés par la cellule. Elle mesure donc plus spécifiquement les pertes affectant les charges mêmes.

$$EQE = \frac{\text{Nb de charges récoltées}}{\text{Nb de photons incidents}} \quad EQI = \frac{\text{Nb de charges récoltées}}{\text{Nb de photons absorbés}} \tag{1.4}$$

L'EQE se détermine expérimentalement en mesurant le courant délivré par une cellule éclairée par une lumière monochromatique d'intensité connue. L'EQE est donc connue pour chaque longueur d'onde. L'EQI se déduit de l'EQE en la pondérant avec l'absorption de la cellule (mesurée par spectrométrie).

1.3.3 Facteur de forme

Le facteur de forme mesure l'écart à l'idéalité d'une cellule. En tant que tel, il est influencé par de très nombreux facteurs. Ceux qui affectent la V_{oc} ou le J_{sc} peuvent également être néfastes pour le FF. Il en existe également d'autres : une trop grande résistance série, l'existence d'un courant de fuite, la présence d'une contre-diode dans la structure de la cellule, etc... Les meilleures cellules organiques ont généralement un facteur de forme compris entre 60 % et 70 %.

1.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'architecture type d'une cellule et son fonctionnement ont été sommairement présentés. Les performances d'une cellule se mesurent à l'aune de plusieurs paramètres. Chacun de ces paramètres est le reflet de phénomènes se produisant à l'intérieur des cellules. La compréhension de l'influence de ces phénomènes sur les performances mesurées expérimentalement permettra d'établir des diagnostics lors de l'élaboration des cellules.

Première partie

Cellules simples

Chapitre 2

Simulations optiques

Les cellules organiques étudiées dans cette thèse sont formées d'un empilement de couches planes dont les épaisseurs sont de l'ordre de la dizaine ou la centaine de nanomètres. Cette échelle est inférieure à la longueur de cohérence de la lumière du soleil (environ 500 nm)[24, 25], ce qui signifie que des interférences lumineuses peuvent survenir au sein des cellules et *a fortiori* à l'intérieur de chaque couche. Ces interférences forment des zones de forte intensité lumineuse et d'autres où la luminosité est quasiment nulle dont il faut tenir compte. Selon la position de la couche active par rapport à ces noeuds ou ces ventres d'intensité, le photo-courant varie grandement, passant aisément du simple au double. Les interférences jouent donc un rôle majeur ; et modéliser la répartition du champ optique dans la cellule constitue un outil précieux. Ce chapitre expose le développement sous Matlab d'un programme informatique de simulation de la répartition et de l'absorption du champ lumineux au sein des cellules. La simulation de l'absorption dans la couche active sert ensuite à déduire le courant de court-circuit d'une cellule. Tout au long de cette thèse, le programme sera employé pour évaluer le rôle des phénomènes optiques dans les observations expérimentales.

2.1 Description du modèle

Si la théorie de la propagation de la lumière dans les solides date de la fin du XIX^{iéme} siècle [26], ce sont les travaux de Petersson *et al.* [27] qui ont inauguré l'emploi d'un outil de simulation des comportements optiques et électriques pour les cellules organiques. La partie optique est physiquement exacte, elle a donc été implémentée telle quelle par de nombreux groupes de recherche sur l'OPV qui l'emploient couramment [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. La modélisation électrique est, elle, plus délicate et les méthodes de modélisation varient selon les auteurs [27, 35, 36, 37]. Ici, nous nous contenterons de développer la partie optique. Les paragraphes ci-dessous établissent brièvement les équations et le raisonnement à partir desquels le programme a été implémenté.

2.1.1 Cadre et hypothèses

Le cadre de l'étude est un empilement fini de couches planes normales à l'axe de l'étude (axe des x). Pour chaque couche, le milieu est supposé continu, homogène et isotrope. L'épaisseur, les permittivités diélectrique (ϵ) et magnétique (μ) ainsi que les indices optiques de réfraction (n) et d'absorption (κ) de chaque couche sont supposés connus. De plus, l'étude suppose que la perméabilité magnétique relative des milieux est égale à 1 dans la gamme de longueur d'onde étudiée, ce qui permet d'écrire $\mu = \mu_0$. Enfin, l'absence de densités surfaciques de charge et de courants à la surface des interfaces est admise en hypothèse. L'étude considère uniquement la lumière sous incidence normale car ce cas est représentatif des conditions standards des cellules photovoltaïques.

2.1.2 Onde dans un milieu et passage d'une interface

Soit un milieu d'indice complexe $\tilde{n}_1 = n_1 - j\kappa_1$. Les équations de Maxwell [26] permettent d'écrire l'équation de propagation du champ électrique :

$$\Delta E = \mu\epsilon \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \tag{2.1}$$

La solution de l'équation 2.1 pour une onde électromagnétique plane monochromatique unidimensionnelle donne l'équation d'onde 2.2. L'onde se déplace dans le sens positif des x et l'origine est choisie telle que le déphasage de l'onde soit nul.

$$E_1(x) = E_0\ e^{-jk_1 x} = E_0\ e^{-(\frac{\kappa_1 \omega}{c} x)}\ e^{-j(\frac{n_1 \omega}{c} x)} \tag{2.2}$$

où E_0 est l'amplitude initiale de l'onde, ω sa pulsation, c la vitesse de la lumière dans le vide, $k_1 = \frac{\tilde{n}_1 \omega}{c}$, x et t les positions spatiales et temporelles. L'identité liant induction ($\overrightarrow{B}$) et champ magnétiques ($\overrightarrow{H}$), $\overrightarrow{B} = \mu\overrightarrow{H}$ et l'équation de Maxwell-Faraday donnent le lien entre le champ électrique et le champ magnétique :

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{E} + \mu \frac{\partial \overrightarrow{H}}{\partial t} = \overrightarrow{0} \tag{2.3}$$

Soit maintenant un deuxième milieu, d'indice $\tilde{n}_2 = n_2 - j\kappa_2$, ayant une interface nommée a avec le premier milieu à la position x_a. Cette interface est plane, de vecteur normal $\overrightarrow{n_a}$ et normale à la progression de l'onde électromagnétique. À l'interface, une partie du faisceau lumineux est transmise et l'autre réfléchie. Dans la suite, $E^+_{i,j}$ et $E^-_{i,j}$ désignent respectivement les amplitudes des ondes progressives et rétrogrades (sens négatif en x) dans le milieu i à l'interface j. La même convention est prise pour H. À l'interface a, les relations de passage s'écrivent :

$$\begin{array}{l} \overrightarrow{n_a} \wedge (\overrightarrow{E_{2,a}} - \overrightarrow{E_{1,a}}) = \overrightarrow{0} \\ \overrightarrow{n_a} \wedge (\overrightarrow{H_{2,a}} - \overrightarrow{H_{1,a}}) = \overrightarrow{J_{s,a}} = \overrightarrow{0} \end{array} \tag{2.4}$$

Où $\overrightarrow{J_{s,a}}$ est le courant surfacique parcourant l'interface, supposé nul. Les amplitudes des rayons correspondants sont proportionnelles à l'amplitude du rayon incident selon les coefficients de Fresnel de réflexion (r) et transmission (t) (équation 2.5).

$$\begin{aligned} E_{1,a}^{+} &= E_0 e^{-\frac{\kappa_1 \omega}{c} x_a} \\ E_{1,a}^{-} &= r\ E_{1,a}^{+} \\ E_{2,a}^{+} &= t\ E_{1,a}^{+} \end{aligned} \tag{2.5}$$

La combinaison des équations 2.4 et 2.5 permet d'exprimer les relations de passage en amplitude :

$$\begin{aligned} E_{2,a}^{+} = E_{1,a}^{+} + E_{1,a}^{-} \quad &\Leftrightarrow \quad t\ E_{1,a}^{+} = E_{1,a}^{+} + rE_{1,a}^{+} \\ H_{2,a}^{+} = H_{1,a}^{+} + H_{1,a}^{-} \quad &\Leftrightarrow \quad t\ \eta_2 E_{1,a}^{+} = \eta_1 (E_{1,a}^{+} - E_{1,a}^{-}) \end{aligned} \tag{2.6}$$

Où η_i est l'impédance du milieu i ($\eta_i = \frac{|E_i|}{|H_i|} = \tilde{n}_i \epsilon_0 c$). La résolution de l'équation 2.6 donne l'expression des coefficients de Fresnel :

$$r = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad \text{et} \quad t = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \tag{2.7}$$

Ainsi, dans chacun des deux milieux, les équations d'onde s'écrivent :

$$E_1(x) = E_0\ e^{-jk_1 x} + r\ E_{1,a}^{-}\ e^{jk_1 x} \tag{2.8}$$

et

$$E_2(x) = E_{2,a}^{+}\ e^{-jk_2 x} \tag{2.9}$$

2.1.3 Propagation de l'onde à travers une couche

Ajoutons maintenant un troisième milieu S ($\tilde{n}_S$) à la suite du milieu 2, et nommons b leur interface commune (x_b). Le milieu 2 forme donc une couche d'épaisseur $d = x_b - x_a$ entre le milieu 1 et le milieu S, comme sur la figure 2.1. L'objectif est de déterminer les coefficients globaux r_g et t_g permettant d'exprimer en fonction du champ incident le champ réfléchi dans le milieu 1 et le champ sortant de l'empilement dans le milieu de sortie S.

À chaque interface j (a ou b) les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques sont continues et leurs valeurs seront désignées E_j et H_j. Cela donne :

À l'interface a :

$$\begin{aligned} E_a &= E_{1,a}^{+} + E_{1,a}^{-} = E_{2,a}^{+} + E_{2,a}^{-} \\ H_a &= H_{2,a}^{+} + H_{2,a}^{-} = \frac{1}{\eta_2}\ (E_{2,a}^{+} - E_{2,a}^{-}) \end{aligned} \tag{2.10}$$

Et à l'interface b :

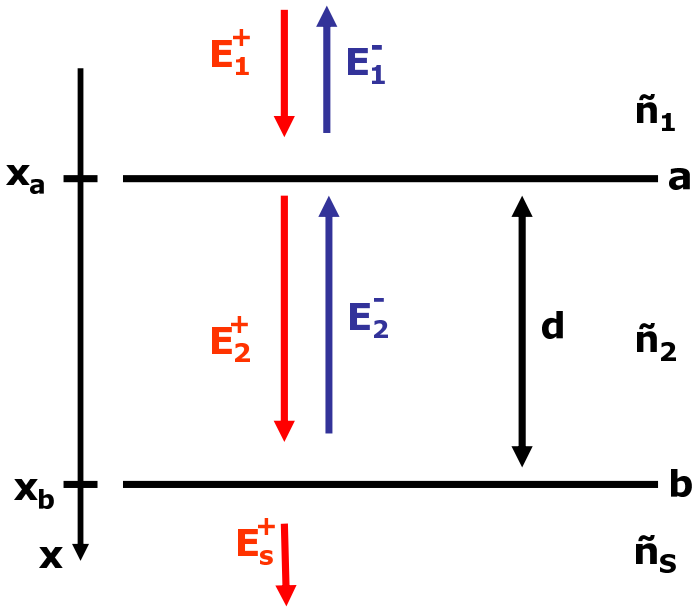


FIGURE 2.1 – Schéma de l'agencement des 3 milieux.

$$\begin{aligned} E_b &= E_{2,b}^{+} + E_{2,b}^{-} = E_{S,b}^{+} \\ H_b &= H_{2,b}^{+} + H_{2,b}^{-} = \frac{1}{\eta_2}\left(E_{2,b}^{+} - E_{2,b}^{-}\right) \end{aligned} \tag{2.11}$$

avec η_i l'impédance du milieu i. Cette écriture prend en compte l'infinité des réflexions et transmissions qui ont lieu aux deux interfaces. Par ailleurs, il n'y a pas de champ rétrograde dans le milieu de sortie S. En prenant en compte le déphasage, il est possible d'écrire :

$$\begin{cases} E_{2,b}^{+} = E_{2,a}^{+} e^{-jk_2 d} \\ E_{2,a}^{-} = E_{2,b}^{-} e^{-jk_2 d} \end{cases} \tag{2.12}$$

En se servant des relations trigonométriques complexes, les équations 2.10, 2.11 et 2.12 donnent finalement :

$$\begin{aligned} E_a &= E_b \cos(k_2 d) + j\eta_2 H_b \sin(k_2 d) \\ H_a &= H_b \cos(k_2 d) + j\frac{1}{\eta_2} E_b \sin(k_2 d) \end{aligned} \tag{2.13}$$

L'équation peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} E_a \\ H_a \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} E_b \\ H_b \end{pmatrix} \tag{2.14}$$

où M est la matrice :

$$M = \begin{pmatrix} \cos(k_2 d) & j\eta_2 \sin(k_2 d) \\ j\frac{1}{\eta 2}\sin(k_2 d) & \cos(k_2 d) \end{pmatrix} \tag{2.15}$$

La matrice M est appelée matrice de transfert de la couche 2 puisqu'elle donne une relation simple entre les amplitudes des champs électriques et magnétiques entrant dans la couche à l'interface a (E_a et H_a) et ceux sortant à l'interface b (E_b et H_b). Cette écriture a un avantage notable : si l'empilement était constitué de m couches, il suffirait de multiplier les matrices de transfert de chaque couche pour obtenir la matrice de transfert totale résultante. Celle-ci permettrait d'exprimer le champ électromagnétique de sortie du multicouche en fonction du champ d'entrée :

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ H_1 \end{pmatrix} = \prod_{j=1}^{m} M_j \cdot \begin{pmatrix} E_S \\ H_S \end{pmatrix} = M_{Tot} \cdot \begin{pmatrix} E_S \\ H_S \end{pmatrix} \tag{2.16}$$

Finalement, cette écriture permet d'obtenir les coefficients de transmission et de réflexion globaux r_g et t_g définis tels que $E_S^+ = E_S = t_g E_1^+$ et $E_1^- = rgE_1^+$.

$$\begin{pmatrix} E_1 = E_1^+ + E_1^- \\ H_1 = \frac{1}{\eta_1}(E_1^+ - E_1^-) \end{pmatrix} = M_{Tot} \cdot \begin{pmatrix} E_S \\ H_S = \frac{1}{\eta_S} E_S \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

Si l'on écrit en plus :

$$M_{Tot} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

les coefficients obtenus sont :

$$t_g = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 m_{11} + \tilde{n}_1 \tilde{n}_s m_{12} + m_{21} + \tilde{n}_s m_{22}} \tag{2.19}$$

et

$$r_g = \frac{\tilde{n}_1 m_{11} + \tilde{n}_1 \tilde{n}_s m_{12} - m_{21} - \tilde{n}_s m_{22}}{\tilde{n}_1 m_{11} + \tilde{n}_1 \tilde{n}_s m_{12} + m_{21} + \tilde{n}_s m_{22}} \tag{2.20}$$

Ces équations permettent de calculer exactement les amplitudes des champs électriques transmis et réfléchis du système à 3 couches qui a été présenté, mais également de n'importe quel empilement de couches d'épaisseurs et d'indices connus pour un champ incident normal. À l'aide des équations 2.8 et 2.9, il est possible de connaître les équations des ondes en amont et en aval de l'empilement.

2.1.4 Cas d'un multi-couche : écriture du champ interne

Les équations 2.19 et 2.20 permettent d'exprimer les champs électriques uniquement à la sortie et à l'entrée d'un empilement de couches. Pour calculer le champ à l'intérieur les couches de l'empilement, il est nécessaire de modifier les équations précédentes. Considérons la couche i d'un empilement de m couches. Cet empilement est séparé en deux sous-empilements, le premier allant de la couche 1 à la couche i-1, le deuxième allant de la couche i+1 à la couche m, selon la figure 2.2.

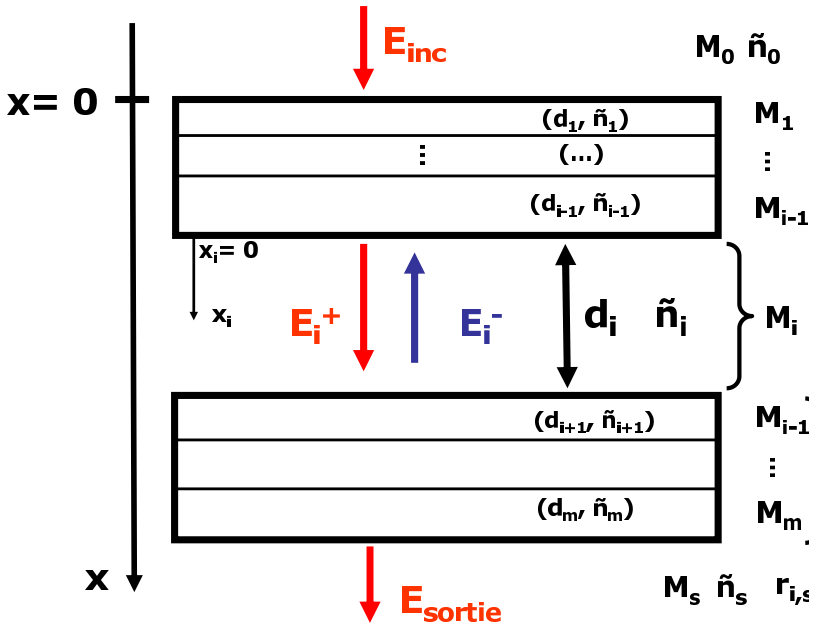


FIGURE 2.2 – Empilement de m couches

Pour l'ensemble de la couche i, le champ électrique s'écrit selon l'équation 2.21 ci-dessous avec le même formalisme que précédemment. La coordonnée x_i est propre à la couche i.

$$E_i(x) = E_i^+ \; e^{-\frac{\tilde{n}_i \omega}{c} x_i} + E_i^- \; e^{-\frac{\tilde{n}_i \omega}{c} x_i} \tag{2.21}$$

Les équations 2.19 et 2.20 donnent les coefficients de transmission et de réflexion pour le sous-empilement aval, notés $t_{i,s}$ et $r_{i,s}$ puisqu'elles ont été établies dans le cas où il n'y a pas d'onde rétrograde dans le milieu de sortie. Pour le sous-empilement amont (couches 1 à i), il faut résoudre à nouveau l'équation 2.17 en employant cette fois $E_i = E_i^+ + E_i^-$ (en considérant que le milieu i est le milieu de sortie de l'empilement (0,i)) et en posant $E_i^- = r_{i,s} \; e^{-j2\frac{\omega}{c}\tilde{n}_i d_i} E_i^+$. Le coefficient de transmission pour l'empilement amont s'écrit alors :

$$t_{0,i} = \frac{2\tilde{n}_0}{\alpha_+ \tilde{n}_0 m_{11} + \alpha_- \tilde{n}_0 \tilde{n}_i m_{12} + \alpha_+ m_{21} + \alpha_- \tilde{n}_i m_{22}} \tag{2.22}$$

où

$$\alpha_+ = (1 + r_{i,s} \; e^{-j2\frac{\omega}{c}\tilde{n}_i d_i}) \quad \text{et} \quad \alpha_- = (1 - r_{i,s} \; e^{-j2\frac{\omega}{c}\tilde{n}_i d_i}) \tag{2.23}$$

Il est maintenant possible d'exprimer E_i^+ et E_i^- en fonction du champ incident E_{inc} :

$$E_i^+ = t_{0,i} \cdot E_{inc} \quad \text{et} \quad E_i^- = r_{i,s} \cdot E_i^+ = r_{i,s} \cdot t_{0,i} \cdot E_{inc} \tag{2.24}$$

Dans la situation décrite ici, l'onde incidente d'amplitude E_{inc} provient d'un milieu semi-infini M_0 et ressort dans un autre milieu semi-infini M_s. Cette situation est exactement celle des cellules solaires. Le milieu initial est le substrat en verre, d'épaisseur (1 mm) très

supérieure à l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'une couche de cellule et de la longueur de cohérence de la lumière du soleil. Le milieu de sortie est l'air.

2.1.5 Énergie absorbée et calcul du courant

L'expression du champ électrique à l'intérieur de chaque couche donne accès, par le calcul, à la quantité d'énergie dissipée en leur sein. Dans le cas de la couche active, il est possible de déduire de cette grandeur une valeur du courant de court-circuit.

Le flux d'énergie porté par une onde électromagnétique dans un milieu absorbant correspond à la moyenne temporelle du vecteur de Poynting (en $\mathrm{W.m^{-2}}$) :

$$< \Pi(x) >= \frac{1}{2} n \frac{\epsilon_0}{\mu_0} |E(x)|^2 \tag{2.25}$$

Avec n la partie réelle de l'indice optique du milieu, et $|E(x)|$ le module de l'onde. Le flux d'énergie dissipé en x lorsque l'onde parcourt un élément δx est donc :

$$\partial < \Pi(x) >= \frac{1}{2} n \frac{\epsilon_0}{\mu_0} (2\frac{\kappa\omega}{c}) |E(x)|^2 \partial x \tag{2.26}$$

En exprimant, à l'aide de 2.25, le flux d'énergie incidente F_{inc} en fonction du champ électrique incident E_{inc} provenant d'un milieu d'indice numéro 0, il est possible d'écrire l'énergie dissipée par unité de longueur $Q(x, \lambda)$ ($\mathrm{W.m^{-3}}$) en tout point x en fonction de la longueur d'onde :

$$Q(x, \lambda) = F_{inc} \frac{n(\lambda)}{n_0(\lambda)} \frac{4\pi\ \kappa(\lambda)}{\lambda} \frac{|E(x, \lambda)|^2}{|E_{inc}(x, \lambda)|^2} \tag{2.27}$$

On en déduit la densité G de photons de longueur d'onde λ absorbés en x (en $s^{-1} \cdot m^{-3}$) :

$$G_{photons}(x, \lambda) = \frac{Q(x, \lambda)\lambda}{hc} \tag{2.28}$$

Avec h la constante de Planck.

En injectant l'expression du champ électrique au sein des couches d'un multi-couche dans l'équation 2.27, il est possible de connaître l'énergie dissipée en tout point du multi-couche. À partir de là, le courant délivré par une cellule solaire peut être calculé : l'intégrale de $G_{photons}$ sur la profondeur de la couche active donne le nombre instantané de photons absorbés (à λ fixé) par unité de surface de couche active. En sommant sur les longueurs d'onde, on obtient le nombre total de photons absorbés. Enfin, ce nombre est multiplié par un coefficient de conversion pour obtenir le nombre total d'électrons générés et supposés collectés par la cellule par seconde par unité de surface ($\mathrm{A.cm^{-2}}$).

L'efficacité quantique interne (EQI) correspond à ce coefficient de conversion puisqu'elle est, par définition, le taux d'électrons effectivement récoltés aux électrodes de la cellule en fonction du nombre de photons absorbés par la cellule. Or, l'EQI est accessible expérimentalement. Par la suite, il sera donc possible de mesurer l'EQI des cellules et d'injecter la valeur observée dans le programme de simulation.

2.1.6 Implémentation du programme

Les données de départ du programme sont la structure de l'empilement, la nature (indices optiques) et l'épaisseur de chaque couche. La lumière incidente virtuelle est celle du soleil standard (spectre AM 1.5 G, obtenu sur le site du NREL [8]). L'algorithme se décompose en trois grandes étapes. Une première phase calcule l'expression du champ électrique dans toutes les couches. A partir de ces données, l'absorption du champ lumineux est calculée, ce qui permet d'extraire un spectre d'absorption du système. Dans la dernière étape, l'énergie absorbée dans la couche active est convertie pour donner une valeur du courant. Le programme de simulation est donc une implémentation de la théorie développée dans les paragraphes précédents.

2.2 Données expérimentales et validation du programme

Pour que les simulations soient comparables à la réalité, il est nécessaire de fournir au programme un certain nombre de données déterminées expérimentalement : épaisseur des couches et indices optiques.

2.2.1 Données expérimentales

Les indices employés pour la plupart des matériaux (verre, oxydes métalliques, métaux, PEDOT) ont été tirés de catalogues internes existant déjà au laboratoire et compilés dans le cadre d'autres projets. Seuls les indices des couches actives, les plus sensibles, ont été mesurés au cours de cette thèse. Ici, la couche active est considérée comme un méta-matériau. C'est à dire que même si elle est constituée d'un mélange de composants, elle est traitée optiquement comme un seul matériau homogène. Cette simplification est valide tant que les couches actives sont considérées macroscopiquement et qu'elles restent à cette échelle homogènes et isotropes. Cela n'est pas toujours le cas : certains travaux [38, 39] font état d'une ségrégation spatiale pouvant apparaître au sein de la couche active. Cependant, cette façon de faire évite de rentrer dans des considérations de morphologie complexes [36] et est admise dans la communauté. Il est tout de même impératif de mesurer à nouveau les indices chaque fois que la composition de la couche active ou son mode de dépôt sont modifiés, même légèrement, et que cela influe sur le spectre d'absorption.

La méthodologie adoptée pour mesurer les indices optiques consiste à caractériser par ellipsométrie spectroscopique un dépôt de couche active sur silicium pour la gamme de longueur d'onde d'intérêt. Les indices obtenus par cette voie sont ensuite confirmés en comparant le spectre d'absorption d'une couche de matériau simulé avec le jeu d'indices et un spectre d'absorption expérimental d'un film de même épaisseur de ce même matériau. Cette méthode repose sur l'hypothèse que la variation d'organisation morphologique de la couche active induite par la différence de substrat (silicium pour la mesure ellipsométrique, verre pour l'acquisition du spectre d'absorption, couche N ou couche P pour les cellules) ne modifie pas les propriétés optiques du méta-matériau résultant.

Protocole de mesure par ellipsométrie

Pour mesurer les indices optiques d'une couche active, celle-ci est déposée sur un substrat de silicium en suivant le même protocole expérimental (solvant, procédé de dépôt, recuit, etc) que celui employé pour l'inclure dans une cellule. Puis, une mesure d'ellipsométrie spectroscopique est effectuée sur l'échantillon dans la gamme spectrale 300-1200 nm. Elle consiste en la mesure de l'amplitude et du déphasage du champ électrique après réflexion sur l'échantillon. L'appareil est un ellipsomètre Horiba Jobin Yvon Uvisel, avec un angle d'incidence de 70°C. L'épaisseur de la couche active est ensuite mesurée à l'endroit exact où le faisceau de l'ellipsomètre l'a frappée. La comparaison du spectre ellipsométrique résultant avec la sortie d'un modèle d'oscillateurs de Lorentz (5 oscillateurs, réalisé sur le logiciel DeltaPsi2) pour l'épaisseur connue permet d'estimer les valeurs des paramètres n et k.

Protocole de mesure des spectres d'absorption

La même couche active est déposée de façon identique sur une lame de verre. L'acquisition de son spectre d'absorption en transmission est réalisée sur la gamme 320-800 nm avec un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 19. L'appareil mesure simultanément l'absorption d'un substrat vierge placé en référence et retire automatiquement sa contribution du spectre. Ainsi, les mesures correspondent uniquement à la contribution de la couche déposée sur le verre. Notons que le spectromètre a été remplacé en milieu de thèse par un spectromètre Shimadzu 2200, employé de manière similaire.

Protocole de mesure des EQI

Pour obtenir les efficacités quantiques internes, il est nécessaire de mesurer le spectre d'absorption d'une cellule et son efficacité quantique externe. Cette dernière est acquise grâce à un banc de mesure mis au point au laboratoire à partir de plusieurs éléments. La source lumineuse (lampe Xenon) est montée avec un interféromètre Horiba Jobin-Yvon Triax. La lumière est guidée par fibre optique jusque dans une boite noire. A l'intérieur de cette dernière, le faisceau lumineux est focalisé par une lentille et frappe une lame de verre qui le divise en deux sous-faisceaux d'intensités un tiers / deux tiers. Le premier sous-faisceau est dirigé vers la cellule photovoltaïque testée et forme sur celle-ci une tache lumineuse correspondant exactement à la surface des électrodes (0.28 cm^2). La cellule caractérisée est connectée en 4-fils à une unité Keithley SMU 2400 pour la mesure d'intensité électrique. Le second sous-faisceau lumineux est dirigé vers une tête de mesure de l'intensité lumineuse. Durant la première moitié de cette thèse, la tête de mesure de l'intensité était une cellule photovoltaïque de silicium, connectée au même Keithley, dont la réponse spectrale était connue. Elle a été ensuite remplacée par une tête de mesure PD3000 reliée à un appareil de mesure de puissance NOVA de chez Ophir. Tous les éléments de ce dispositif sont pilotés par un programme d'acquisition Labview. L'EQE est mesurée monochromatiquement de 350 nm à 800 nm avec un pas variant de 1 nm à 10 nm. L'EQI est calculée *in fine* en combinant absorption (A) et EQE par l'équation : $EQI(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1-10^{A(\lambda)}}$.

Protocole de mesure d'épaisseur

Les épaisseurs des couches sont mesurées à l'aide d'un profilomètre mécanique Alpha-Step IQ de KLA Tencor. Les différentes erreurs expérimentales résultent en une incertitude sur les valeurs de l'ordre de 2 à 3 nm.

2.2.2 Validation optique du programme

Simuler le spectre d'absorption d'un empilement permet de juger avec certitude de la qualité des indices mesurés. La figure 2.3 montre le spectre d'absorption mesuré expérimentalement d'une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$ de 90 nm déposée sur du verre avec le protocole standard qui servira pour la confection de cellules, comparé au spectre d'absorption simulé d'un dispositif identique (indices mesurés par ellipsométrie). La différence principale tient à la ligne de base des deux spectres. La ligne de base du spectre expérimental est soustraite lors de son acquisition par le spectromètre (grâce à la prise en compte du substrat de référence), ce qui n'est pas le cas du programme : la réflexion initiale de la lumière incidente provenant de l'air sur le verre est intégrée au calcul de l'intensité lumineuse atteignant l'empilement de couches. Superposés, les deux spectres sont quasiment identiques. La simulation surestime légèrement l'absorption du $PC_{71}BM$ (pic à 380 nm). Le programme de simulation ainsi que le jeu d'indices optiques pour la couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sont donc considérés comme valides.

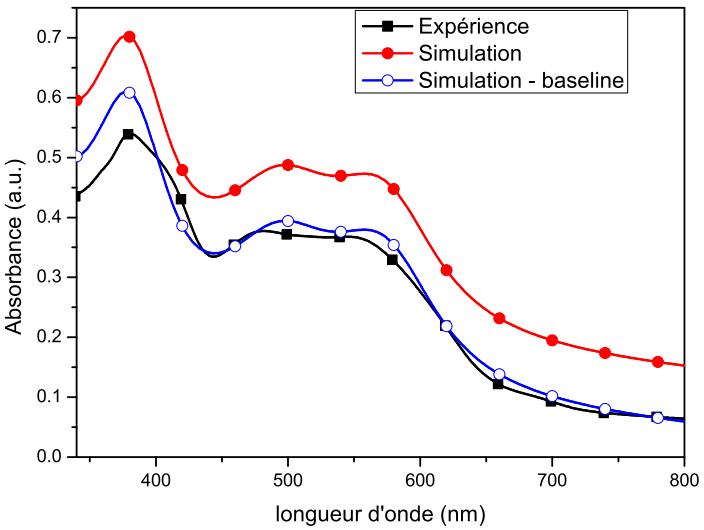
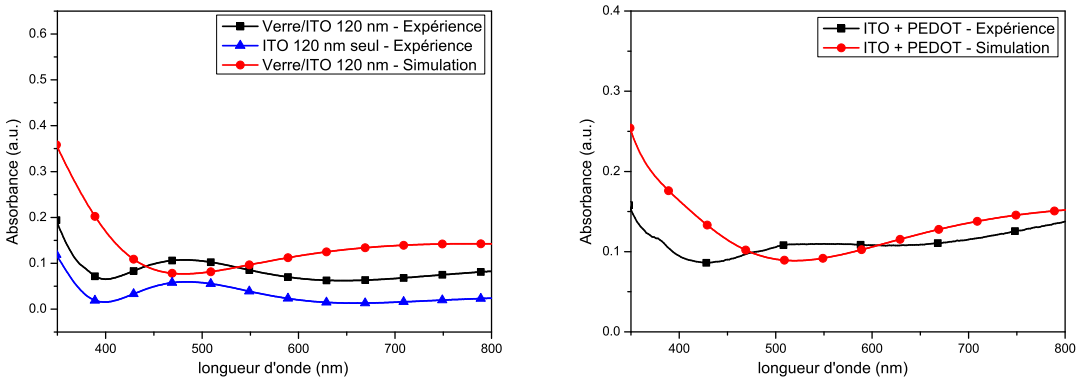


FIGURE 2.3 – Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés d'une couche de 90 nm de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sur verre.

Il est utile de vérifier également la qualité des indices pour les autres couches qui seront employées le plus souvent dans les cellules : ITO, PEDOT, et TiO_x. La figure 2.4(a) compare les spectres simulés et expérimentaux d'ITO sur du verre (120 nm pour les substrats classiques). La correspondance simulation - expérience est médiocre pour ce jeu d'indices.

En plus de l'inversion des pics et des creux, la longueur d'onde de coupure est décalée de 50 nm.



(a) ITO seul

(b) PEDOT sur ITO

FIGURE 2.4 – Comparaison des spectres d'absorption simulés et expérimentaux d'une couche d'ITO, seul et sur du verre (figure a), ainsi que de PEDOT sur de l'ITO (figure b).

Toutefois, l'impact de ces différences sur le calcul du courant pour les cellules se détermine en comparant les spectres à la sortie du PEDOT. C'est ce qui est fait sur la figure 2.4(b). Dans ce cas, la courbe simulée est considéré comme satisfaisante, notamment pour ce qui est des intensités. Seul demeure le problème du décalage des longueurs d'onde de coupure.

Enfin, les indices pour le TiO_x sont évalués de la même manière sur la figure 2.5. Les comportements expérimental et simulé diffèrent spectaculairement. La simulation croît de façon exponentielle en deçà de 400 nm vers les petites longueurs d'onde, en plus d'avoir une absorbance non négligeable entre 400 et 700 nm, inexistante expérimentalement. Toutefois, comme il sera vu plus tard (section 3.4.4 du chapitre 3), le TiO_x dans les cellules n'est déposé qu'à des couches très fines, de l'ordre de 10-15 nm. À ces épaisseurs, la simulation de courant n'est pas affectée par l'absorbance du TiO_x : le courant de court-circuit simulé d'une cellule simple à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec du TiO_x absorbant est de 10.46 $mA.cm^{-2}$, et passe à 10.48 $mA.cm^{-2}$ si l'absorbance du TiO_x est fixée à zéro. La différence est négligeable.

Pour achever la validation des indices et du programme de simulation, les spectres d'absorption de cellules typiques sont simulés et comparés à leurs équivalents expérimentaux. Les cellules ont l'architecture suivante : ITO (120 nm) / PEDOT (40 nm) / PCDTBT : $PC_{71}BM$ (variable) / TiO_x (10 nm) / Al. Les résultats sont donnés dans la figure 2.6.

Pour la cellule avec une couche active de 80 nm, la simulation correspond très bien à la réalité pour la partie du spectre allant de 800 nm à 450 nm. En deçà, les absorptions excédentaires de chacune des couches s'additionnent et la hauteur du pic à 380 nm est surestimée d'environ 50%. La très forte absorption entre 350 nm et 380 nm qui n'existe pas dans la réalité est principalement dûe au TiO_x et au PEDOT. La surestimation par le modèle de l'absorption de la couche active dans cette gamme réduit l'impact de la sur-

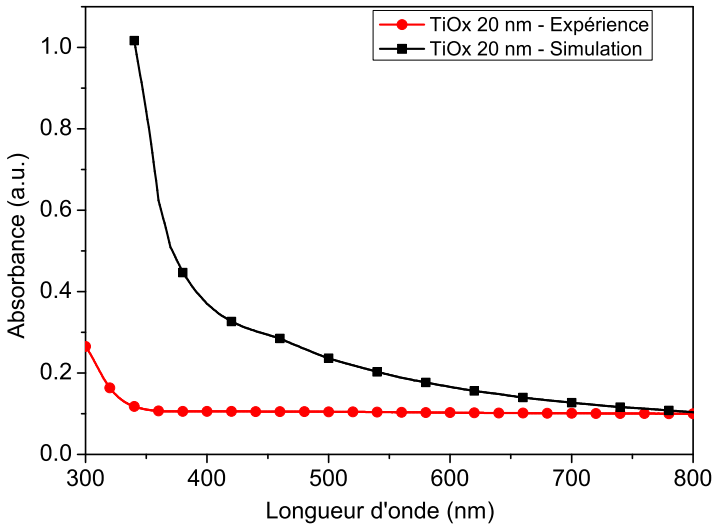
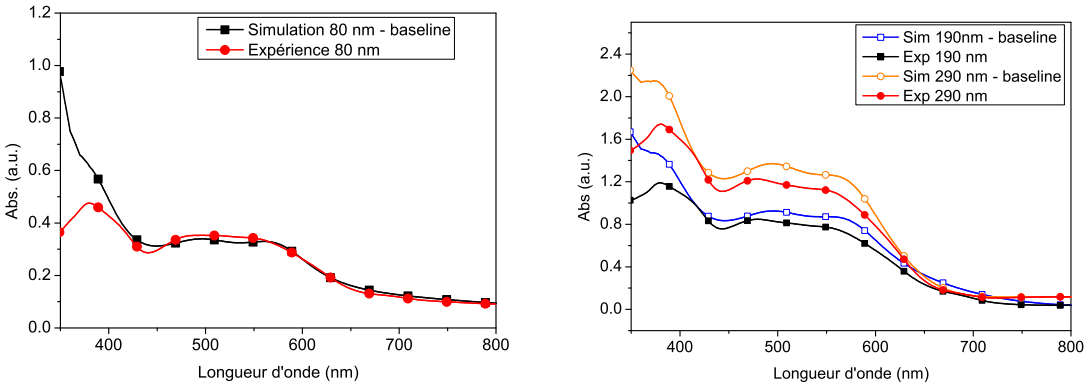


FIGURE 2.5 – Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés d'une couche de 20 nm de TiO_x



(a) Couche active de 80 nm

(b) Couches actives de 190 et 290 nm

FIGURE 2.6 – Comparaison des spectres d'absorption simulés et expérimentaux de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ de plusieurs épaisseurs.

absorption des autres couches sur le calcul du courant. Pour les cellules plus épaisses, l'absorption est surestimée sur l'ensemble de la gamme spectrale (de l'ordre de 10% à 15% dans la gamme 450 nm - 600 nm). La soustraction de la ligne de base atténue à peine les différences, et l'absorption est nettement surestimée pour la partie 350 - 400 nm (environ 25% et 20% à 380 nm pour les cellules à 190 nm et 290 nm d'épaisseur respectivement). Cependant, les formes des courbes correspondent globalement aux expériences.

En conclusion, les jeux d'indices optiques sont suffisamment satisfaisants pour que les simulations correspondent raisonnablement à la réalité, quantitativement pour la majeure partie de la gamme spectrale 400 - 800 nm, et au moins qualitativement pour la gamme 350 - 400 nm. De plus, la capacité du programme à simuler correctement des spectres d'absorption est validée.

2.2.3 Validation électrique du programme : prédiction de courant

La capacité du programme à prédire le courant de court-circuit d'une cellule est éprouvée en tentant de reproduire un résultat déjà publié dans la littérature [31]. Le programme de simulation mis au point par ce groupe (McGehee à Stanford) est rigoureusement identique à celui développé ici. De plus, ce groupe fournit sur son site internet le programme Matlab et les jeux d'indices ayant servi à l'article. La figure 2.7 montre l'évolution du courant de court-circuit d'une cellule à base de P3HT : PCBM prédite par le programme du groupe de McGehee et le nôtre. Pour les deux, l'EQI est fixée à 100 % et les jeux d'indices employés sont les mêmes (ceux de McGehee).

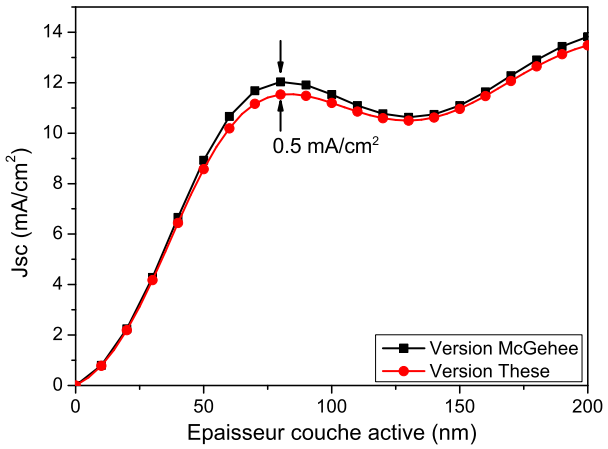


FIGURE 2.7 – Comparaison du programme de cette thèse avec celui du groupe de McGehee : simulation du courant de court-circuit de cellules en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Les formes des deux courbes sont quasiment identiques. La version développée dans la thèse sous-estime légèrement le courant, notamment aux pics d'intensité. À son maximum, le désaccord atteint 0.5 mA.cm^{-2}. Il peut provenir de la disparité de modélisation du substrat et surtout de la façon de traiter les équations. Ainsi, le programme McGehee prend

en compte la transmission de puissance incohérente tandis que notre version considère que toute la puissance est cohérente, ce qui résulte probablement en des interférences plus destructives. Globalement, la corrélation forte entre les deux simulations valide définitivement la qualité de notre programme.

2.3 Conclusion

Le programme développé ici modélise la répartition et l'absorption du champ lumineux dans les cellules. Il simule de façon satisfaisante les spectres d'absorption. Les indices optiques disponibles sont satisfaisants pour la couche active, et, pour les autres matériaux, suffisamment bons pour permettre des simulations réalistes. Enfin, la prédiction de courant de court-circuit est fonctionnelle et convenable qualitativement. La précision quantitative dépend beaucoup des EQI employées.

Quelques limites peuvent être pointées du doigt. Pour commencer, notre modèle ne prend pas en compte la rugosité des interfaces. Cela peut poser problème pour traiter certains cas, comme des couches constituées de grosses nanoparticules (diamètre de l'ordre de 100 nm). Le choix de ne traiter que la lumière à incidence normale, et la négligence de la diffusion posent des problèmes du même ordre. De plus, il aurait fallu, dans l'idéal, re-mesurer les indices optiques de chacune de nos matériaux déposés selon notre protocole. Les écarts observés entre les simulations et les expériences sont faibles pour chaque couche, mais additionnés les uns aux autres pour des empilements plus importants (comme les cellules tandems par exemple), ils pourraient ne plus être négligeable.

Globalement, notre outil atteint un niveau de satisfaction suffisant, en première approximation, pour être utile dans la suite de ces travaux.

Chapitre 3

Optimisation de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$

3.1 PCDTBT : État de l'art au début de la thèse

Le poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di- 2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], connu sous l'abréviation PCDTBT (figure 3.1), est un polymère semi-conducteur développé par Blouin *et al.*, du groupe de Mario Leclerc, apparu pour la première fois dans la littérature en 2007 [40].

Par rapport au P3HT, le polymère de référence à l'époque pour les cellules organiques [41], le PCDTBT présente deux avantages. Il a d'abord une bande interdite légèrement réduite, à 1.87 eV, ce qui lui permet d'absorber une plus large gamme du spectre solaire. En comparaison, celle du P3HT oscille entre 1.9 et 2.1 eV selon les auteurs [42, 43]. Les niveaux d'énergie du P3HT et du $PC_{61}BM$ variant considérablement selon les auteurs dans la bibliographie scientifique, les valeurs les plus courantes sont citées ici. Surtout, le niveau de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) du PCDTBT se situe plus bas que celle du P3HT, à -5.45 eV contre -4.8/-5.1 eV. Cela confère au PCDTBT le potentiel d'atteindre de plus hautes tensions de circuit ouvert (V_{oc}), de l'ordre de 900 mV [42], s'il est employé en conjonction avec le $PC_{61}BM$ ou avec le $PC_{71}BM$ (LUMO à -3.9/-4.3 eV pour l'un [44, 45, 42, 43], à -3.9 eV pour l'autre [45]). Le P3HT se cantonne, lui, à des tensions aux alentours de 600 mV avec la plupart des accepteurs [46]. Seul l'emploi de l'ICBA permet au P3HT d'atteindre des tensions de l'ordre d'un volt [47]. Le tableau 3.1 résume ces informations.

Enfin La basse HOMO du PCDTBT lui confère de plus une bonne stabilité à l'air, puisqu'elle se trouve sous le palier d'oxydation de l'oxygène [48]. Cette résistance du PCDTBT à l'oxydation, ainsi que sa capacité à résister à de fortes températures sans altération (400°C sous azote et 150°C à l'air) ont été démontrées expérimentalement par Cho *et al.* en 2010 [49].

La première cellule publiée à base de PCDTBT employait le $PC_{61}BM$ comme accepteur (ratio de 1 : 4, 70 nm d'épaisseur) et atteignait un rendement de 3.6 % [40] [50], avec une V_{oc} de 0.89 V, un facteur de forme de 63 % et un courant de court-circuit de 6.92

Composé	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bande interdite (eV)
PCDTBT	-5.45	-3.58	1.87
P3HT	-4.8 / -5.1	-2.9 / 3.0	1.9 / 2.1
$PC_{61}BM$	-6.0	-3.9 / -4.3	1.7 / 2.1
$PC_{71}BM$	-6.1	-3.9	2.2

Tableau 3.1 – Niveaux d'énergie de différents polymères et accepteurs

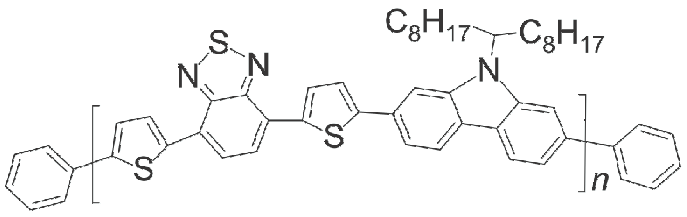


Figure 3.1 – Formule du PCDTBT

$mA.cm^{-2}$. L'anode était formée de PEDOT : PSS sur de l'ITO, tandis que la cathode consistait simplement en de l'aluminium. La faible valeur du J_{sc} était la cause principale de la faiblesse du rendement. En 2009, deux articles, essentiellement du même groupe d'auteurs, sont venus étoffer ce premier résultat : Wakim *et al.* [51] ainsi que Chu *et al.* [52] ont étudié l'influence de la longueur de chaîne du polymère, de l'épaisseur de la couche active, de la nature de l'accepteur et de son ratio avec le polymère sur les performances des cellules. Dans les deux cas, une couche de LiF a été rajoutée entre la couche active et l'aluminium. Dans ces travaux, Wakim et ses collègues montrent d'abord que plus les polymères ont des masses élevées (des chaînes longues), meilleures sont les performances. Les masses moléculaires molaires moyennes (M_n) testées vont de 10 kDa jusqu'à 22 kDa, poids moléculaire qui donne la meilleure PCE. Le solvant employé est le chloroforme, dans lequel les chaînes de plus grande masse se dissolvent difficilement. Les deux articles obtiennent de meilleures performances avec le $PC_{71}BM$ qu'avec le $PC_{61}BM$, essentiellement parce que le photo-courant est plus élevé dans le deuxième cas.

Entre les deux articles, la différence de performance vue pour le ratio 1 : 2 proviendrait de la variation d'épaisseur de la couche active et du PEDOT (50 nm dans le cas de Wakim, et 30 nm pour Chu). La différence de courant entre $PC_{61}BM$ et $PC_{71}BM$ serait attribuée à la meilleure absorbance du $PC_{71}BM$ sur l'ensemble de la gamme du visible. Les deux articles font état d'une extrême sensibilité des performances à l'épaisseur de la couche active, celle-ci restant essentiellement cantonnée à la fourchette 60-80 nm. Par exemple, chez Wakim avec le $PC_{61}BM$ (ratio 1 : 2) la PCE passe de 2.56 % avec 52 nm d'épaisseur, à 4.35% avec 60 nm, à 4.12% avec 80 nm. Optiquement, au moins deux optimums d'épaisseur de CA existent, le premier entre 60 et 80 nm et le deuxième à 210-220 nm, selon l'épaisseur

1^{er} Auteur	Accepteur et ratio	Ep. CA nm	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Wakim	**$PC_{61}BM$ 1 : 2**	60	900	9.42	51	4.35
Wakim	**$PC_{61}BM$ 1 : 4**	80	870	8.63	56	4.22
Wakim	**$PC_{71}BM$ 1 : 2**	70	890	10.22	51	4.57
Wakim	**$PC_{71}BM$ 1 : 4**	69	880	10.06	49	4.32
Chu	**$PC_{61}BM$ 1 : 2**	83	910	9.5	60	5.2
Chu	**$PC_{71}BM$ 1 : 2**	73	910	10.7	59	5.7

Tableau 3.2 – Comparaison des meilleures performances obtenues dans les articles de Chu [52] et Wakim [51] avec le $PC_{61}BM$ et le $PC_{71}BM$en fonction du ratio (Ep. CA = épaisseur de couche active)

de PEDOT. Au-delà de 100 nm d'épaisseur pourtant, les courants et les facteurs de forme expérimentaux chutent rapidement.

Cette sensibilité à l'épaisseur est attribuée à un problème de mobilité des porteurs. A ce sujet, l'article de Wakim *et al.* donne l'exemple d'un dérivé de poly(2,7-carbazole), la famille du PCDTBT, dont les caractéristiques sont censées être idéales pour le photovoltaïque (bande interdite réduite à la gamme 1.4-1.8 eV, niveaux d'énergie mieux disposés) mais dont les performances sont très mauvaises à cause d'une mobilité catastrophique. Celle-ci était inférieure à 10^{-5} cm^2/Vs, mesurée en transistors par effet de champ. D'autres groupes ont également étudié des variantes du PCDTBT. Dans certains cas, les performances étaient limitées à cause encore une fois de faible mobilité des trous [53], dans d'autres cas, les résultats prometteurs n'ont pas véritablement connu de suite [54] [55].

Le PCDTBT a acquis ses lettres de noblesse dans un article de 2009, publié par les groupes de Mario Leclerc et Alan Heeger dans la revue *Nature Photonics* [42]. Cet article rapporte la fabrication de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ayant un rendement de 6.1 % (880 mV de V_{oc}, 10.6 mA.cm^{-2} de courant et un facteur de forme de 66 %) et surtout une efficacité quantique interne proche de 100 % à 450 nm de longueur d'onde et au-dessus de 90 % pour la majeure partie de la gamme d'absorption du polymère (400 - 650 nm). Ces performances battaient les records de l'OPV de l'époque. Par rapport aux articles précédents, deux modifications majeures ont permis d'atteindre de tels résultats : premièrement, la couche active était solvatée dans du dichlorobenzène, avec un ratio polymère : accepteur optimal de 1 : 4 (et non 1 : 2 comme précédemment). Ce changement de formulation de la CA résulte en une morphologie très favorable : définition plus fine et plus nette des nano-domaines de polymère et de $PC_{71}BM$ et chemins de percolation mieux connectés. Le ratio de 1 : 4 provoque notamment une organisation fibrillaire des domaines de PCDTBT qui contribuent à une amélioration de la percolation [56]. Deuxièmement, la couche N de LiF intercalaire entre la CA et la cathode d'aluminium est remplacée par un sous-oxyde de titane, le TiO_x. Cet oxyde bloque mieux les trous, limitant ainsi les fuites et les recombinaisons, et surtout, il sert de couche tampon optique. Comme le jeu sur l'épaisseur de la couche active est très restreint, l'épaisseur du TiO_x est adaptée pour maximiser le champ optique dans la couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$.

Deux autres articles sortis en 2010 sur le PCDTBT traitent de la formation, de la dissociation et de la recombinaison des charges au sein de la couche active [57] [58]. L'étude du PCDTBT servait ici à alimenter le débat sur les mécanismes précis présidant au compor-

tement des charges dans les polymères et les mélanges donneur / accepteur. Sans entrer dans le débat, des éléments utiles à la connaissance du PCDTBT peuvent être tirés de ces articles : d'abord, les excitons sont générés par des transitions interbandes π - π^* aux énergies correspondant à 400 et 600 nm de longueur d'onde. Ensuite, la densité de pièges à l'interface donneur / accepteur favorise la recombinaison des porteurs de charge et donc le courant fourni par les cellules. Des conséquences expérimentales de ces deux remarques seront observées par la suite.

En conclusion, au démarrage de ces travaux de thèse le PCDTBT était un polymère encore nouveau et peu étudié, traité dans un total de 11 articles scientifiques (d'après Scopus). Sa capacité à atteindre de hauts rendements était clairement démontrée, et certaines de ses caractéristiques spécifiques, comme la sensibilité de l'épaisseur de la couche active et l'absence expérimentale d'optimum à forte épaisseur, étaient déjà connues.

3.2 Méthodologie

3.2.1 Objectif

Ce chapitre cherche à mettre au point une cellule simple à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$dont toutes les couches à l'exception de la cathode d'aluminium sont déposées par voie liquide. L'architecture choisie (tableau 3.3) correspond à celles menant à des rendements de 6 % dans la littérature [42]. L'objectif principal est d'étudier les liens entre le rendement de ce dispositif et ses paramètres de fabrication. L'obtention d'un rendement élevé est bien sûr recherchée, mais celle-ci est également considérée comme un moyen de vérifier que tous les paramètres importants sont maîtrisés. Pour cela, nous faisons varier ces paramètres un à un au sein d'expériences séparées. Dans chaque expérience, les performances de chaque lot fabriqué avec une valeur du paramètre sont comparées et nous sélectionnons la valeur du paramètre qui a donné le meilleur rendement. Ces paramètres sont, entre autres, l'épaisseur et la nature de chaque couche, le solvant employé pour la déposer, la température de recuit.

Rigoureusement parlant, cette méthode ne permet pas de trouver le protocole expérimental optimal. Cela serait le cas si l'optimalité de chaque paramètre était indépendante des autres, ce qui n'est pas vrai : par exemple, le recuit de la couche n est aussi un recuit pour la couche n-1 et risque d'influencer son fonctionnement. Cependant, il est légitime de supposer que l'écart entre la recette optimale et la recette sélectionnée avec notre méthode n'est pas grand. Lorsqu'on optimise le dépôt de la couche n, on varie les conditions pour qu'elles conviennent à toutes les couches inférieures et pas uniquement à la couche n étudiée. Dès lors, la procédure retenue pour une couche n'est pas nécessairement la meilleure pour ladite couche, mais elle est la meilleure pour l'ensemble. Cette hypothèse permet de diminuer considérablement le nombre d'expériences à réaliser. Elle est justifiée *a posteriori* puisqu'elle a permis d'obtenir des performances similaires aux meilleures publiées. De plus, elle permet de mieux comprendre l'influence de chaque étape sur le fonctionnement global.

Aluminium
TiO_x
PCDTBT : $PC_{71}BM$
PEDOT : PSS
ITO
Verre

Tableau 3.3 – Architecture des cellules simples étudiées dans ce chapitre.

3.2.2 Polymères

Deux lots de PCDTBT aux caractéristiques légèrement différentes (voir tableau 3.4) ont été employés au cours de ces travaux. Le deuxième lot n'a servi qu'après épuisement du premier. Les travaux d'optimisation et de caractérisation ont été intégralement menés avec le lot 1, et ce sont ces travaux qui vont être présentés. Toutefois, il a aussi été nécessaire d'optimiser sommairement les conditions de dépôt du lot 2. Ces résultats seront présentés en parallèle lorsqu'ils apportent un éclairage intéressant.

Lot	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PI
1	37	100	2.7
2	38	115	3.0

Tableau 3.4 – Tableau donnant les caractéristiques des deux lots de PCDTBT utilisés : masse moléculaire molaire moyenne (M_n), masse moléculaire massique moyenne (M_w) et indice de polydispersité (PI). Données du fournisseur.

Ici, les masses molaires sont presque deux fois plus élevées que celles rapportées dans les premiers travaux publiés [51]. L'emploi d'orthodichlorobenzène (o-DCB) comme solvant permet d'éviter les problèmes de solubilité mentionnés pour le chloroforme. Les chaines longues devraient permettre d'atteindre des rendements élevés d'après cet article.

3.2.3 Protocole de fabrication des cellules

Ce chapitre expose les étapes expérimentales qui ont permis d'optimiser le procédé de fabrication des cellules. Le protocole présenté ici est donc générique. Certains de ces paramètres seront ponctuellement variés pour être étudiés.

Préparation des substrats

Les substrats de départ, obtenus auprès de Präzision Glass Optik, sont en verre (1.1 mm d'épaisseur) recouvert de 110 nm à 120 nm d'oxyde d'indium dopé étain (ITO - l'épaisseur a varié au cours des la thèse), de dimension 17 mm x 25 mm. Pris dans l'orientation « portrait », l'ITO du tiers inférieur des substrats est retiré par gravure chimique (10 minutes dans un bain de 90 % acide chlorhydrique et 10 % acide nitrique). Les substrats sont ensuite lavés par sonication successivement dans l'acétone, l'isopropanol (IPA) et l'eau,

puis sont séchés à l'étuve à 120 °C. Dans un bâti d'évaporation sous vide par effet joule, des plots de mesure en chrome et or sont déposés aux quatre coins des substrats. Enfin, ces derniers sont exposés à un plasma d'ozone généré par radiation UV pendant 30 minutes juste avant usage.

Confection des cellules

Les dépôts de chaque couche sont réalisés par centrifugation sur tournette (dans la suite, le terme « spin-coating » sera parfois employé). Les excès de matière sont nettoyés subséquemment avec un coton-tige trempé dans un solvant adéquat. En premier lieu, le PEDOT : PSS (PEDOT VPAI 4083) filtré avec un filtre RC 0.45 μm est déposé à l'air (40 nm) et recuit à 180°C pendant 10 minutes. Puis, en boîte à gant sous atmosphère inerte (azote, taux d'oxygène et de vapeur d'eau inférieurs à 1ppm), le dépôt, d'une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$ solubilisé dans l'orthodichlorobenzène est réalisé (généralement entre 70 nm et 100 nm). Enfin, le tout est recouvert d'un film de 10 nm de TiO_x. L'ensemble est ensuite sorti de la boîte à gant pour être recuit 10 minutes à 70 °C. Enfin, les cellules sont transférées dans un bâti d'évaporation sous vide par effet joule où elles sont revêties d'une électrode d'aluminium dont les contours sont définis par un masque. La cathode résultante définit une surface utile de 0.28 cm^2 par cellule, avec deux cellules par substrat. Un substrat finalisé est illustré dans la figure 3.2.

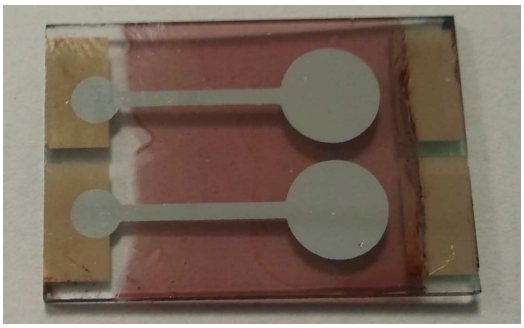


FIGURE 3.2 – Photo d'un substrat. Les deux haltères métalliques forment les deux cellules. Les marques de nettoyage sont visibles sur les plots en or.

3.2.4 Diagramme de bandes

Un diagramme de bande est une représentation de la disposition des différents niveaux d'énergie de chacun des matériaux composant la cellule. Il permet de mieux saisir le comportement des charges et le fonctionnement électrique du dispositif. La figure 3.3 représente le diagramme de bande typique pour les cellules à base de PCDTBT étudiées ici. Les valeurs sont tirées de la bibliographie [42] et de mesures expérimentales sur les matériaux employés dans cette partie. Les valeurs exactes pourront connaître de légères variations selon les expériences.

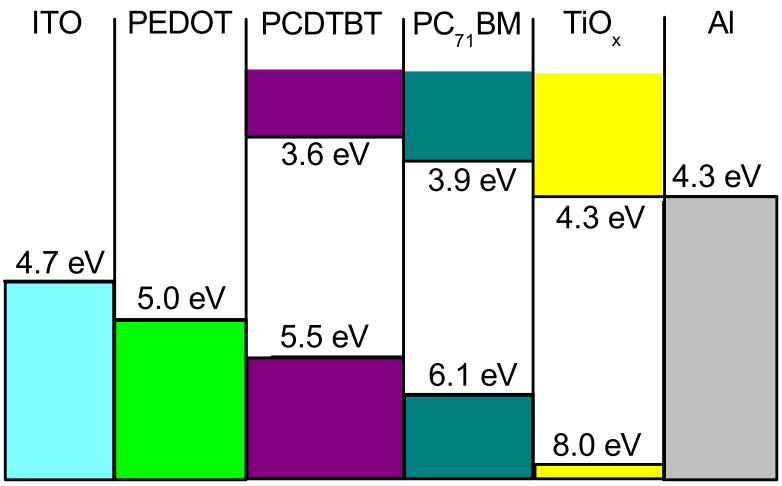


FIGURE 3.3 – Diagramme de bande d'une cellule simple typique à base de PCDTBT.

3.3 Étude de la couche de transport des trous

3.3.1 PEDOT : PSS

Le PEDOT : PSS est une couche de transport de trous très commune. Au début de cette thèse, le laboratoire disposait de deux lots de PEDOT : PSS comme candidats potentiels : les PEDOT Clevios PH 1000 et Clevios VPAI 4083 (tous deux de Heraeus). La différence entre ces deux types de PEDOT tient au ratio entre PEDOT et PSS et au pH de ces formulations : le PH 1000 a un ratio PEDOT : PSS de 1 : 2.5 et un pH de 1.5-2.5, tandis que le VPAI 4083 a un ratio de 1 : 6 et un pH plus faible, de 1.2 à 2.2. Le fabricant annonce des résistivités très différentes, de l'ordre de $10^{-3}\Omega$.cm pour le PH (avec ajout de 5 % de diméthylsulfoxyde) contre 500 à 5000 Ω.cm pour le VPAI.

On retrouve ces différences dans l'étude du travail de sortie des PEDOT : PSS par sonde de Kelvin macroscopique : sans recuit, le PH 1000 a un travail de sortie de -5.3 eV tandis que le VPAI 4083 a un travail de sortie mesuré à -5.6 eV. Cette différence correspond à la différence de pH des deux PEDOT. Après recuit à 180 °C pendant 30 minutes (à l'air), les travaux de sortie trouvent des valeurs similaires, atteignant 5.2 eV pour le PH 1000 et 5.1 eV pour le VPAI 4083. Lors du recuit, la couche de PEDOT : PSS sèche (les solvants sont à base d'eau) et les espèces chimiques se réorganisent. Les valeurs finales de travaux de sortie laissent penser qu'après le recuit la composition chimique des surfaces des deux PEDOT : PSS est proche.

Par ailleurs, afin de déterminer la température optimale de recuit, les conséquences sur le travail de sortie de différentes températures de recuit du PEDOT PH 1000 ont été mesurées. Dans l'idéal, il serait souhaitable d'avoir le recuit le plus court et à la plus faible température possible. Cependant, avec un recuit de 10 minutes à 80 °C, ou de 10 minutes à 120 °C, ou sans recuit, la valeur du travail de sortie du PH 1000 est de 5.3 eV. À 180 °C, cette valeur passe à 5.2 eV, dès les 10 premières minutes du recuit. Ainsi, seule la durée du

PEDOT	Avant recuit (eV)	Après recuit (eV)
PEDOT PH 1000	-5.3	-5.2
VPAI 4083	-5.6	-5.1

Tableau 3.5 – Travaux de sortie des PEDOT PH 1000 et VPAI 4083 avant ou après recuit à 180 °C pendant 30 minutes.

recuit peut être réduite, et non sa température.

Enfin, les deux PEDOT sont comparés en cellules avec l'architecture suivante : verre / ITO / PEDOT (40 nm recuit 180 °C pendant 30 minutes) / PCDTBT : $PC_{61}BM$ / TiO_x / Al. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.6.

PEDOT	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	R_{oc} Ω.cm^{-2}	R_{sc} Ω.cm^{-2}
PH 1000	840	8.5	49	3.5	13.2	557
Ec. type	51	0.1	6	0.6	1.7	18
VPAI 4083	880	8.5	59	4.4	13.4	920
Ec. type	7	0.2	2	0.2	0.9	50

Tableau 3.6 – Tableau des caractéristiques de cellules comparant les PEDOT PH 1000 et VPAI 4083.

La tension semble un peu moins élevée pour les cellules employant du PH 1000, mais l'écart-type est trop important pour que cette faible valeur ait un véritable sens. Le courant est identique dans les deux cas, ce qui montre que la couche active et l'extraction des charges ne sont pas affectées par le PEDOT employé. La grande différence entre les deux tient au FF. Étonnamment, ce n'est pas la R_s qui est affectée malgré la différence de résistivité des deux PEDOT : PSS. C'est la résistance de shunt qui passe presque du simple au double entre le PH et le VPAI. Cela suggère que le PEDOT VPAI filtre mieux les charges que le PH.

Pour la suite, le PEDOT VPAI est choisi comme PEDOT : PSS de référence parce qu'il conduit à des performances meilleures et moins dispersées. 40 nm en sont déposés sur l'ITO, puis recuits à 180°C à l'air pendant 10 minutes. Il a été également vérifié en cellules que pour ce PEDOT : PSS, un recuit de 10 minutes donne des résultats équivalents à un recuit de 30 minutes. Dans la suite, les mélanges de PEDOT : PSS seront simplement désignés par l'appellation PEDOT.

3.3.2 Perspectives pour la couche de transport de trous

Le PEDOT est le matériau le plus classiquement employé pour les cellules OPV. Cependant, son acidité est réputée causer certains problèmes [59, 60], notamment de vieillissement de l'ITO. De plus, dans l'optique de fabriquer des cellules tandems, il peut être utile de disposer d'une alternative au PEDOT. Celle-ci pourrait offrir un point de comparaison pour analyser des observations expérimentales et représenterait de plus une voie de secours en cas de difficultés pratiques liées au PEDOT (impossibilité de recuire, problèmes liés au solvant, etc). De nombreux autres matériaux de type P sont employés dans la littérature :

oxyde de nickel, oxyde de vanadium, oxyde de molybdène, oxyde de tungstène. Pour la plupart, des dépôts par voie sol-gel et par voie nanoparticules ont été publiés.

Durant cette thèse, quelques essais avec de l'oxyde de vanadium (V_2O_5) en couche P ont été effectués. De l'oxytriisopropoxyde de vanadium dilué dans de l'isopropanol (1 : 4 volume) est déposé sur de l'ITO par tournette en boîte à gant. La couche est alors homogène, uniforme et incolore. Dès exposition à l'air, le film se colore en jaune vif. Il est laissé à l'air pendant 20 minutes, le temps de s'assurer que la conversion a bien lieu. La couche finale, de 20 nm d'épaisseur, est très robuste, ce qui la rend d'autant plus intéressante pour une incorporation dans les cellules tandems comme couche intermédiaire. Des cellules classiques à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sont réalisées par-dessus. Les performances obtenues sont encourageantes : les V_{oc} atteignent 860 mV avec des facteurs de forme de l'ordre de 50-55%. Cependant, le courant est faible, à 8.40 $mA.cm^{-2}$ en moyenne. Cela est dû à l'absorption du V_2O_5, très intense entre 300 et 500 nm de longueur d'onde comme le montre la figure 3.4. Ainsi, pour que le V_2O_5 soit intéressant dans les couches intermédiaires des tandems, il faut que la couche active de la cellule supérieure de la tandem, déjà masquée par la sous-cellule inférieure, n'absorbe pas au-dessus de 500 nm. L'emploi de V_2O_5 en tandem est donc assez délicat et dépend principalement du polymère supérieur choisi.

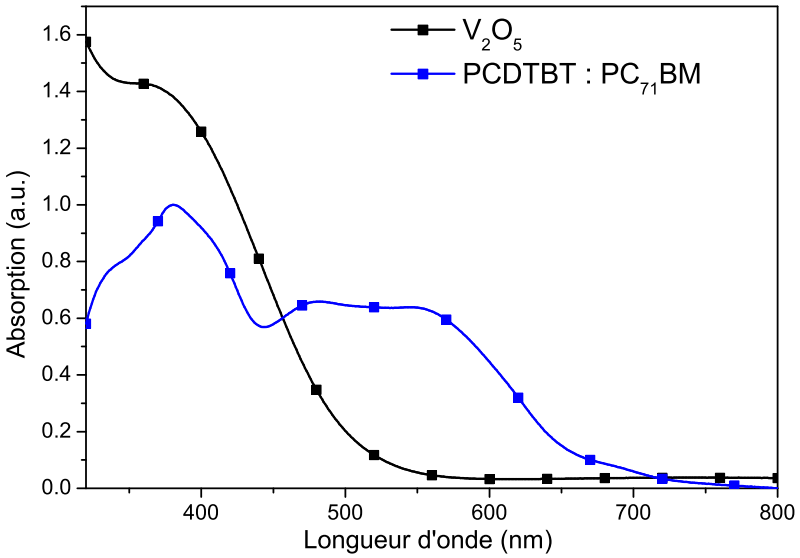


FIGURE 3.4 – Spectre d'absorption d'une couche de 20 nm de V_2O_5, comparée au spectre d'absorption normalisé d'un film de PCDTBT : $PC_{71}BM$.

Enfin, notons que dans l'optique d'une production à l'échelle industrielle, les voies sol-gel ne sont pas idéales à cause du temps de conversion qu'elles exigent. Si ce temps est long, l'étape de conversion ralentit le procédé ; si au contraire ce temps est rapide les solutions de précurseurs risquent de réagir partiellement pendant le dépôt et d'encrasser les machines. De plus, certains des oxydes mentionnés plus hauts ne sont pas acceptables industriellement car trop toxiques (l'oxyde de molybdène par exemple). L'avenir est donc probablement aux nanoparticules d'oxydes non toxiques.

3.4 Étude de la couche de transport des électrons

3.4.1 Intérêt

Dans la littérature, les couches de transport d'électrons, les plus classiques pour les cellules en architecture standard sont des sels ou des métaux à très haut travaux de sortie, comme le LiF ou le calcium, généralement déposés par évaporation sous vide juste avant la cathode d'aluminium [61, 62]. Cependant, ces matériaux sont très réactifs, avec l'eau notamment. Ils se dégradent donc rapidement, détériorant en même temps les performances des cellules dans lesquels ils sont intégrés [63, 64]. Depuis quelques années, il est devenu courant de les remplacer par des oxydes métalliques, plus stables [65, 66]. Les candidats les plus employés sont les oxydes de zinc ou de titane (respectivement ZnO ou TiO_x) [67]. Deux procédés de dépôt par voie liquide sont envisageables : le procédé sol-gel, ou le procédé nanoparticules. Le premier consiste à déposer une solution contenant des précurseurs chimiques et de la faire réagir pour former une couche d'oxyde. L'avantage principal de ce procédé est qu'il est simple, rapide et que la couche formée est uniforme. Cependant, la réaction résulte généralement en une couche amorphe ou doit s'accompagner d'un recuit qui peut s'avérer contraignant en temps et en température. S'il est adapté pour les cellules en architecture inverse, ce procédé convient donc mal aux cellules en standard. Le procédé nanoparticules demande plus de préparation en amont car il faut synthétiser les nanoparticules [68].

Le TiO_x utilisé tout au long de cette thèse a été développé par l'Institut des Matériaux de Nantes au sein d'un laboratoire partenaire. Il se présente sous forme de nanoparticules d'environ 5 nm de diamètre [68], que l'on dépose en solution dans l'éthanol. L'utilisation de nanoparticules présente de multiples avantages en comparaison à la voie sol-gel fréquente dans la littérature. L'absence d'étape de conversion des précurseurs permet un procédé plus rapide et surtout évite le recours à des recuits à haute température qui peuvent être problématiques (voir section 3.4.3). Enfin, la qualité des nanoparticules synthétisées est telle qu'elles ne nécessitent pas de traitement lumineux particulier pour démontrer une bonne conductivité. Ainsi, une exposition plus ou moins prolongée aux UV n'a pas montré d'amélioration particulière des performances de nos cellules, alors que la nécessité de photo-activer les oxydes métalliques (TiO_x ou ZnO) est récurrente dans la littérature (voir section 3.4.3).

3.4.2 Solvant pour les nanoparticules

De nombreux solvants ou mélanges de solvants ont été testés pour le dépôt des nanoparticules, selon deux critères principaux : mouiller sur la couche inférieure, et résulter en un dépôt uniforme et homogène. Les nanoparticules sont reçues dans une solution initiale de propanediol à 0.1 M (solution mère). Malheureusement, ce solvant ne mouille pas sur la couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ et toute la matière est éjectée lors du spin-coating. Afin d'y remédier, le solvant est reformulé en ajoutant d'autres solvants tels que l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol (IPA), le diéthylène glycol méthyl ester (DGME), l'éthylène glycol monobutyl éther (EGMBE).

Le tableau suivant récapitule quelques mélanges essayés et les résultats obtenus. L'EGMBE et le DGME donnent des résultats négatifs. Dans le cas de l'acétone, la très rapide évapo-

ration de ce solvant provoque une rétractation du liquide avant que le dépôt ait une chance de s'uniformiser. Pour l'IPA et l'éthanol, les solutions mouillent mais les dépôts résultants ne sont pas de bonne qualité. Ils sont généralement morcelés à cause de l'éjection partielle du liquide lors de la rotation de la tournette, même à des vitesses angulaires basses.

Solvant	Ratio volume : volume	Obersvations
S. mère : acétone	1 : 9	Solution mouille correctement mais dépôt incontrôlable
S. mère : éthanol	1 : 9	Solution mouille bien mais dépôt partiel
S. mère : IPA	1 : 9	Solution mouille bien mais dépôt partiel
S. mère : DGME	1 : 9	Solution ne mouille pas, pas de dépôt, abime la couche active
S. mère : EGMBE	1 : 9	Solution ne mouille pas, pas de dépôt

Tableau 3.7 – Tableau récapitulatif des essais de dilution de la solution mère de TiO_x.

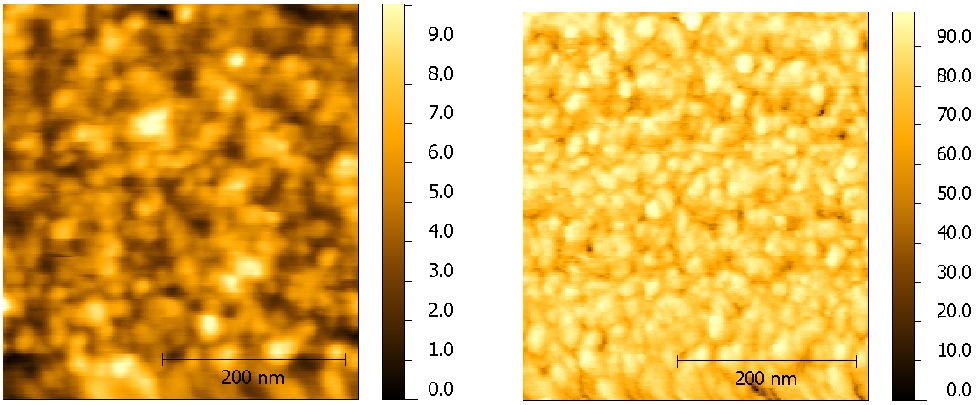
Diluer la solution mère à des concentrations plus faibles encore serait délicat car il ne resterait plus suffisamment de matière sèche pour assurer un dépôt uniforme et à l'épaisseur contrôlable. Il faut donc changer de méthode et se débarrasser du propanediol initial. Le procédé retenu pour cela, plus lourd que précédemment, consiste à dialyser la solution mère afin de changer entièrement de solvant.

Changement de solvant

A l'aide d'un tube de dialyse, les nanoparticules sont transférées dans un autre solvant. Deux solvants sont testés : l'éthanol et le butan-2-ol. Les deux solutions mouillent bien la couche active et les dépôts en découlant sont uniformes et homogènes. Le butanol a une température d'ébullition plus haute que l'éthanol, 100°C contre 79 °C. Il est également plus visqueux. Ces deux propriétés en font un bon solvant pour des applications industrielles comme le jet d'encre ou les procédés par enduction rouleau-à-rouleau. Cependant, à l'échelle de la tournette, elles rendent les dépôts plus délicats à contrôler. La formulation finale retenue pour la solution de TiO_x est donc l'éthanol pur avec une concentration en nanoparticules de 0.05M.

La figure ci-dessous montre une caractérisation AFM de la couche de nanoparticules de TiO_x sur la couche active d'une cellule, dans les conditions utilisées dans toute la suite de ce travail. Dans ce cas, la couche de nanoparticules, mesurée au profilomètre mécanique, est de 10 nm ± 3 nm. La hauteur moyenne mesurée sur l'image AFM est de 7.8 nm. La rugosité moyenne est de 2.8 nm pour l'ensemble de l'échantillon. Si l'on se restreint à une zone excluant les trois agrégats proéminents, la hauteur moyenne passe à 5.1 nm avec une rugosité moyenne de 1.7 nm. Globalement, on dispose d'une couche uniforme

et vraisemblablement constituée d'une à deux strates de nanoparticules. La couche active inférieure est entièrement recouverte, il n'y a pas de trou.



(a) Topographie (b) Phase

FIGURE 3.5 – Image AFM de la couche de nanoparticule de TiO_x sur la couche active. (a) : topographie (échelle verticale en nm), (b) : phase (échelle verticale en degrés).

3.4.3 Conditions de recuit du TiO_x

Il s'est avéré que le recuit du TiO_x a une grande influence sur les performances finales de la cellule. Cependant, plus que la température ou la durée du recuit, le facteur déterminant est la composition de l'atmosphère dans lequel celui-ci a lieu.

La figure 3.6 montre les courbes J(V) de cellules verre / ITO / PEDOT / PCDTBT : $PC_{71}BM$/ TiO_x / Al dont le TiO_x, une fois déposé, est recuit à différentes températures avec des durées variables en atmosphère inerte (boîte à gant). Toutes les courbes se superposent, à la variation expérimentale près. Les cellules ayant subi 20 minutes de recuit sont légèrement dégradées. Ici, il est visible que le recuit en boîte à gant n'a aucune incidence positive sur le fonctionnement des cellules.

Néanmoins, lorsque l'on recuit à l'air, la différence de performances est notable. La figure 3.7 montre les courbes J(V) de deux cellules identiques, l'une ayant été recuite à l'air (10 minutes 70 °C), l'autre en boîte à gant (10 minutes 70 °C dans les deux cas). Les valeurs caractéristiques comparatives obtenues sur une seule expérience (6 cellules pour chaque catégorie) sont données dans le tableau 3.8. Avec un recuit à l'air, la V_{oc} s'améliore d'environ 30 mV, et à épaisseur égale, le courant s'améliore de 0.4 $mA.cm^{-2}$ en moyenne. Surtout, les variations de V_{oc} sont bien moindres dans le cas du recuit à l'air. Sur le long terme, les chiffres sont encore plus parlants. Ainsi, on peut moyenner les V_{oc}de cellules réalisées de façon identique lors d'autres expériences une semaine en amont ou une semaine en aval de celle présentée ici. On trouve alors une V_{oc} moyenne d'environ 765 mV ± 50 mV pour le TiO_x recuit en boîte à gant, et une moyenne de 840 mV ± 10 mV quand le TiOx

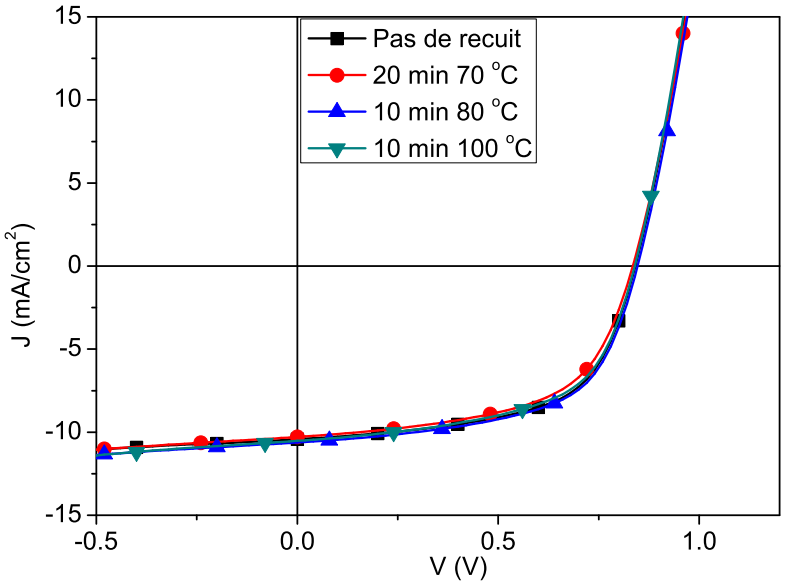


FIGURE 3.6 – Courbe J(V) de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$recuites en atmosphère inerte sous différentes conditions

est recuit à l'air. Ainsi, le recuit à l'air permet non seulement d'améliorer les performances des cellules, mais en plus de les rendre plus reproductibles.

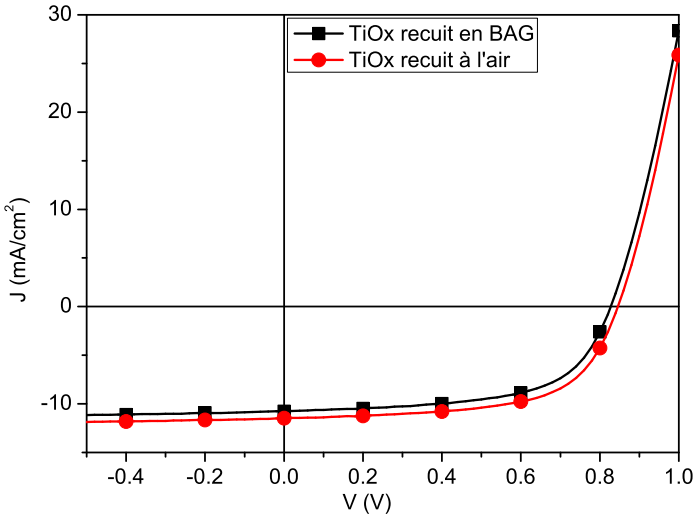


FIGURE 3.7 – Courbe J(V) de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$recuites en atmosphère inerte sous différentes conditions

	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	Roc Ω.cm^{-2}	Rsc Ω.cm^{-2}
Recuit BAG	**808**	**10.9**	**61**	**5.39**	**9.3**	**835**
Ec. type	28	0.14	1	0.23	0.5	149
Recuit air	**835**	**11.3**	**62**	**5.77**	**9.1**	**880**
Ec. type	7	0.18	1	0.20	0.9	190

Tableau 3.8 – Tableau des caractéristiques des cellules correspondant à la figure 3.7.

Enfin, une dernière expérience est menée pour étudier l'impact de la température et de la durée du recuit à l'air de la couche de TiO_x. La figure 3.8 montre les performances typiques de cellules dont le TiO_x a été recuit à différentes températures. Il est assez net que des températures même raisonnables (100°C) dégradent fortement les performances des cellules. A partir de cette expérience, les recuits de TiO_x ont toujours été réalisés à la température de 70°C. Dans un deuxième temps, la figure 3.9 montre que prolonger le recuit au-delà de 10 minutes a peu d'intérêt. Ainsi, le recuit du TiO_x optimal doit être fait à l'air, à 70°C pendant 10 minutes.

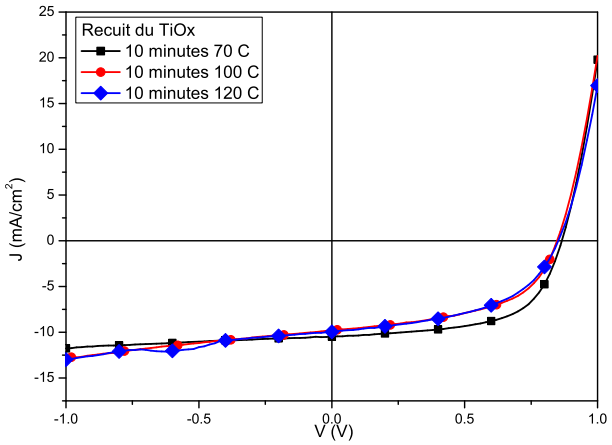


FIGURE 3.8 – Courbes J(V) de cellules simples dont le TiOx a été recuit à l'air à des températures différentes.

Analyse et explication

L'étude couplée de l'influence des durées et températures de recuit à l'air et en atmosphère inerte indique que les variations observées sont certainement dûes à la présence d'oxygène. L'oxygène peut interagir de deux façons dans nos dispositifs : avec la couche active ou avec l'oxyde métallique. Dans le premier cas, l'oxygène peut doper la couche active [69], cependant un tel dopage devrait se faire à travers la couche de TiO_x, ce qui n'est pas évident et rentrerait de plus en contradiction avec l'étude de stabilité à l'air du PCDTBT évoquée plus haut [49]. Il est donc peu probable que l'amélioration des performances constatée dans

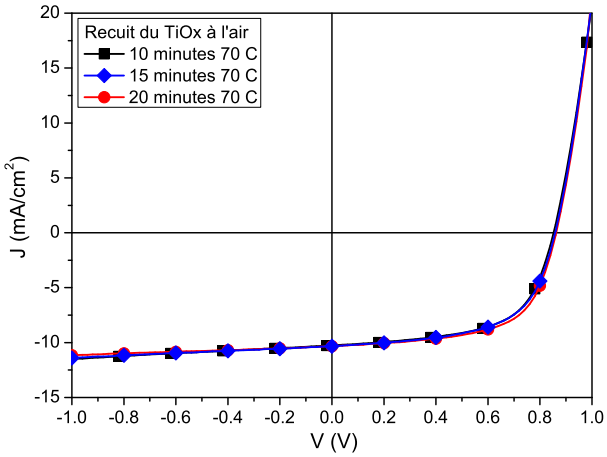


FIGURE 3.9 – Courbes J(V) de cellules simples dont le TiOx a été recuit à l'air pour des durées différentes.

notre cas soit dûe à cela.

En ce qui concerne le deuxième cas, il est connu que l'exposition à l'air du TiO_x ou du ZnO peut avoir des conséquences généralement néfastes sur les performances des cellules. Pour ces deux oxydes, de nombreuses études ([70, 71] pour le TiO_x, [72, 73, 73, 74, 75] pour le ZnO) font état de la présence de « formes en S » dans les courbes J(V). Dans chacune d'entre elles, la forme en S disparait après exposition aux UV (photo-activation). Pour le ZnO, l'explication communément retenue est liée à la présence de molécules d'oxygène adsorbées à la surface de l'oxyde et qui peuvent être désorbées par les UV. En ce qui concerne le TiO_x, sa sensibilité aux UV a été analysée par Chambon *et al.* [76], qui l'attribuent plutôt à la présence de pièges électroniques générés par des espèces hydratées au sein de l'oxyde. Ces auteurs notent qu'un recuit, même faible (80°C en atmosphère inerte), suffit à faire augmenter la conductivité de l'oxyde d'un ordre de grandeur. Ils observent également une persistance dans le temps des effets du traitement UV sur l'oxyde de titane (à des échelles de l'ordre du millier de secondes). Or, dans notre cas, aucune forme en S n'est visible dans les courbes J(V) et les performances sont stables au cours de l'illumination. De plus, aucune sensibilité particulière aux UV n'a été observée. Les conclusions des articles précédents ne peuvent donc pas s'appliquer ici. La synthèse de nos nano-particules inclut un traitement UV « préventif » [68] dans le but d'éviter les phénomènes photo-activés. Il porte visiblement ses fruits même si son mécanisme n'est pas encore élucidé.

Bien que l'inspection de la littérature ne nous permette pas d'expliquer l'amélioration des performances avec le recuit du TiO_xà l'air, elle montre néanmoins que l'air (oxygène ou eau) peut avoir une influence notable sur les propriétés de cet oxyde. Il est donc légitime d'attribuer nos observations à cette influence. Pour confirmer cette hypothèse, les travaux de sortie de couches de TiO_x recuites à l'air ou en boîte à gant sont mesurés par sonde de Kelvin macroscopique étalonnée avec une référence d'or. En moyenne sur plusieurs expériences, les travaux de sortie étaient de -3.9 eV pour le TiO_x recuit en boîte à gant, et

de -4.1 eV pour celui recuit à l'air (l'erreur de mesure dans les deux cas est de l'ordre de 0.1 eV). Ces travaux de sortie ont été mesurés à plusieurs occasions. Les valeurs données ici sont des moyennes sur 7 et 4 échantillons respectivement. L'exposition à l'air augmente donc (en valeur absolue) le travail de sortie du TiO_x. Ce constat s'accorde avec celui de Schmidt *et al.* [71], qui observent une diminution du travail de sortie avec l'exposition aux UV, diminution supposée liée à la désorption d'oxygène.

Nos valeurs de travaux de sortie sont faibles par rapport à ce qui est attendu pour le TiO_x. Un an après les études par sonde de Kelvin, le travail de sortie du TiO_x recuit à l'air a été mesuré par UPS (collaboration avec Stella Kennou de l'université de Patras) à -4.3 eV. D'autres mesures ultérieures à la sonde de Kelvin ont également donné -4.3 eV. Les valeurs présentées précédemment sont donc à prendre en valeur relative et non en absolue, les calibrations de la sonde de Kelvin étant probablement biaisées à l'époque. En tout état de cause, le travail de sortie du TiO_x connait une variation l'ordre de 0.1 à 0.2 eV quand il est recuit à l'air, à mettre en rapport avec une augmentation de V_{oc} des cellules de l'ordre de +30 à +100 mV. Ces expériences permettent de conclure que le recuit à l'air du TiO_x abaisse son travail de sortie et que cette baisse est probablement responsable de l'augmentation des performances observée sur les cellules. Le mécanisme d'action précis reste toutefois incompris.

3.4.4 Influence de l'épaisseur de la couche de nanoparticules

La solution de TiO_x disponible permet de déposer des épaisseurs allant de 5 nm à 40 nm. Un dépôt de 5 nm est à peine mesurable au profilomètre et comme cette épaisseur correspond au diamètre moyen des nanoparticules il n'est pas certain qu'elles recouvrent intégralement la couche inférieure. L'épaisseur minimale pour laquelle le dépôt semble homogène est aux alentours de 10 nm. L'augmentation de l'épaisseur du TiO_x devrait théoriquement entraîner une variation du courant de court-circuit et une augmentation de la résistance série de la cellule. La variation du courant est vérifiée par simulation numérique. Comme le montre la figure 3.10, le courant est fortement modifié par l'épaisseur de l'oxyde métallique pour les épaisseurs de couche active faible. Cette différence s'ammenuise rapidement pour être nulle lorsque la couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$fait 117 nm. Seule la répartition spatiale du champ optique explique ces différences : si l'on simule le courant d'une cellule ayant une couche de 30 nm d'épaisseur de TiO_x non absorbant (indice k fixé à zéro), le courant est à 8.50 $mA.cm^{-2}$, contre 8.48 $mA.cm^{-2}$ pour un TiO_x normalement absorbant. Enfin, il est important de remarquer que pour 10 nm de TiO_x la courbe des courants connait deux optimums, un autour de 80 nm de couche active et l'autre à 220 nm, tandis que pour une couche de 40 nm de TiO_x le courant est constamment croissant sans qu'il n'y ait d'optimum particulier.

Expérimentalement, des cellules avec trois épaisseurs de TiO_x sont réalisées : 10 ± 3 nm, 20 ± 5 nm et 30 ± 10 nm La couche active est fixée à 80 nm. Les particules sont déposées exceptionnellement dans le butanol mais cela ne modifie pas les conclusions. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.9.

Contrairement à ce qu'indiquaient les simulations, aucune différence de performance n'est perceptible expérimentalement entre les différentes épaisseurs d'oxyde. Seule la résistance série (mesurée à 1.5 V) augmente légèrement - et logiquement - avec l'épaisseur. Cette

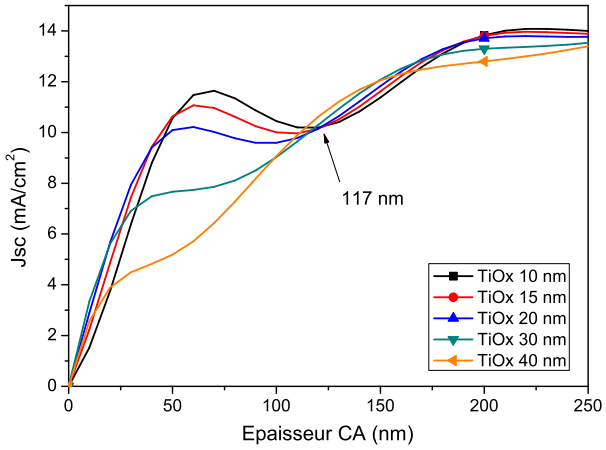


FIGURE 3.10 – Simulation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de couche active pour différentes épaisseurs de TiO_x

	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	Rs Ω.cm^{-2}	Rsc Ω.cm^{-2}
TiO_x 10 nm	**763**	**10.5**	**60**	**4.8**	**8.3**	**628**
Ec. type	15	0.1	4	0.5	0.2	250
TiO_x 20 nm	**747**	**10.5**	**60**	**4.7**	**9.0**	**572**
Ec. type	24	0.2	2	0.3	0.6	203
TiO_x 30 nm	**778**	**10.4**	**59**	**4.8**	**12.5**	**637**
Ec. type	15	0.2	2	0.2	1.1	53

Tableau 3.9 – Caractéristiques de cellules PCDTBT : $PC_{71}BM$avec différentes épaisseurs de TiO_x.

absence globale de variation a été retrouvée ponctuellement dans d'autres expériences effectuées au fil du temps. Dans tous les cas, le courant trouvé correspond à peu près à celui prédit pour une cellule ayant 20 nm de TiO_x.

Les observations expérimentales contredisent donc notre modèle numérique. Une cause probable de ce désaccord est la non-prise en compte par notre programme de la rugosité des couches. La rugosité des couches de TiO_x varie beaucoup avec l'épaisseur de la couche. Ainsi la rugosité mesurée au profilomètre mécanique d'une couche de TiO_x de 10 nm sur une couche active est de l'ordre de 1.1 nm (moyenne quadratique, écart type 0.17 nm), alors qu'elle devient 12.6 nm pour une couche de TiO_x de 40 nm (écart type de 5.3 nm).

3.5 Utilisation du ZnO comme couche transporteuse d'électrons

Le ZnO est un matériau de type n très communément utilisé comme couche transporteuse d'électrons dans les cellules solaires organiques. Dans la mesure où ce matériau est également couramment employé dans les couches intermédiaires pour les cellules tandem, il est utile d'étudier le comportement de nos cellules en remplaçant le TiO_x par du ZnO. La plupart des résultats présentés dans cette section ont été publiés dans l'article [77].

3.5.1 Caractérisation du ZnO

Le ZnO utilisé ici est obtenu commercialement (Sigma-Aldrich) sous forme de nanoparticules en solution dans l'éthanol. Selon le fournisseur, les nanoparticules font en moyenne 35 nm de diamètre, ce qui est confirmé par nos observations. Dans nos dispositifs, l'épaisseur de couche choisie est d'environ 40 $\pm$ 5 nm, afin d'avoir la certitude que la couche de ZnO couvre intégralement la couche inférieure. La figure 3.11 montre l'image AFM d'une couche de nanoparticules de ZnO déposée sur une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$. La rugosité moyenne quadratique est de 8.5 nm, contre 1.1 - 1.5 nm dans le cas du TiO_x. Enfin, le travail de sortie du ZnO est de -4.3 eV, identique à celui mesuré pour le TiO_x (mesures effectuées à plusieurs occasions par KPFM, sonde de Kelvin macroscopique et UPS).

En termes de transmittance, le ZnO est quasiment équivalent au TiOx pour des longueurs d'onde au-delà de 400 nm, ainsi que le montrent les courbes expérimentales de la figure 3.12. Cependant, la transmittance chute brutalement aux alentours de 380 nm, exactement dans le pic d'absorption du $PC_{71}BM$. De ce point de vue, le ZnO est moins adapté que le TiO_x pour servir dans nos cellules photovoltaïques.

3.5.2 Comparaison en cellules du ZnO avec le TiO_x

Des cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sont fabriquées en remplaçant le TiO_x par du ZnO et en suivant un protocole identique par ailleurs (y compris le recuit à l'air). Le tableau 3.10 compare ces deux oxydes sur des lots de 6 et 8 cellules respectivement. Statistiquement, ces deux séries sont identiques. Le rendement moyen est meilleur pour le ZnO et la dispersion pour ce lot est très faible. La meilleure cellule avec ZnO atteint 5.7 % de rendement, contre 6.1 % pour la meilleure avec TiO_x. Le seul contraste visible

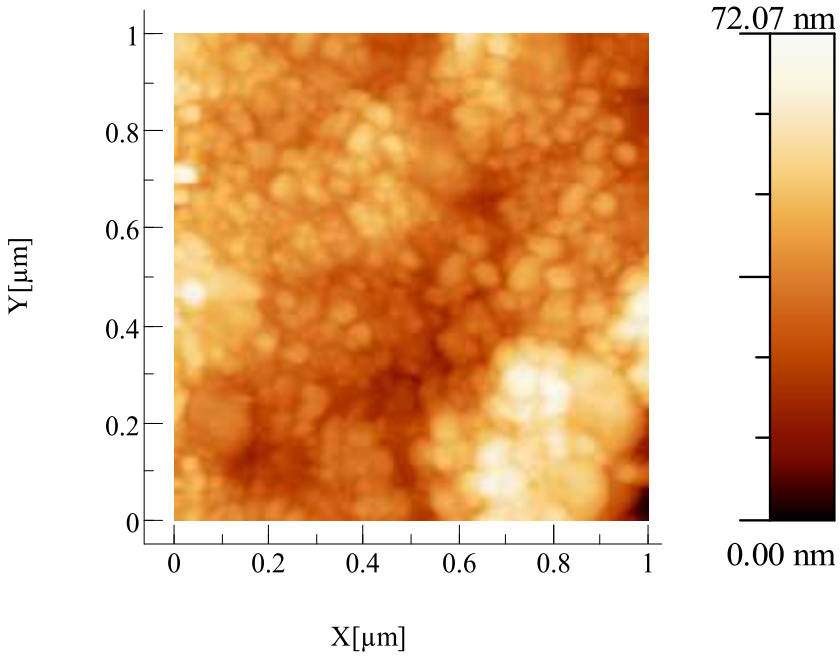


FIGURE 3.11 – Caractérisation par AFM de la topographie d'une couche de ZnO.

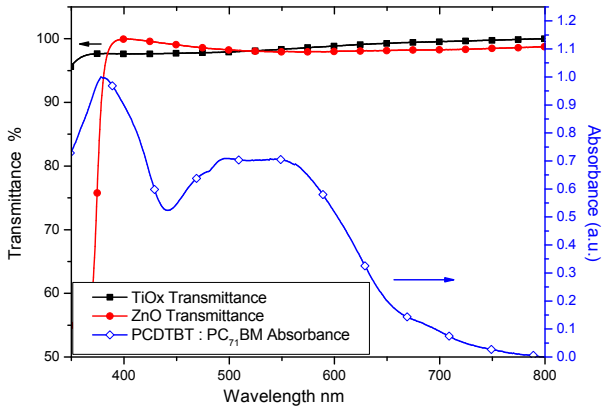


FIGURE 3.12 – Courbes expérimentales de transmittance du TiO_x et du ZnO comparées à un spectre d'absorption du PCDTBT : $PC_{71}BM$.

entre les deux oxydes se situe au niveau des résistances : le ZnO, plus épais, a une moins bonne $R_s$mais une meilleure R_{sh}. Les V_{oc} sont identiques, ce qui concorde avec l'égalité des travaux de sortie des oxydes.

Les deux oxydes peuvent donc être employés indifféremment dans une cellule à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$, au moins à T_0 (le vieillissement sera abordé en 3ème partie). Notons que, pour le ZnO également, aucun effet de photo-activation n'a été remarqué malgré l'exposition à l'air.

Oxyde	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	$R_s\Omega.cm^{-2}$	$R_{sh}\Omega.cm^{-2}$	Nb cells
TiO_x	**883**	**10.7**	**58**	**5.5**	**18.4**	**1124**	**6**
Ec. type	12	0.3	4	0.4	6.1	770	-
ZnO	**890**	**10.1**	**62**	**5.6**	**23.0**	**6340**	**8**
Ec. type	9	0.15	1	0.1	2.0	1817	-

Tableau 3.10 – Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec du TiO_x ou du ZnO en couche de transport des électrons.

Enfin, il convient de noter que la forte disparité entre les tailles des nanoparticules des deux oxydes a des conséquences sur la reproductibilité de l'expérience présentée ici. D'après les simulations (figure 3.13), pour des dimensions de CA inférieures à 100 nm, une faible déviation des épaisseurs d'oxydes induit de grands écarts de courant. Expérimentalement, cela a été vérifié plusieurs fois : des séries de cellules avec le ZnO dont l'épaisseur différait légèrement de la situation montrée ici avaient une efficacité amputée de 40 %. Ces considérations et des problèmes de vieillissement nous conduisent à privilégier l'emploi du TiO_x dans la suite de nos travaux sur les cellules simples. Le ZnO a néanmoins prouvé qu'il rivalise très bien avec le TiO_x en tant que couche de transport des électrons, ce qui sera mis à profit pour les cellules tandems.

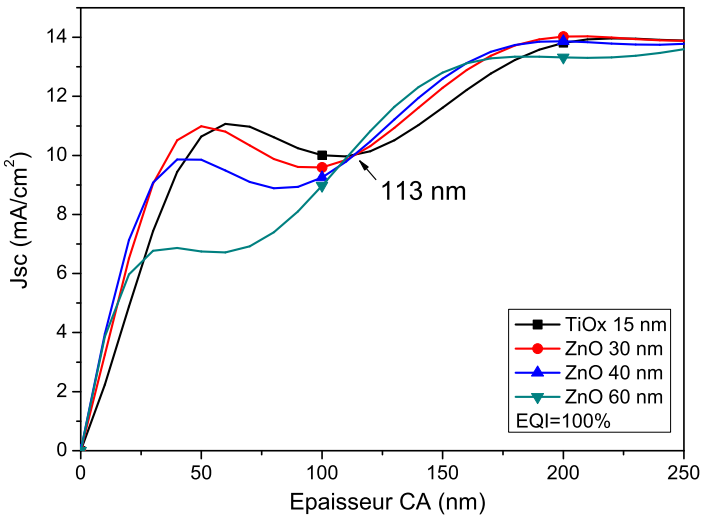


FIGURE 3.13 – Courant en fonction de l'épaisseur de couche active pour différentes épaisseurs de ZnO.

3.6 Composition de la couche active PCDTBT : $PC_{71}BM$

Les conditions de fabrication de la couche active figurent parmi les plus importantes pour le bon fonctionnement des cellules solaires. Comme nous l'avons vu en introduction, il est crucial de contrôler la composition et la morphologie du mélange polymère : fullerène. Quatre paramètres principaux le permettent : la nature du fullerène, le ratio polymère : fullerène, les solvants dans lesquels ces matériaux sont dissous, et le recuit éventuel. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche active, dirigée par la concentration de la solution et de la vitesse de tournette, influe grandement sur les performances finale de la cellule.

3.6.1 $PC_{61}BM$ ou $PC_{71}BM$?

Comme il a été vu dans la bibliographie, les meilleurs rendements avec le PCDTBT sont obtenus avec du $PC_{71}BM$ [51, 52]. Une expérience de contrôle confirme que pour nous également, le $PC_{71}BM$ est le fullerène le plus adapté : deux séries de cellules sont réalisées, la première employant du $PC_{71}BM$ avec le PCDTBT et la deuxième du $PC_{61}BM$. Tous les autres critères sont identiques par ailleurs (ratio 1 : 3.6, concentration dans l'o-DCB, procédé). Les résultats sont donnés dans le tableau 3.11.

	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	Roc Ω.cm^{-2}	Rsc Ω.cm^{-2}
$PC_{71}BM$	**768**	**10.5**	**61**	**4.9**	**7.6**	**617**
Ec. type	24	0.07	3	0.25	0.5	87
$PC_{61}BM$	**775**	**8.0**	**57**	**3.5**	**11**	**676**
Ec. type	16	0.2	2	0.15	0.8	146

Tableau 3.11 – Comparaison de cellules à base de $PC_{71}BM$ ou de $PC_{61}BM$

La différence principale entre les deux types de fullerènes se situe au niveau du courant : l'emploi du $PC_{71}BM$ résulte en un J_{sc} supérieur de 2.5 mA.cm^{-2} à celui obtenu avec du $PC_{61}BM$, soit plus de 30 % de différence.

Le meilleur FF et surtout la meilleure résistance série des cellules avec le $PC_{71}BM$ (à la fois R_s et R_{oc}) suggèrent que l'écart entre les courants proviendrait d'une variation dans les mobilités des porteurs. Cependant, les mobilités des électrons du $PC_{71}BM$ et du $PC_{61}BM$ sont *a priori* quasiment égales [78]. Par ailleurs, la mobilité des trous dans la couche active de PCDTBT avec l'un ou l'autre des accepteurs ne connaît pas non plus de déviation [79, 80]. Cette explication ne convient donc pas. L'hypothèse avancée par les premiers articles sur le PCDTBT [52, 51], qui suggéraient que le $PC_{71}BM$ absorbe de la lumière et génère des charges en plus du polymère, pourrait convenir ici. Une autre possibilité serait que le $PC_{61}BM$ dissocierait moins efficacement les excitons que le $PC_{71}BM$. Quoi qu'il en soit, des deux accepteurs, le $PC_{71}BM$ convient le mieux au PCDTBT. C'est donc lui qui sera employé par la suite.

3.6.2 Ratio PCDTBT : $PC_{71}BM$

Dans les travaux déjà cités, les deux ratios les plus communs sont de 1 : 3 ou 1 : 4. Ces ratios sont très élevés comparativement aux ratios usuels (de l'ordre de 1 : 1 pour le P3HT, ou 1 : 1.5 pour d'autres polymères). Des études ont montré que le $PC_{71}BM$ s'intercale entre les chaînes latérales du PCDTBT [81, 82]. Cet arrangement est probablement à l'origine de la hauteur du ratio polymère : fullerène nécessaire. Comme le $PC_{71}BM$ intercalé entre les chaînes du polymère ne participe pas à la formation des domaines de $PC_{71}BM$ purs, ceux-ci sont plus petits pour une même quantité d'accepteur que s'il n'y avait pas d'intercalation. Pour retrouver des domaines de taille satisfaisante, il est donc nécessaire d'augmenter le ratio d'accepteur.

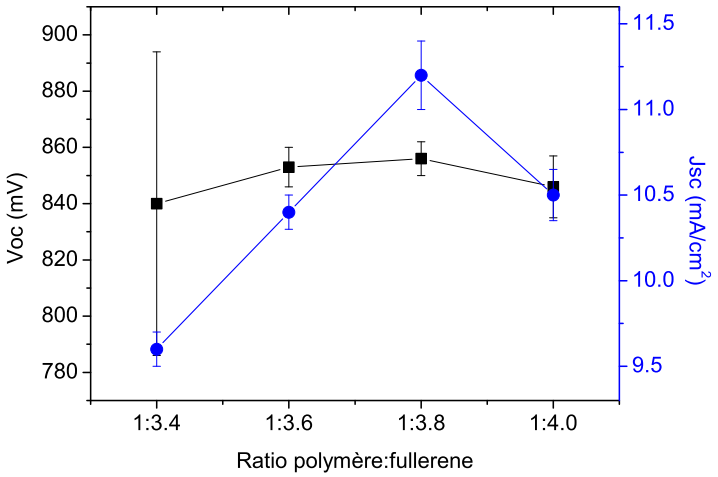
Au début de ces travaux de thèse, le ratio du lot 1 de PCDTBT avait déjà été optimisé au laboratoire à 1 : 3.6. Cependant, le ratio optimal de $PC_{71}BM$ dépend des propriétés du polymère lui-même (longueur de chaîne notamment), et il a été nécessaire de ré-optimiser le ratio pour le polymère 2. Pour cela, des cellules ont été réalisées en faisant varier le ratio PCDTBT : $PC_{71}BM$ de 0.2 en 0.2 entre 1 : 3.4 et 4. Les couches actives déposées faisaient 100 nm d'épaisseur, sauf pour le ratio 1 : 3.4 où elle faisait 155 nm à cause d'une viscosité plus élevée de la solution. La figure 3.14 montre les performances de ces cellules.

La tension délivrée par les cellules est quasi-identique quel que soit le ratio. Cependant les courants de court-circuit et les facteurs de forme connaissent un pic marqué pour le ratio 1 : 3.8. Il est remarquable que pour ces deux paramètres les pentes existant entre chaque ratio sont similaires, leur variation semble linéaire avec la quantité de $PC_{71}BM$ autour de l'optimum. Cette expérience montre d'abord que les performances des cellules sont très sensibles au ratio polymère : fullerène. Elle montre ensuite que le ratio optimal dépend des propriétés du polymère (longueur de chaîne, polydispersité). Ces éléments suggèrent que c'est principalement la séparation des excitons qui est affectée par le ratio de $PC_{71}BM$. La constance de la tension révèle que les recombinaisons ne sont probablement pas particulièrement modifiées, donc l'augmentation du courant ne peut venir que de la génération d'un plus grand nombre de charges.

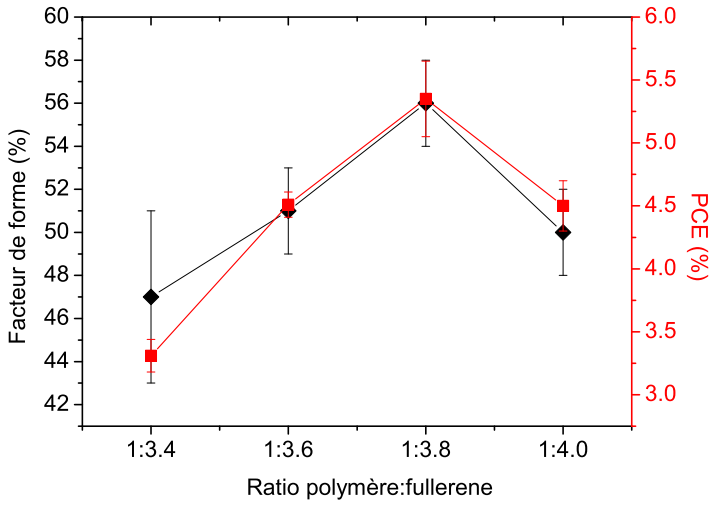
3.6.3 Solution, solvants et additifs

Il est connu que la composition du solvant de la couche active influe grandement sur les propriétés des cellules [83, 84]. Ceci est également le cas pour le PCDTBT [42]. L'orthodicholobenzène est le solvant employé au cours de cette thèse, initialement seul. Cependant, dans un article de juin 2011 Chu *et al.* [85] ont documenté la fabrication de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec un rendement de 7.1 %. L'évolution majeure ayant conduit à ces rendements est l'ajout de dyméthylsulfoxide (DMSO) ou de diméthylformamide (DMF) dans l'o-DCB à hauteur de 13 % et 10% respectivement. L'article explique cette amélioration par le fait que le DMSO est un mauvais solvant pour le PCDTBT, ce qui force les chaînes de polymère à s'agréger de façon plus compacte et à former des domaines mieux définis. Ce changement de morphologie se traduit par un réhaussement et un décalage léger du spectre d'absorption (6 nm vers le rouge).

Nous avons donc étudié l'influence de l'ajout de DMSO sur les performances de nos cellules. Trois pourcentages différents d'ajout (en volume), 5 %, 10 % et 15 %, sont comparés à une



(a) Tension et courant



(b) Facteur de forme et rendement

FIGURE 3.14 – Variation des performances des cellules de PCDTBT en fonction du ratio de $PC_{71}BM$.

référence sans DMSO. L'ajout du DMSO se fait au même moment que la dissolution du polymère et de l'accepteur dans l'o-DCB. Notons qu'à ces pourcentages là, la frontière entre additif et co-solvant est ténue, le premier terme est tout de même conservé. Les expériences de comparaison sont faites sur plusieurs jours, à partir des mêmes solutions initiales non agitées et conservées dans le noir, afin de voir si une structuration des solutions prend place (fibrillation par exemple [56]). Une telle maturation devrait provoquer des modifications dans le spectre d'absorption de la couche active. Aucune structuration n'a été observée pour les solutions avec DMSO ni pour la solution d'o-DCB pur : les spectres d'absorption réalisés d'un jour à l'autre de l'expérience se superposent. Par ailleurs, le tableau 3.12 donne à titre d'exemple les résultats obtenus entre le début et la fin de l'expérience (12 jours) pour la solution à 5 % de DMSO.

Paramètre	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	Nb échantillons
T = 0	**873**	**11.2**	**58**	**5.6**	4 cellules
Ec. type	6	0.1	2	0.3	-
T + 12 jours	**871**	**11.6**	**58**	**5.8**	3 cellules
Ec. type	1	0.2	2	0.2	-

Tableau 3.12 – Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec 5% de DMSO en fonction du temps de maturation de la solution, pour une épaisseur moyenne de CA de 85 nm.

Ces performances montrent que la solution de couche active est stable temporellement : les mêmes performances sont atteintes le lendemain de la préparation de la solution ou 12 jours après. En réalité, les solutions sont stables sur une durée beaucoup plus grande. Ainsi, la figure 3.15 montre les courbes J(V) de deux cellules réalisées à l'identique avec la même solution de couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ conservée dans le noir en boîte à gant sans agitation pendant plus d'un an. Ces courbes sont représentatives de leurs lots de 6 cellules chacun. Les PCE moyennes valent 6.1±0.4 % et 6.6 ±0.4 % pour les cellules respectivement de 2011 et de 2013, la nuance provenant du courant, plus élevé en 2013 (changement de simulateur solaire entre les deux expériences).

La stabilité dans le temps des solutions et des performances permet de regrouper et comparer des échantillons de cellules faites sur plusieurs jours. Ces résultats sont donnés dans le tableau 3.13. Afin de comparer au mieux les valeurs, seules les cellules ayant des épaisseurs voisines les unes des autres (90 nm) font partie de l'échantillonnage, ce qui explique les écarts en nombre de cellules par catégorie.

Le tableau 3.13 montre que le DMSO induit des différences de performance au sein des cellules. Notamment, pour 5 % de DMSO, la tension et le courant sont légèrement plus élevés (au-delà de la marge d'erreur) que pour la référence ou pour les pourcentages plus élevés. Les cellules faites à partir de la solution avec 15 % de DMSO sont fonctionnelles, mais de petits agrégats sont visibles à l'oeil nu au sein de la couche active, révélant la limite de solubilité du polymère. Par ailleurs, le DMSO induit une légère modification de l'absorption, comme le montre la figure 3.16.

Dans notre cas, l'ajout de DMSO ne semble pas provoquer de décalage vers le rouge des spectres d'absorption, mais plutôt une variation de l'importance relative des épaulements des pics de la région 500-600 nm.

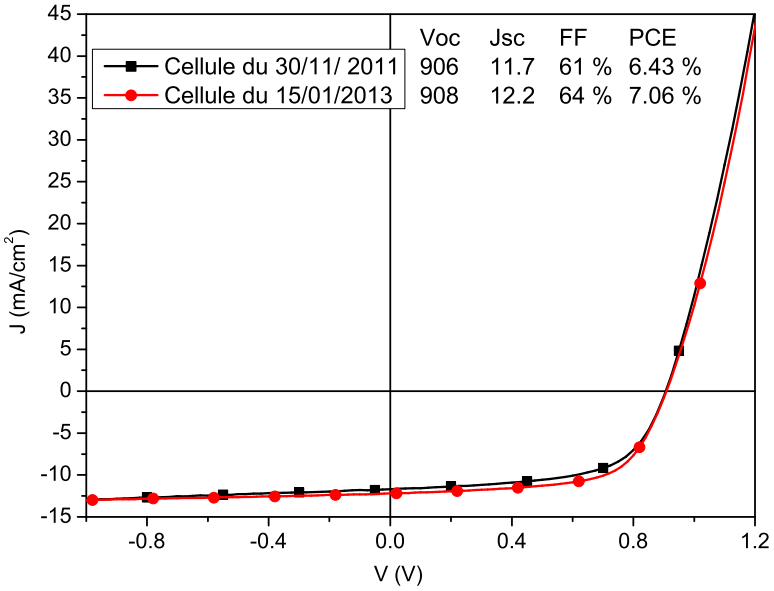


FIGURE 3.15 – Courbes J(V) et caractéristiques des deux meilleures cellules réalisées à plus d'un an d'intervalle dans les mêmes conditions et avec la même solution de couche active. Dans le tableau, la V_{oc} est en mV et le courant en $mA.cm^{-2}$.

Paramètre	V_{oc}mV	Jsc $mA.cm^{-2}$	FF %	PCE %	Epaisseur CA	Nb échantillons
0 % DMSO	**852**	**10.8**	**58**	**5.4**	**90 nm**	14 cellules
Ec. type	23	0.2	1.5	0.2	3 nm	-
5 % DMSO	**872**	**11.2**	**56**	**5.5**	**89 nm**	13 cellules
Ec. type	12	0.3	4	0.6	4 nm	-
10 % DMSO	**857**	**11.1**	**55**	**5.2**	**88 nm**	4 cellules
Ec. type	5	0.1	2	0.2	3 nm	-
15 % DMSO	**856**	**9.9**	**52**	**4.4**	**95 nm**	4 cellules
Ec. type	10	0.2	2	0.2	3 nm	-

Tableau 3.13 – Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$avec différents pourcentages de DMSO en additif.

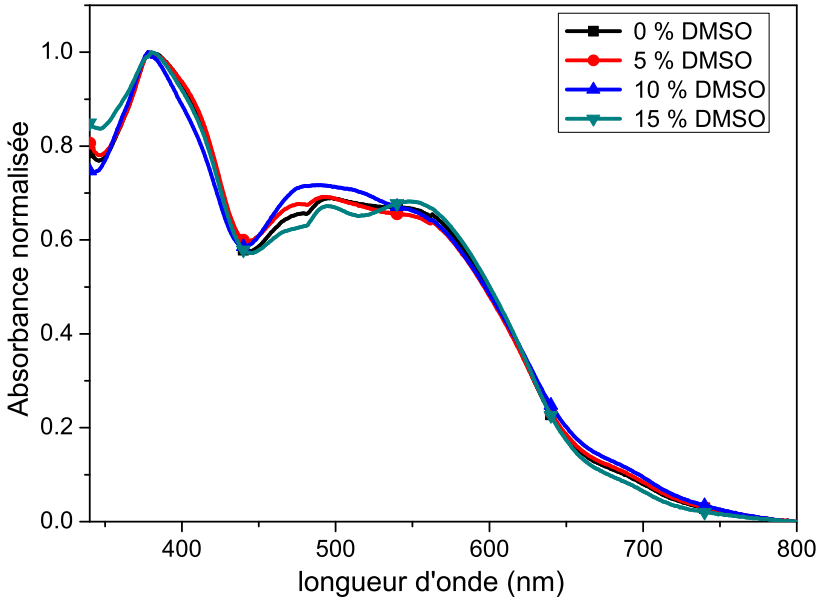


FIGURE 3.16 – Spectres d'absorption normalisés de couches actives de PCDTBT : $PC_{71}BM$ réalisés à partir de solution contenant différents pourcentages de DMSO.

Un nouvel échantillonnage, statistiquement meilleur, est réalisée à une deuxième épaisseur de CA (80 nm) entre les solutions à 5 % et 10 % de DMSO. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.14.

Paramètre	V_{oc}mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	Epaisseur CA	Nb échantillons
5 % DMSO	**870**	**11.3**	**58**	**5.7**	**80 nm**	10 cellules
Ec. type	8	0.4	2	0.3	3 nm	-
10 % DMSO	**861**	**11.0**	**55**	**5.2**	**78 nm**	8 cellules
Ec. type	11	0.2	2	0.2	3 nm	-

Tableau 3.14 – Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$avec 5% et 10% de DMSO en additif.

La différence entre les deux solutions est plus nette sur cet échantillonnage. L'ajout de 5 % de DMSO à l'ortho-dichlorobenzène lors de la confection de la solution de couche active résulte encore une fois en de meilleures performances. Le fait que tous les facteurs (tension, courant, FF) soient affectés s'accorde avec une amélioration de la morphologie de la CA. La recette à 5 % a donc été choisie comme la recette optimale et employée dans la suite des travaux. Ce ratio est très éloigné de celui de la publication de Chu *et al.* [85], mais cela expose une fois encore la sensibilité de ce type d'optimisation aux caractéristiques du lot de polymère (longueur de chaîne et polydispersité). Pour le deuxième lot dont nous disposons, l'optimum se situe plutôt autour de 8 % de DMSO. Pour maximiser les rendements, il aurait dans l'idéal fallu affiner encore le pourcentage de DMSO autour de 5 %. Enfin, le DMF a également été essayé, avec moins de succès : les solutions obtenues étaient inhomogènes et

instables (présence d'agrégats). Cet additif a donc été abandonné.

3.7 Étude de l'influence de l'épaisseur de couche active

3.7.1 Variation expérimentale de l'épaisseur

Comme il l'a été vu dans l'analyse bibliographique initiale, les performances des cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sont sensibles à l'épaisseur et restent cantonnées à des épaisseurs faibles. Or, pour optimiser les tandems il sera nécessaire de modifier les épaisseurs de couches actives. Il est donc particulièrement important de connaître en détail les conséquences de la variation de l'épaisseur du PCDTBT : $PC_{71}BM$ dans nos dispositifs. Des cellules dont la couche active variant de 50 nm à 400 nm d'épaisseur ont été confectionnées. La figure 3.17 montre les courbes J(V) de quelques unes d'entre elles, tandis que la figure 3.18 fournit le détail des résultats expérimentaux.

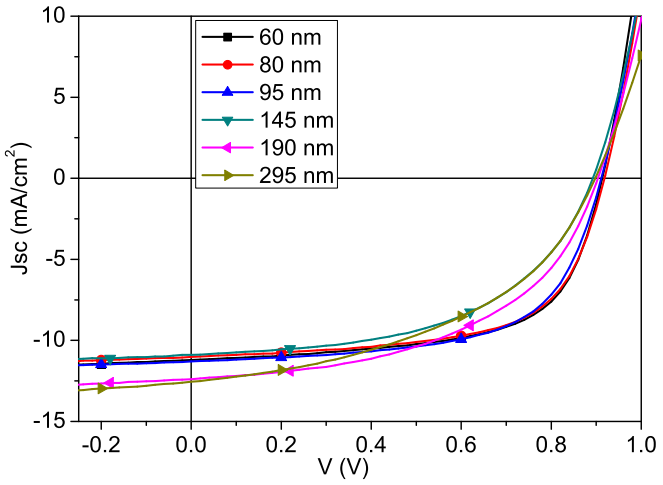
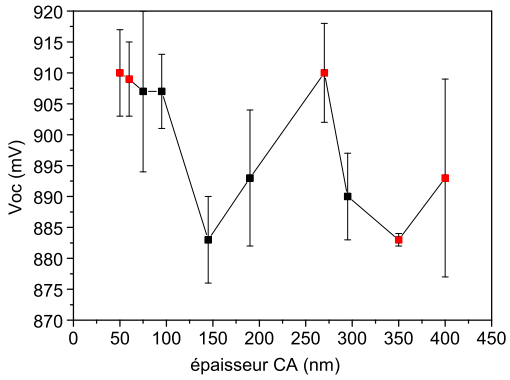
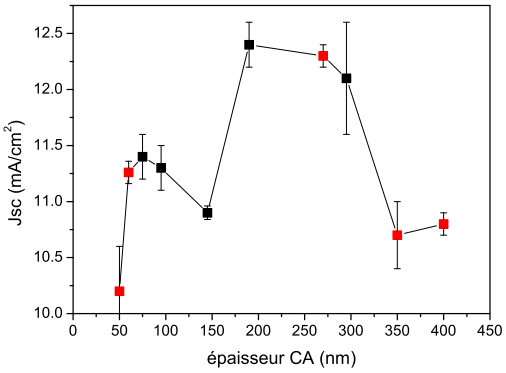


FIGURE 3.17 – Courbes J(V) des cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ de différentes épaisseurs.

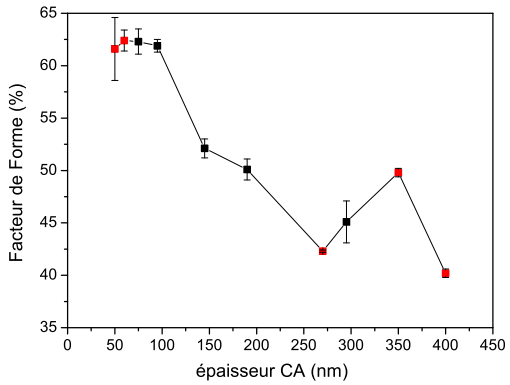
La remarque la plus immédiate est que l'épaisseur de couche active a effectivement une très grande influence sur les performances. La V_{oc} reste à peu près constante quelle que soit l'épaisseur, entre 880 et 910 mV. Le courant en revanche connaît deux optimums : le premier très étroit à 75 nm environ, le deuxième plus large autour de 200-250 nm. Le deuxième est à peine plus élevé que le premier, 1 $mA.cm^{-2}$. Par contre ces deux optimums ne sont pas équivalents en termes de facteur de forme. Celui-ci diminue constamment au fur et à mesure de l'épaississement de la couche active. Il passe ainsi de 62-63 % à 40 %. Les causes de cette baisse sont révélées par l'évolution des résistances séries à la V_{oc} et shunt à V=0 V. La R_{oc} augmente linéairement avec l'épaisseur, contribuant à diminuer le FF. La R_{sc}, elle, s'amenuise avec l'épaisseur, trahissant l'incapacité croissante du dispositif à extraire les charges produites dans les conditions de court-circuit. Ceci dévoile entre autre l'affaiblissement naturel du champ électrique intrinsèque (built-in voltage) dans la couche



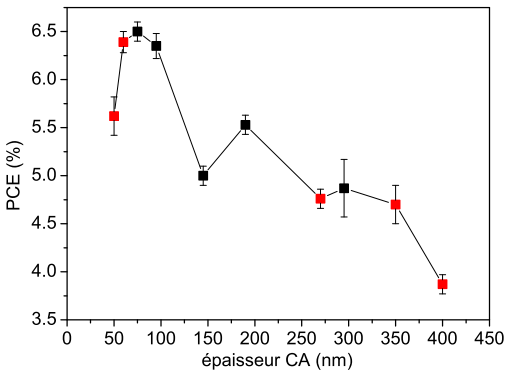
(a) Tension de circuit ouvert



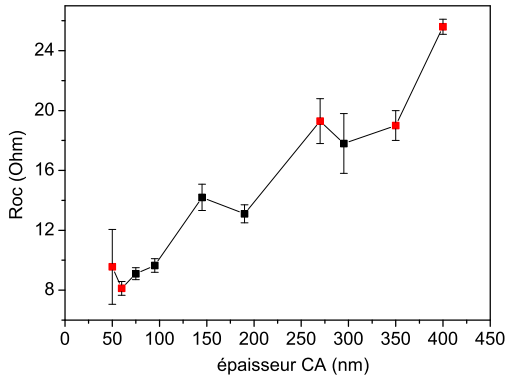
(b) Courant de court-circuit



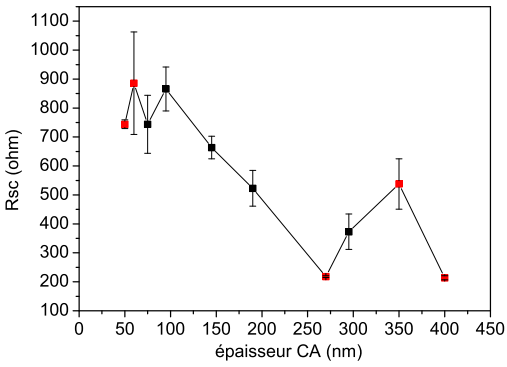
(c) Facteur de forme



(d) Efficacité



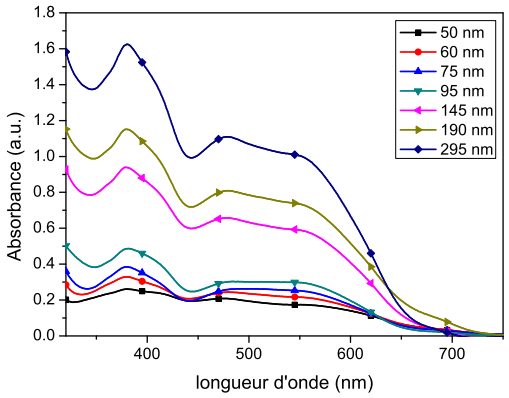
(e) Résistance série à la tension de circuit ouvert



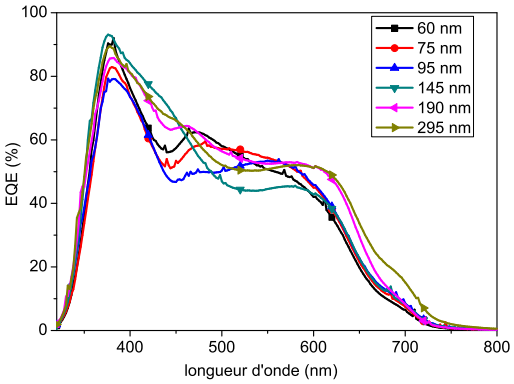
(f) Résistance shunt en court-circuit

FIGURE 3.18 – Variation des principaux paramètres des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$. Les points en rouge sont ceux pour lesquels les moyennes ont été faites sur 3 cellules ou moins.

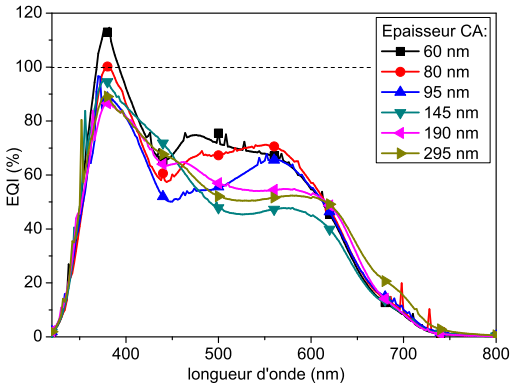
à mesure que celle-ci s'épaissit. Tout cela résulte en un rendement qui atteint un maximum à 70-80 nm d'épaisseur, maximum diminuant rapidement dès que la couche active s'éloigne d'une vingtaine de nanomètres de l'optimum. Le deuxième optimum, à 200-220 nm, existe en courant mais est peu visible en rendement car les charges supplémentaires créées à cette épaisseur peinent à s'extraire de la couche active. Il est notable que le facteur de forme baisse de près de 10 % entre 100 et 150 nm d'épaisseur : cela signifie que la mauvaise extraction de charge est sensible dès le passage au-delà de 100 nm.



(a) Absorption



(b) Efficacité Quantique Externe



(c) Efficacité Quantique Interne

FIGURE 3.19 – Spectres d'absorption,d'EQE et d'EQI de cellules avec différentes épaisseurs de couche active.

La figure 3.19 montre l'absorption et l'efficacité quantique externe (EQE) de différentes cellules (mesurée à 0 V). L'absorption croit avec l'épaisseur, connaissant un saut net au passage de 100 nm à 145 nm. L'EQE varie également mais de façon plus chaotique puisqu'elle résulte de deux tendances conflictuelles : l'absorption d'une part, et la capacité de la cellule à extraire les charges produites de l'autre part. Cette capacité réduit avec l'épaisseur, comme l'a montré la R_{sc}. La combinaison de l'absorption et de l'EQE donne accès à l'EQI, qui donne le taux de photons absorbés convertis en électrons extraits. La figure 3.19 montre l'EQI de cellules simples avec différentes épaisseurs de couche active. Il est nettement visible que l'EQI décroit avec l'épaisseur sur l'ensemble de la gamme spectrale.

L'existence d'un pic d'EQI au-dessus de 120 % provient des erreurs de mesure. Ce pic survient pour la cellule la plus fine, pour laquelle l'erreur de mesure de l'absorption est la plus grande. De plus, le banc de mesure d'EQE employé était mal calibré au moment des mesures, particulièrement pour les longueurs d'onde plus petites que 400 nm. Le recalcul des courants de court-circuit à partir de l'EQE et d'un spectre AM1.5 donne les résultats du tableau 3.15. Le J_{sc} recalculé est systématiquement plus faible, d'environ 2 $mA.cm^{-2}$. Il a été confirmé avec d'autres expériences que la mauvaise calibration du banc était inhérente à l'appareil. Les valeurs d'EQE et d'EQI sont donc sujettes à caution mais les comparaisons d'une courbe à l'autre sont légitimes.

Cellule	Jsc expérimental $mA.cm^{-2}$	Jsc recalculé $mA.cm^{-2}$
Cellule 60 nm	11.2	9.1
Cellule 80 nm	11.0	9.4
Cellule 95 nm	11.3	8.9
Cellule 145 nm	10.9	9.0
Cellule 190 nm	12.4	10.0
Cellule 245 nm	12.6	10.3

Tableau 3.15 – Courant de court-circuit expérimental et recalculé à partir de l'EQE de cellules simples en fonction de l'épaisseur de couche active.

Cette expérience confirme et renforce les observations initiales de la littérature, à savoir que
– le PCDTBT donne d'excellents rendements à faible épaisseur (70-80 nm),
– mais le rendement est très sensible aux variations d'épaisseur autour de cet optimum.
– le deuxième optimum ne monte pas aussi haut en efficacité que le premier.
Ainsi, dans la fabrication de tandems, il faudra garder en tête que les performances du PCDTBT diminuent rapidement dès que son épaisseur augmente au-delà de 100 nm.

3.7.2 Simulations optiques

La figure 3.20 montre les courbes de variation du J_{sc} des cellules, points expérimentaux et simulations numériques, en fonction de l'épaisseur de CA et pour plusieurs valeurs d'EQI fixées. Trois zones peuvent être distinguées sur ce graphique, aux épaisseurs faibles (50-170 nm), moyennes (170-280 nm) et élevées (au-delà de 280 nm). Pour les épaisseurs faibles, les points expérimentaux correspondent très bien à la courbe simulée pour une EQI de 100 %, une caractéristique qui a contribué à la célébrité et à l'intérêt du PCDTBT [42]. Les points des zones d'épaisseurs moyennes et épaisses correspondent à des EQI décroissantes, à 90 % puis 80 % et en-deçà. Cette comparaison entre expérience et simulation met ainsi en évidence la décroissance de l'EQI. Celle-ci traduit l'importance croissante des phénomènes électriques néfastes (recombinaisons, mauvaise extraction) dans l'évolution des performances avec l'épaisseur.

La faiblesse en rendement du deuxième optimum en épaisseur du PCDTBT est également provoquée par une particularité optique. La figure 3.22 compare deux cellules simples dont la couche active est soit du PCDTBT : $PC_{71}BM$, soit du P3HT : $PC_{61}BM$; le reste de

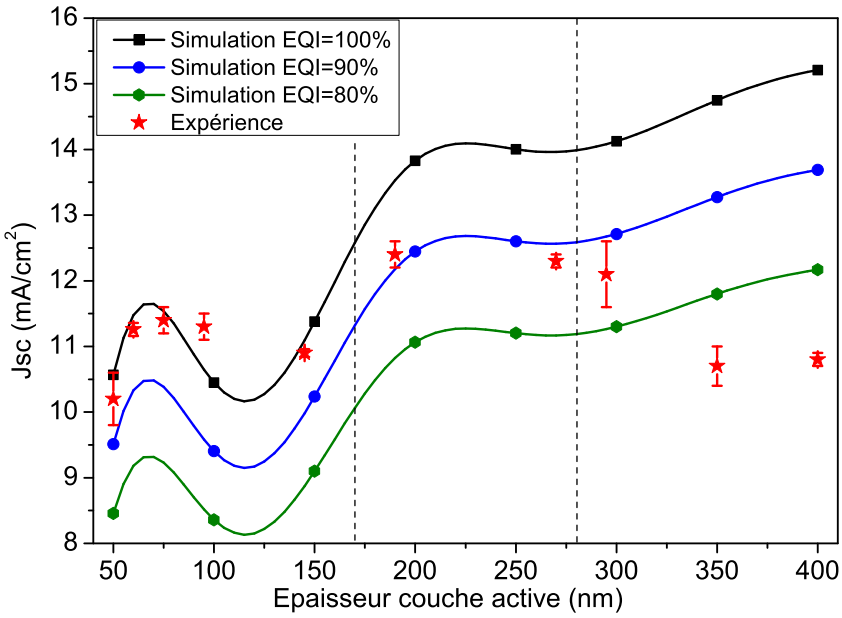


FIGURE 3.20 – Comparaison du J_{sc}des cellules en fonction de l'épaisseur entre les points expérimentaux et les simulations pour différentes EQI.

l'architecture étant identique par ailleurs. La sous-figure (a) montre l'évolution des courants en fonction de l'épaisseur simulée pour une EQI=100 %, tandis que les deux sous-figures (b) et (c) montrent les profils d'absorption de la lumière au sein de ces cellules (exposées à un spectre AM 1.5) en fonction de la longueur d'onde et de la position dans la cellule. Les épaisseurs de couche active sont fixées au deuxième optimum en épaisseur, tel que déterminé par la simulation des courants. Premièrement, la figure (a) montre que l'écart de courant entre les cellules diminue quand l'épaisseur augmente : le courant du P3HT s'accroit plus rapidement que celui du PCDTBT. La comparaison des figures (b) et (c) fournissent une explication : le deuxième pic d'absorption, celui proche du TiO_x, contribue plus fortement à l'absorption globale et donc au courant pour le P3HT que pour le PCDTBT. Ainsi, pour le PCDTBT, les gains optiques liés à l'augmentation de l'épaisseur sont moins importants et moins intéressants que pour le P3HT.

Les expériences et les simulations ont ainsi révélé deux raisons, l'une électrique, l'autre optique, à l'absence de véritable deuxième optimum d'épaisseur pour les cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$. D'abord, les pertes liées aux phénomènes électriques gagnent rapidement en puissance à mesure que l'épaisseur de couche active augmente. À 250 nm d'épaisseur elles sont donc considérables. Ensuite, les gains en absorption lumineuse au deuxième optimum sont moindres que pour d'autres polymères et ne permettent pas de compenser les pertes électriques.

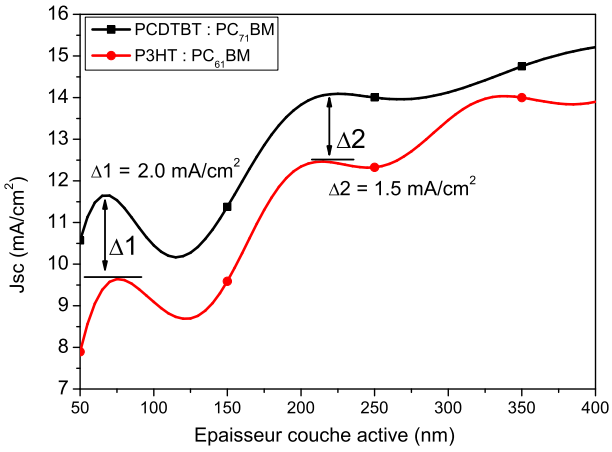


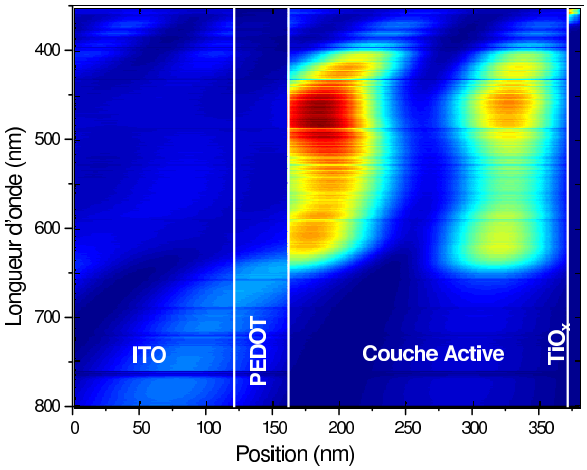
FIGURE 3.21 – Courants simulés en fonction de l'épaisseur de couche active pour des cellules à base de PCDTBT ou de P3HT.

3.8 Implémentation complète et échelle supérieure

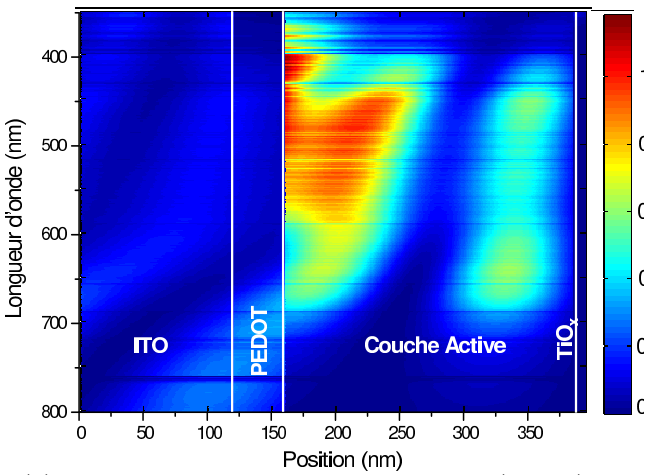
Le protocole optimal de fabrication des cellules de PCDTBT tel qu'il a été déterminé dans ce chapitre a permis la fabrication de cellules atteignant régulièrement plus de 7.0 % de rendement. Le record au cours de cette thèse s'établit à 7.4 % sur simulateur solaire calibré. Afin de prouver que le PCDTBT peut être employé pour une fabrication à plus grande échelle malgré la sensibilité du rendement à l'épaisseur, quatre modules de 5 cm sur 5 cm ont été fabriqués au laboratoire (surface active de 11.4 cm^2, module constituée de trois bandes connectées en série). Cette série a atteint 4.4 % de rendement moyen, avec un module champion à 5.54 %. Il est légitime d'estimer que ces rendements ne sont pas surévalués, puisque des comparaisons effectuées entre notre laboratoire et d'autres laboratoires internationaux travaillant sur le photovoltaïque organique ont montré que notre système de mesure n'exagère pas les performances, voire les sous-estime légèrement [86].

3.9 Analyse postérieure de la littérature

Depuis 2010, le nombre d'articles traitant du PCDTBT a considérablement augmenté. En juillet 2013, 136 publications mentionnant le PCDTBT étaient référencées dans Scopus. L'année 2012, la plus prolifique, en a vu paraître 54 et 2013 devrait dépasser cette barre d'une dizaine d'articles. Ce rythme de progression est comparable à ce qu'a connu le P3HT dans les années 2003-2004 [41, 84]. Le PCDTBT est ainsi un des polymères les plus étudiés dans ces dernières années. Sa popularité a connu une deuxième accélération après un article de 2011 [87] lui attribuant une durée de vie de l'ordre de 7 ans en cellules (même si la rigueur de cette affirmation est sujette à polémique, voir pour cela le chapitre 9). Les résultats rapportés par l'ensemble de ces articles corroborent plusieurs de nos observations et en fournissent des explications.

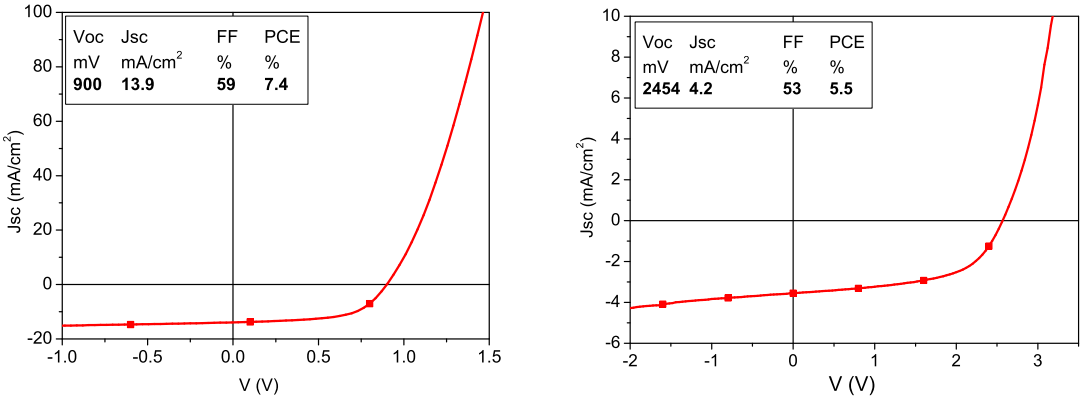


(a) Profil d'absorption, P3HT :$PC_{61}BM$ (210 nm)



(b) Profil d'absorption, PCDTBT :$PC_{71}BM$(225nm)

FIGURE 3.22 – Comparaison des profils d'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde et de la position dans la cellule (échelle colorée arbitraire), pour deux cellules à base de P3HT ou de PCDTBT. La cathode d'aluminium n'est pas représentée mais elle est prise en compte dans les simulations.



(a) Cellule 0.28 cm^2 (b) Module 11.4 cm^2

FIGURE 3.23 – Courbes J(V) de la cellule et du module champions de la thèse

3.9.1 Sensibilité du PCDTBT : $PC_{71}BM$au recuit

Il a été vu plus haut que les performances des cellules se dégradent lorsque celles-ci sont recuites à des températures dépassant la centaine de degrés celsius, alors même que pour de nombreux polymères et en premier lieu le P3HT [41], le recuit a une influence positive marquée. Wang *et al.* [88] ont analysé en détail le comportement de la couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$ au cours du recuit. Ils démontrent que la température de transition vitreuse T_g du mélange (ratio 1 : 4) se situe entre 110°C et 120°C selon le type de solvant employé pour le déposer (invariant avec le ratio). Lors du recuit à ces températures, l'agencement des chaînes de polymère se désordonne. Les interactions $\pi - \pi$ entre les chaînes diminuent, ce qui a pour conséquence notable de réduire de moitié la mobilité des trous dans la couche. La ségrégation des domaines du mélange est observable à partir de 155°C. Ces observations confirment les travaux de Beiley et ses collègues [89] qui avaient montré que le recuit induit un afaiblissement des interactions $\pi - \pi$, un élargissement et un décalage de la distribution des pièges pour les trous, ayant pour conséquence une baisse de la mobilité de ces porteurs. Enfin, Street *et al.* [90] a également démontré que l'augmentation de la densité de pièges localisés à l'interface donneur : accepteur, provoquée par le recuit, résulte en une intensification de la recombinaison.

Pour terminer, notons que les travaux du groupe de McGehee proposent une explication alternativemais non contradictoire à ces observations, en partant de l'observation d'un phénomène totalement différent. Ils remarquent que le $PC_{71}BM$ peut s'intercaler entre les chaînes latérales du monomère du PCDTBT [89], caractéristique typique des polymères dont le ratio polymère :accepteur optimal est élevé (de l'ordre de 1 : 3, 1 : 4) [91]. Or, il est démontré sur d'autres polymères similaires que l'intercalation du $PC_{71}BM$ est bénéfique [92] [81], peut-être parce qu'elle améliore la mobilité des porteurs [82]. Toutefois, un recuit même faible déstabilise la structure polymère :fullerène intercalé, conduisant à une forte hausse de la recombinaison au sein de la couche active [93]. Les auteurs font remarquer toutefois que l'intercalation peut favoriser la recombinaison bimoléculaire.

3.9.2 Performances à grande épaisseur de couche active

Notre étude des performances des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche active a montré que le deuxième optimum optique (220 nm) développe des rendements moindres que ceux du premier optimum (70-80 nm). Cela traduit le fait que l'augmentation de l'épaisseur engendre plus de pertes électriques que de gains en absorption optique. Ce phénomène est également constaté par [94] et[95] (notamment). Une analyse de la littérature permet d'attribuer son origine à la structuration de la couche active : Moon *et al.* [94] montrent à l'aide d'images de microscope électronique à transmission (MET) qu'une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$ déposée à partir d'orthodichlorobenzène n'est pas isotrope : le mélange s'organise en fines lamelles parallèles au substrat. Cette morphologie particulière implique que la longueur des chemins de percolation, parcourus par les porteurs de charge lors de leur périple vers les électrodes, augmente exponentiellement avec l'épaisseur de la couche. La surface interfaciale entre polymère et accepteur est elle aussi démultipliée.

Or, Tumblestone et ses collègues [96] démontrent que pour les cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$, le taux de recombinaison bimoléculaire des porteurs est proportionnel à la longueur du chemin à parcourir : plus le chemin est long, plus la recombinaison est importante. De plus, de nombreux travaux attestent que la recombinaison bimoléculaire est le type de recombinaison majoritaire pour le système PCDTBT : $PC_{71}BM$ [97, 79, 98].

Ainsi, la conjonction de ces articles semble indiquer que la morphologie en lamelle de la couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ est responsable de l'importance des pertes de performances dûes aux effets électriques quand l'épaisseur augmente. Cette supposition est confirmée par deux articles,[99] et [100], qui surmontent l'obstacle de la morphologie lamellaire : en jouant habilement sur les solvants, les auteurs ont réussi à rendre la couche active plus isotrope et à atteindre des rendements de l'ordre de 6.5 % avec des couches actives épaisses de 250 nm. Ces auteurs notent d'ailleurs que ces résultats ont été atteints en limitant le phénomène d'intercalation.

Une autre solution naturelle au constat de l'impossibilité d'atteindre de fortes épaisseurs avec le PCDTBT est d'inclure ce polymère dans les deux sous-cellules d'une cellule tandem. C'est ce qu'ont fait Puetz et ses collègues en 2012 [101], mais avec des résultats très limités. Leur meilleure cellule simple de PCDTBT : $PC_{71}BM$atteint 4.8 % de rendement et leur meilleure tandem 4.5 %. Les V_{oc}s'additionnent proprement, mais leurs courants restent très bas. L'utilisation du même polymère dans les deux couches actives force à augmenter la dimension de la sous-cellule ombrée, anéantissant l'intérêt de faire une tandem. Notons toutefois que cette stratégie a fonctionné pour d'autres polymères [102].

3.10 Conclusion

Ce chapitre a relaté la mise au point de cellules simples à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$de haut rendement. Les menées expérimentales ont explicité l'influence variable sur les performances des cellules des différents paramètres de fabrication : composition et dimensions de chaque couche, solvants, recuits. Le comportement singulier du mélange de PCDTBT : $PC_{71}BM$ en cellule a été mis en lumière et relié à la morphologie nanométrique adoptée par le mélange grâce à une analyse bibliographique. Cette optimisation a permis d'atteindre des

rendements supérieurs à 7 % en cellule et d'établir quelques préconisations pour l'emploi du PCDTBT en cellule tandem :
– éviter les épaisseurs supérieures à 100 nm pour la couche active,
– éviter les recuits trop forts (plus de 100°C) pour les couches supérieures à la couche active,
– il est possible de remplacer le TiO_x par du ZnO en cas de besoin,
– l'épaisseur de TiO_x peut être variée de 10 à 40 nm sans pertes,
– le ZnO est plus sensible que le TiO_xà l'épaisseur.
Les limites expérimentales fixées par la couche active influeront sur le protocole de fabrication des cellules tandems.

En trois ans, la popularité du PCDTBT s'est sensiblement accrue au sein de la communauté scientifique. Du statut de polymère nouveau aux rendements records, il est devenu une alternative sérieuse au P3HT comme référence archétypique dans la littérature ([103] ou [104] sont des exemples récents). La très grande sensibilité de ses rendements à l'épaisseur de la couche active rend toutefois délicat la généralisation de son emploi, notamment d'un point de vue industriel. Par ailleurs, depuis 2009 de nombreux autres polymères à haute performance, qui ne connaissent pas les mêmes limitations, ont fait leur apparition [84, 102]. La profusion de ces nouveaux polymères suggère qu'un nouvel étalon pourrait émerger dans les années à venir. Le PCDTBT est donc une vedette qui aura marqué le début de l'ère post-P3HT.

Chapitre 4

Caractérisation des cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$

Le chapitre précédent a élaboré des cellules solaires à hauts rendements. Celui-ci vise à mieux en saisir le fonctionnement à travers l'étude du rôle de chaque couche ainsi que l'évaluation de quelques propriétés de la couche active. La méthodologie choisie est d'utiliser des techniques de caractérisation, comme la spectroscopie d'impédance, et de comparer nos observations à celles rapportées dans la littérature scientifique. Comme ces caractérisations ne sont pas l'objet principal de la thèse, les analyses présentées ici n'ont pas été poussées aussi loin qu'elles auraient pu l'être.

4.1 Étude couche à couche des cellules

Ce sous-chapitre s'attache à étudier le rôle de chacune des couches constituant la cellule. Pour celà, des cellules partielles sont réalisées au sein desquelles les couches sont incorporées les unes après les autres. Ainsi, le premier dispositif consiste simplement en un film de couche active de PCDTBT pris entre les électrodes d'ITO et d'aluminium. Dans les deux suivants, le PEDOT VPAI ou le TiO_x sont ajoutés à leurs emplacements respectifs. Enfin, la cellule complète est étudiée en comparaison (voir figure 4.1). Toutes les couches actives mesurent 55 nm d'épaisseur.

4.1.1 Courbes J(V)

Les courbes J(V) dans le noir et sous illumination (figure 4.2) des dispositifs fournissent déjà une bonne indication du rôle que jouent les couches interfaciales. Lorsque la couche active est seule, la courbe dans le noir est symétrique par rapport à 0 V. Sous éclairement, la couche active produit du courant mais il n'y a pas de comportement redresseur particulier. Toutes les charges sont libres de passer par les électrodes, dans un sens comme dans l'autre.

L'ajout de TiO_x améliore sensiblement l'allure de la courbe à tension positive mais il ne résout pas le courant de fuite à tension négative. Il maintient la V_{oc} aux alentours de 500 mV, comme pour la couche active seule. En revanche, l'incorporation de PEDOT corrige la

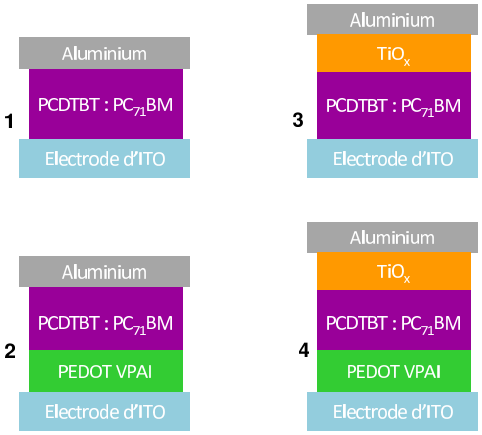
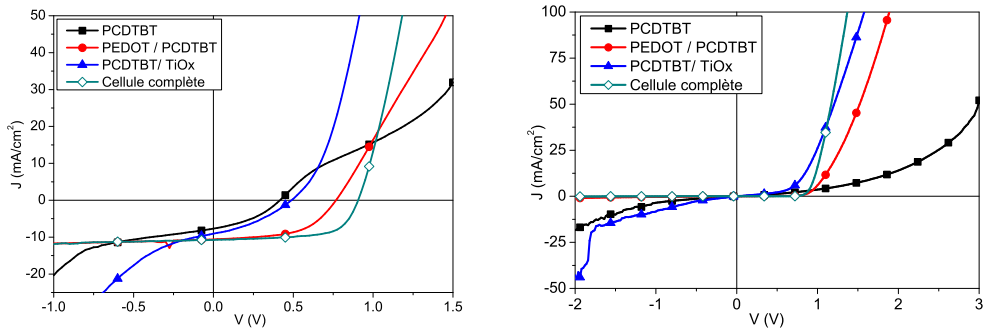


FIGURE 4.1 – Architecture des dispositifs partiels.

fuite à tension négative et permet une hausse significative de la tension. Seule la résistance série n'est pas améliorée. Ces deux courbes mettent en valeur la capacité d'injection de charges (tensions positives) du PEDOT et du TiO_x, et la capacité de blocage du PEDOT à tension négative.

La cellule complète enfin, bénéficie de l'action combinée des deux couches interfaciales : une bonne rectification du courant à tension négative, une V_{oc} élevée et une R_s basse.

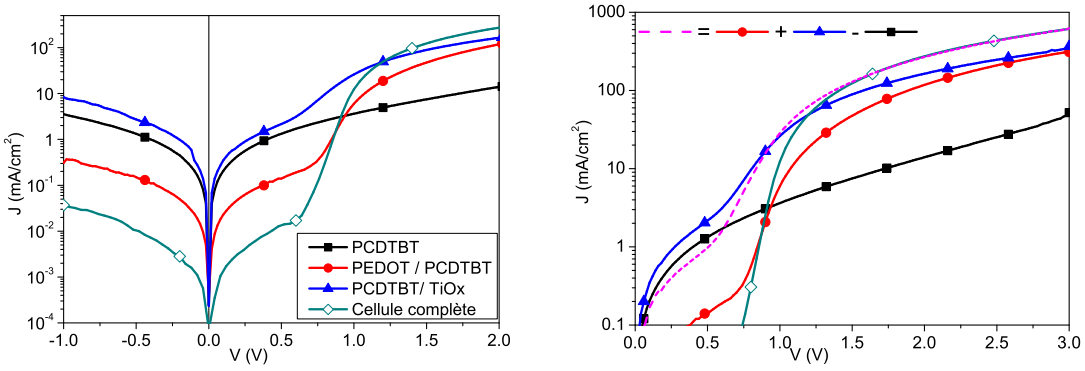


(a) Courbes sous 1 soleil (b) Courbes dans le noir

FIGURE 4.2 – Courbes J(V), sous éclairement et dans le noir.

L'étude des courbes J(V) dans le noir en échelle semi-logarithmique, figure 4.3, permet d'affiner l'analyse. Le dispositif avec couche active seule a une courbe encore une fois symétrique par rapport à l'origine. Aucune injection exponentielle des charges par les électrodes n'a lieu, ce qui se traduit par l'établissement du courant sur une asymptote dès les premiers 250 mV. Toutes les autres courbes connaissent un épaulement suivi d'une augmentation exponentielle du courant entre 500 mV et 1 V de tension. Cet épaulement signale une injection de porteurs de charge par les électrodes.

Le PEDOT (W_f= 5.1 eV) et le TiO_x (W_f= 4.3 eV) sont des matériaux sélectivement conducteurs [66, 67]. Le premier bloque le passage des électrons et conduit les trous, tandis que le deuxième agit de façon opposée. Ces matériaux permettent également d'injecter leurs porteurs de charges respectifs dans la couche active [78]. En conséquence, les deux dispositifs avec une seule couche bloquante ont un courant dominé par le porteur injecté. La comparaison entre les deux dispositifs dévoile donc une inégalité entre les deux types de porteur de charge au sein de la couche active de PCDTBT. Ces deux dispositifs se comportent de façon très différentes. La meilleure indication se trouve dans le courant de fuite : alors que l'ajout de TiO_x, qui élimine la circulation des trous, augmente légèrement le courant de fuite, l'incorporation de PEDOT réduit ce dernier d'un ordre de grandeur. Le courant de fuite du dispositif avec CA seule est donc constitué en grande majorité par les électrons.



(a) Courbes complètes

(b) Zoom incluant la courbe construite

FIGURE 4.3 – Courbes J(V) dans le noir en échelle semilogarithmique. Sur la figure (b), la courbe construite résulte de l'addition des courbes des dispositifs avec PEDOT et TiO_x séparés moins la courbe du dispositif avec couche active seule.

Du côté positif des tensions, ces courbes permettent de comparer l'injection des charges par les différentes électrodes. L'injection de trous par le PEDOT à tension positive fait gagner deux ordres de grandeur au courant. En comparaison, l'injection des électrons par le TiO_x n'en fait gagner qu'un seul, notamment parce que le courant de fuite de ce dispositif est déjà très élevé. Surtout, le courant du dispositif avec TiO_x seul s'établit sur une asymptote plus élevée que celle du dispositif avec PEDOT seul. Cette observation renforce l'argument que les électrons sont les porteurs dominants au sein des cellules de PCDTBT.

Enfin, la cellule complète bénéficie, comme attendu, de la combinaison des bienfaits du PEDOT et du TiO_x. Le courant de fuite de la cellule complète est très bas, un ordre de grandeur en-dessous de celui du dispositif avec PEDOT seul. Cela indique que la contribution des trous au courant est non négligeable, même si elle est plus faible que celle des électrons. L'injection des porteurs est très puissante (4 ordres de grandeur). Enfin, la courbe s'établit sur une asymptote correspondant à la somme des courants des deux dispositifs avec une seule couche interfaciale, moins le courant de fuite correspondant au dispositif de la couche active seule. Le courant de la cellule complète à tension élevée se compose donc uniquement des flux injectés de chaque type de porteur de charge ; les fuites

ont été supprimées.

4.1.2 Étude des tensions et potentiels

Le potentiel de bandes plates se définit comme le potentiel à appliquer aux bornes de la cellule pour que les bandes de conduction et de valence se situent à un niveau d'énergie constant à travers toute la CA, c'est-à-dire qu'elles soient « horizontales » dans la représentation schématique usuelle. Dans le cas des semi-conducteurs classiques, le potentiel de bandes plates est égal au potentiel de diffusion (ou potentiel induit).

Or, au sein des composés organiques, le potentiel de bandes plates, V_{bp}, n'est pas nécessairement égal au potentiel de diffusion, V_{bi} [16]. Les courbures de bande pouvant apparaître aux interfaces sont responsables de cette discordance. Une manière de mesurer le potentiel de bandes plates consiste à tracer le photocourant extrait de la cellule (courant mesuré sous illumination soustrait du courant dans le noir) en fonction de V pour plusieurs intensités lumineuses [105]. La tension à laquelle toutes les courbes se croisent équivaut au potentiel de bandes plates. La figure 4.4 illustre la mesure du potentiel de bandes plates pour une cellule complète de PCDTBT typique. Conformément à ce que notent Mingebach et ses collègues [16], le V_{bp} mesuré de cette manière est indépendant de l'épaisseur de la couche active.

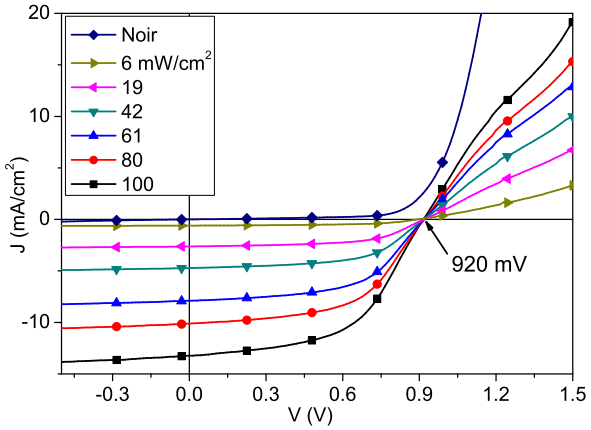


FIGURE 4.4 – Courbes du courant photogénéré pour plusieurs intensités d'une cellule complète de PCDTBT. Le V_{bp} est mesuré à 920 mV.

Accéder expérimentalement au V_{bi} s'avère plus délicat, notamment sans disposer de banc de mesure avec température variable. En théorie, le V_{bi} est égal à la différence des travaux de sortie des électrodes. Il est donc possible de l'évaluer en mesurant ces travaux sur les matériaux des électrodes, méthode que nous allons employer. Cependant, rien ne garantit que les valeurs obtenues de la sorte correspondent à ce que ressent effectivement la couche active en cellule : comme nous l'avons vu au chapitre précédent, des modifications mineures du procédé expérimental influent grandement sur le travail de sortie des couches. Le travail de sortie d'une couche donnée exposée à l'air n'est alors pas nécessairement égal au travail

de sortie de cette même couche lorsqu'elle a dû subir le dépôt d'autres matériaux. Nos valeurs calculées de V_{bi} seront donc considérées avec précaution.

Le tableau 4.1 compare les valeurs de V_{oc}, de V_{bi} et de V_{bp} des dispositifs partiels étudiés ci-dessus. Malheureusement, la mesure des V_{bp} a été réalisée plusieurs mois après la confection des cellules (stockage dans le noir en atmosphère inerte). Ainsi que le dévoilent leurs nouvelles courbes J(V), figure 4.5, le comportement de certaines cellules a évolué (la cellule avec PEDOT gagne 140 mV de V_{oc}). Par ailleurs, comme le V_{bi} ne peut être déterminé expérimentalement, les valeurs données ici sont indicatives : elles ne tiennent pas compte du vieillissement et ne peuvent donc pas être corrélées telles quelles aux autres grandeurs présentées.

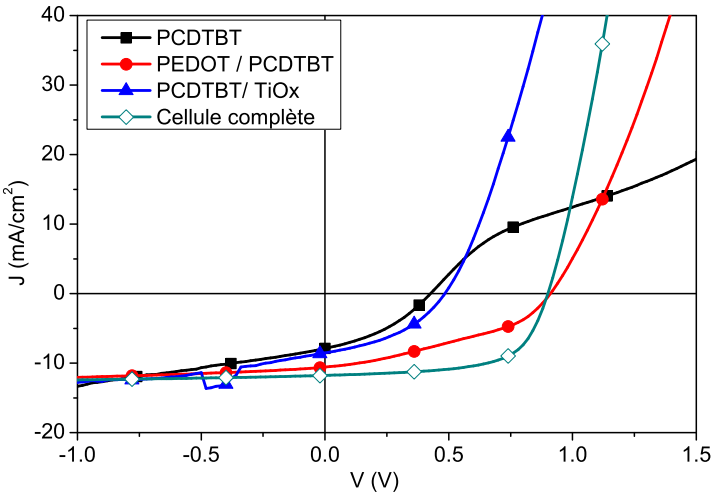


FIGURE 4.5 – Courbes J(V) des dispositifs partiels au moment de la mesure de leur potentiel de bandes plates

en mV	V_{oc} T0	V_{oc} bis	V_{bp}	V_{bi}
ITO / PCDTBT / **Al**	400	420	440	600
ITO / **PEDOT** / PCDTBT / **Al**	770	910	970	800
ITO / PCDTBT / **TiO_x** / Al	480	500	520	600
ITO / **PEDOT** / PCDTBT / **TiO_x** / Al	910	910	1020	800

Tableau 4.1 – Comparaison des tensions de circuit ouvert, des potentiels de bandes plates et de diffusion pour les dispositifs partiels (moyennes sur deux valeurs). Les matériaux imposant le V_{bi} apparaissent en gras. La valeur de V_{oc} bis est celle observée le jour de la caractérisation du V_{bp}.

Les résultats de ce tableau indiquent que pour tous les dispositifs, le V_{bp} est légèrement supérieur à la V_{oc}. Il semble donc qu'il y ait un lien entre les deux. Le potentiel de bandes plates des cellules complètes est mesuré ici à 1020 mV, mais il se situe d'ordinaire 100 mV plus bas. Habituellement, le V_{bp} de cellules complètes neuves oscille autour de 920 mV, comme illustré sur la figure 4.4, pour une tension de circuit ouvert variant de 880 mV à

910 mV. La discordance entre ces valeurs-ci et celles présentées dans le tableau provient peut-être du temps d'attente entre la confection de la cellule et la mesure du V_{bp} (même si ce vieillissement ne se reflète pas sur les performances). De même, le potentiel de bandes plates de la cellule avec PEDOT seul est proche de la V_{oc} de la cellule le jour de la mesure. Il paraît raisonnable de supposer qu'initialement le V_{bp} devait plutôt se trouver autour de 830 mV. L'ensemble du tableau suggère ainsi qu'il existe une corrélation forte entre la tension de circuit ouvert et le potentiel de bandes plates.

Les valeurs de V_{bi} sont calculées à partir des travaux de sortie des matériaux d'interface. Ceux-ci ont été établis par KPFM et SKP. Pour le TiO_x, une mesure par UPS a également été réalisée. Le tableau 4.2 résume les valeurs obtenues. Les valeurs en gras sont celles employées pour calculer le V_{bi} du tableau 4.1. Il est difficile d'établir une corrélation claire entre le V_{bi} et les autres potentiels, d'autant plus que l'erreur d'estimation de V_{bi} est grande (au moins 0.1 V). Il est notamment surprenant que le V_{bi} soit inférieur à la V_{oc} dans le cas des cellules avec PEDOT. Pour pouvoir véritablement trancher, il faudrait disposer de mesure *in situ* du V_{bi} des cellules. Il semble toutefois exister un lien.

	Travail de sortie (en eV)
ITO	**4.9** - 4.7
PEDOT VPAI	**5.1** - 4.8
TiO_x	**4.3** - 4.1
Al	4.3

Tableau 4.2 – Travaux de sortie des matériaux mesurés expérimentalement. Pour chacun d'entre eux, la valeur en gras est la plus courante. L'autre valeur a parfois été mesurée.

En conclusion, l'étude du lien entre la V_{oc}, le V_{bp} et le V_{bi} révèle deux tendances : la première, que le potentiel de bandes plates et le V_{bi} sont effectivement deux notions distinctes dans les cellules organiques. La deuxième, que la V_{oc} et le V_{bp} semblent intimement liés, ce qui ne peut pas être affirmé pour le V_{bi}. Des études complémentaires sont nécessaires pour creuser la question.

4.1.3 Recombinaisons

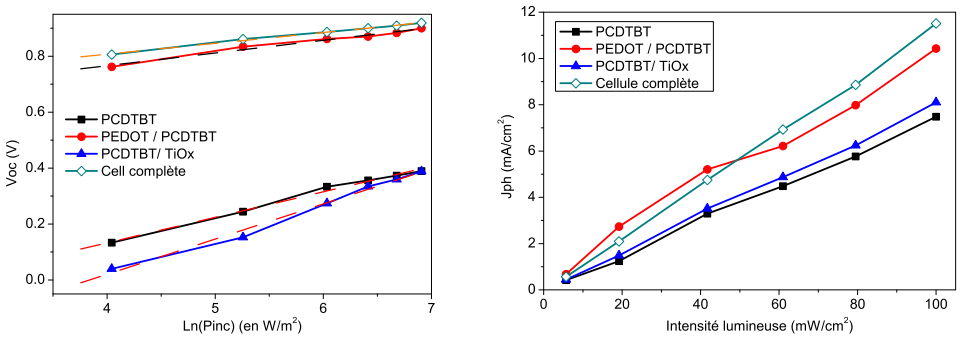
L'étude des courbes J(V) sous illumination variable donne également accès à la caractérisation du type de recombinaison prenant place au sein des cellules [106]. Pour une diode, la relation entre J et V est donnée par l'équation 4.1 :

$$J = J_s(exp(\frac{qV}{nkT}) - 1) - J_{ph} \tag{4.1}$$

Où k est la constante de Boltzmann, q la charge élémentaire, n le facteur d'idéalité, J_s est le courant de saturation à tension négative dans le noir et J_{ph} le courant photogénéré. Pour une cellule parfaitement idéale, au sein de laquelle seule la recombinaison bi-moléculaire a lieu, le facteur d'idéalité égale 1. Plus la recombinaison par les pièges est importante (recombinaison monomoléculaire), plus ce facteur augmente et se rapproche de 2. à V_{oc}, J=0. Donc :

$$V_{oc} = n\frac{kT}{q}\ln(\frac{J_{ph}}{J_s} + 1) \tag{4.2}$$

En supposant que le courant photogénéré varie linéairement avec l'intensité lumineuse (ce qui est vérifié après coup), l'étude des fluctuations de la V_{oc} selon l'illumination permet de remonter au facteur d'idéalité [106]. Cette étude est réalisée pour les 4 dispositifs partiels. La figure 4.6 montre les courbes de la V_{oc} et du courant photogénéré de chaque dispositif partiel pour différentes intensités lumineuses.



(a) V_{oc} en fonction de la puissance incidente (b) Courant photogénéré

FIGURE 4.6 – V_{oc} et courant photogénéré pour les 4 dispositifs partiels en fonction de l'intensité lumineuse incidente.

Le courant photogénéré varie bien linéairement en fonction de l'intensité lumineuse, même si le coefficient de proportionnalité n'est pas le même pour tous les dispositifs. L'hypothèse est donc validée. De même, la V_{oc} varie linéairement en fonction du logarithme de l'intensité d'éclairement. Les facteurs d'idéalité suivants en sont déduits : il vaut 1.5 pour la cellule complète, et 1.8 pour le dispositif comportant uniquement le PEDOT. Pour les deux autres cellules, il vaut 3.4 (cellule avec PCDTBT seul) et 4.8 (TiO_x seul). Ces valeurs sont aberrantes, peut-être à cause de l'importance relative, dans ces dispositifs, du courant de fuite vis-à-vis du courant à tension positive. Pour les deux premières, le coefficient d'idéalité nous renseigne sur le type de recombinaisons. Dans le cas de la cellule avec PEDOT les recombinaisons sont majoritairement monomoléculaires puisque le facteur est proche de 2. Pour la cellule complète, celui-ci s'abaisse à 1.5 et les deux types de recombinaisons ont lieu. L'ajout de TiO_x réduit donc l'ampleur des recombinaisons monomoléculaires. Cela révèle qu'une grande part de ce type de recombinaison se produit à l'interface CA / Al, probablement à cause de la présence d'états interfaciaux favorables à cet endroit.

4.1.4 Conclusion

L'étude des cellules partielles a mis en évidence plusieurs phénomènes. Tout d'abord, le courant électrique à travers la couche active est dominé par les électrons. La contribution au courant des trous est inférieure d'un ordre de grandeur à celle des électrons. En conséquence, l'incorporation du TiO_x au sein d'une cellule n'a que peu d'influence sur le courant de fuite. Le rôle du TiO_x se cantonne à injecter les électrons à forte tension positive. Le comportement du dispositif avec TiO_x seul se rapproche donc fortement de la cellule avec CA seule.

A l'inverse, le PEDOT joue donc un double rôle. Il bloque le passage des électrons vers

l'ITO, ce qui abaisse notablement le courant de fuite, et il permet une bonne injection des trous à tension positive. La contribution des trous au courant est faible mais néanmoins non négligeable.

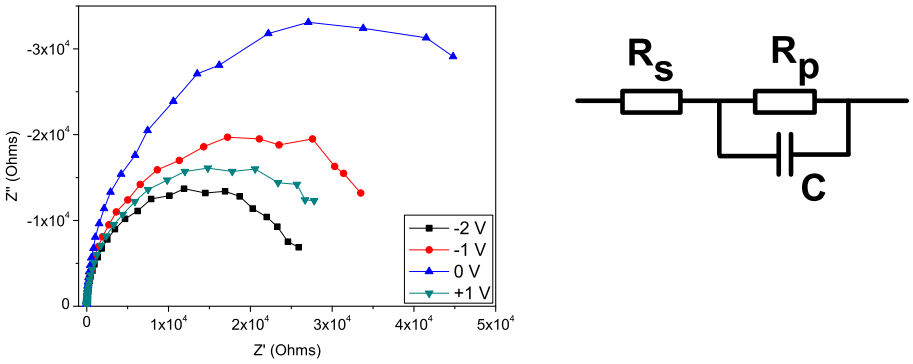
Enfin, il existe un lien entre la tension de circuit ouvert, le potentiel de bandes plates et le potentiel de diffusion, ces deux dernières notions devant être distinguées pour les cellules organiques.

4.2 Spectroscopie d'impédance

4.2.1 Présentation rapide

La spectroscopie d'impédance est un outil de caractérisation électrique des cellules organiques. Elle consiste à imposer au dispositif étudié une faible variation sinusoïdale de tension ΔU (prise à 20 mV au cours de cette thèse) et à enregistrer la réponse temporelle en courant ΔI. Cela donne accès à l'impédance complexe $\bar{Z} = Z' + iZ'' = \frac{\Delta U}{\Delta I}$ des cellules. Une tension constante supplémentaire peut être imposée et la fréquence d'oscillation sinusoïdale variée afin d'étudier l'évolution de l'impédance en fonction de ces différents paramètres. De nombreuses informations peuvent être déduites de ces mesures : densités d'état, potentiel de diffusion, résistance série, mobilité et densité des porteurs de charge, etc.

La réponse typique de l'impédance des cellules photovoltaïques organiques pour une variation de fréquence apparaît comme un (ou plusieurs) demi-cercle dans le diagramme de Nyquist (Z" en fonction de Z' avec balayage des fréquences), figure 4.7. Un tel demi-cercle est caractéristique d'un circuit équivalent RC parallèle.



(a) Diagramme de Nyquist (b) Circuit RC

FIGURE 4.7 – Diagramme de Nyquist typique d'une cellule solaire organique pour différentes tensions. Les demi-cercles sont caractéristiques de la réponse d'un circuit RC. La courbe à +2 V est invisible à ces échelles.

A très grande fréquence, Z' est égal à R_s(la capacitance équivaut à un fil). Pour tout point de mesure $\bar{Z}(f, V)$ (f est la fréquence et V le biais de tension appliqué), la capacitance peut donc s'exprimer comme :

$$C = \frac{1}{2\pi f} \frac{Z''}{(Z' - R_s)^2 + Z''^2} \tag{4.3}$$

L'étude de l'influence sur la capacitance de différents facteurs (température, biais de tension appliqué, lumière, fréquence d'oscillation) permet de remonter à toutes les informations mentionnées avec l'appui de modèles théoriques de fonctionnement.

L'impédance des cellules organiques à base de P3HT : PCBM a été abondamment examinée dans la littérature scientifique [107, 19, 108, 109, 20, 110, 111, 112, 113, 114]. La majorité de ces articles rapportent que les cellules à base de P3HT : PCBM se comportent comme des jonctions de Schottky. En conséquence, le V_{bi} et la densité de dopage de la couche active peuvent théoriquement être extraits en traçant C^{-2} en fonction de la tension (courbe de Mott-Schottky, MS). Cependant, deux articles récents [16, 115] remettent en cause la validité des informations tirées de cette technique, sans pour autant nier l'existence d'une jonction de Schottky. D'ailleurs, la présence de courbures de bandes au niveau des contacts de la couche active a même été démontrée expérimentalement sur une cellule PEDOT / P3HT : PCBM /Al [21].

4.2.2 Application aux dispositifs partiels

Au cours de cette thèse, un impédancemètre Materials Mate 7620 a été utilisé pour la spectroscopie d'impédance. Des dysfonctionnements sur cet appareil ont émaillé les mesures, ce qui se traduit par des incohérences ou de forts bruits sur certains résultats. Notre usage de cet outil en a été considérablement restreint. Les courbes inexploitables ont été omises et il y aura donc quelques trous dans les données. L'impédance de chacun des dispositifs partiels est caractérisée dans le noir pour des biais de tension allant de -2.5 V à +2.5 V et une fréquence allant de 100 Hz à 1 MHz.

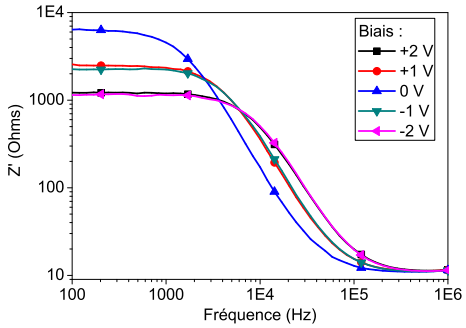
Dispositif avec couche active seule

Les résultats de la cellule ITO / PCDTBT : $PC_{71}BM$ / Al sont exposés figure 4.8. Les diagrammes de Bode pour la phase et les parties réelles et imaginaires de l'impédance sont données d'un côté. De l'autre, apparaissent les variations en fonction de la tension de la capacitance normalisée par la surface du dispositif (0.28 mm^2), l'inverse de la capacitance au carré (Mott-Shottky) et la phase.

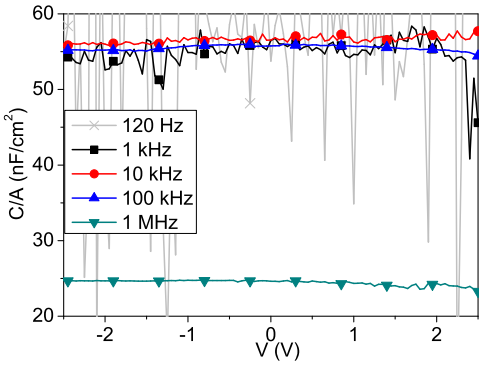
La capacitance de ce dispositif est quasiment constante quelle que soit la tension imposée. En particulier, la phase à 100 kHz, proche de 90 degrés, indique qu'à cette fréquence la cellule se comporte comme une capacité presque parfaite pour toutes les tensions. La capacitance à cette fréquence là, d'environ 55 $nF.cm^{-2}$, est égale à la capacitance géométrique de la cellule donnée par :

$$C_{geo} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \tag{4.4}$$

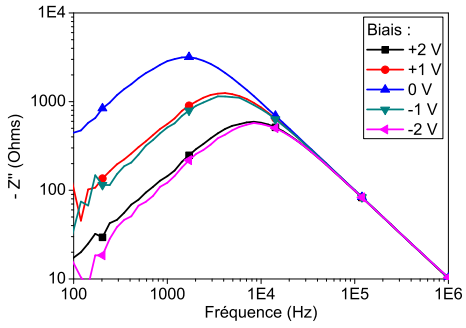
où ϵ_0 est la permittivité électrique du vide, ϵ_r la permittivité relative du milieu (ici la couche active), A est l'aire du dispositif et d son épaisseur (ici, 55 nm). Généralement



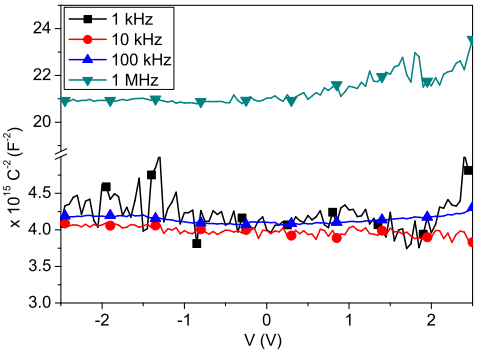
(a) Z'



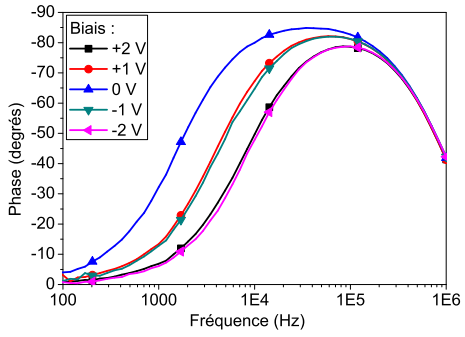
(b) Capacitance



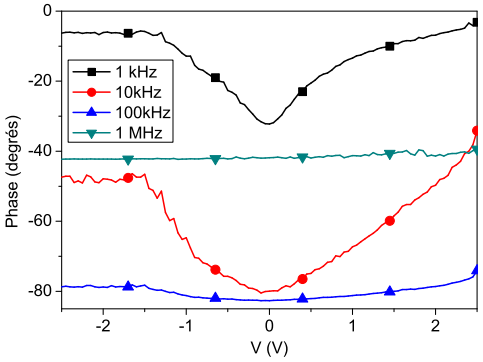
(c) Z''



(d) Courbe de Mott-Schottky

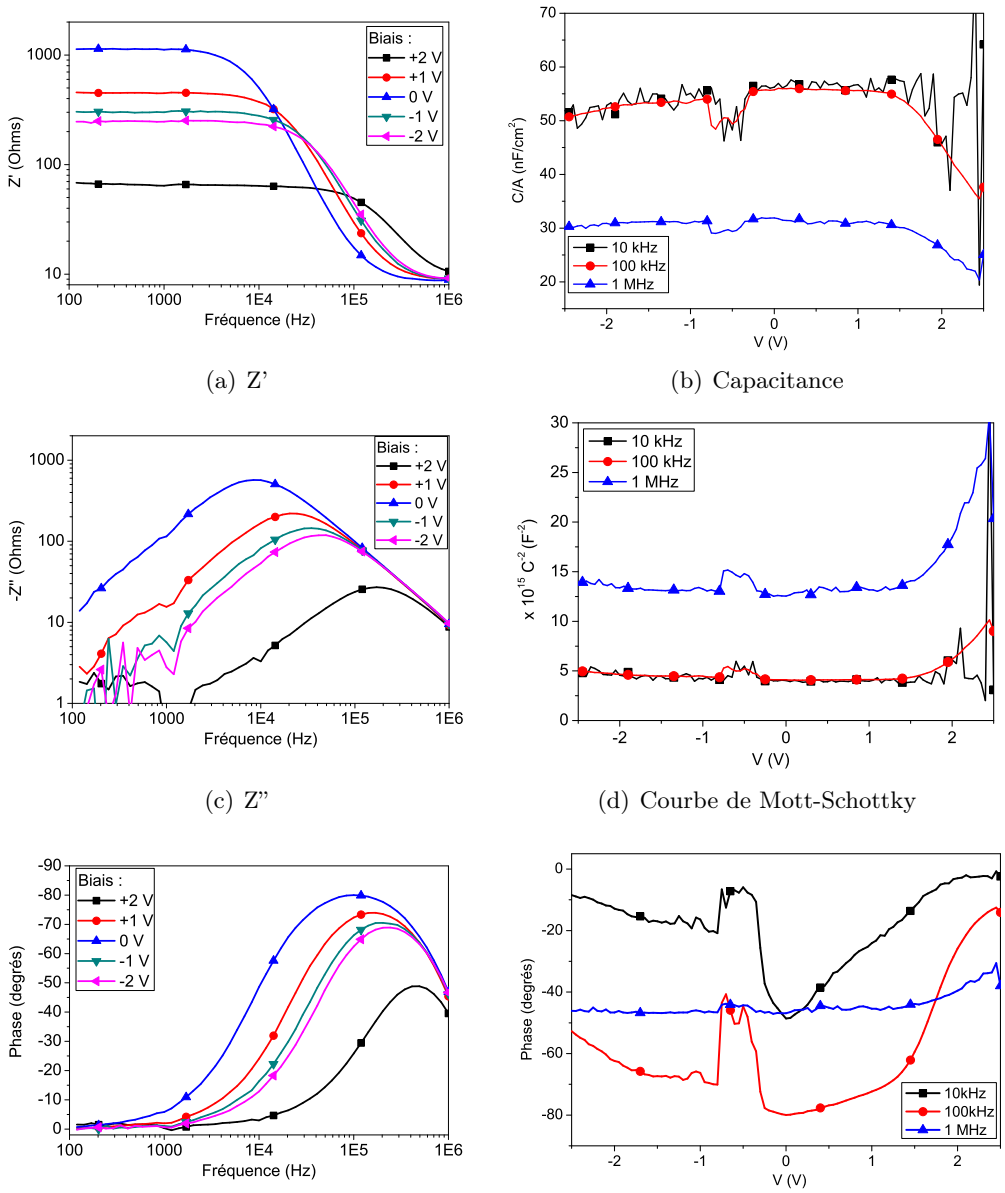


(e) Phase - Bode



(f) Phase en fonction de la tension

FIGURE 4.8 – Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PCDTBT / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences.



(a) Z'

(b) Capacitance

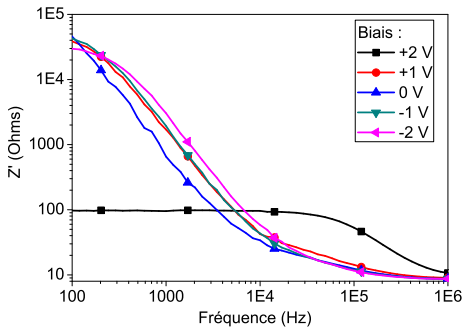
(c) Z"

(d) Courbe de Mott-Schottky

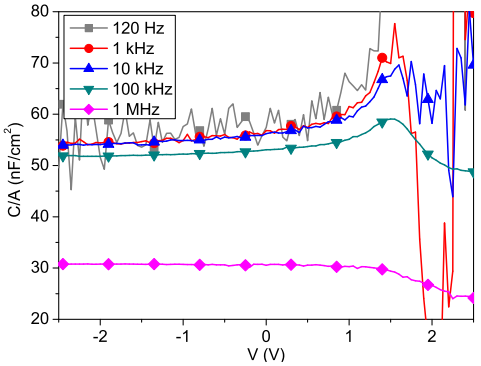
(e) Phase - Bode

(f) Phase en fonction de la tension

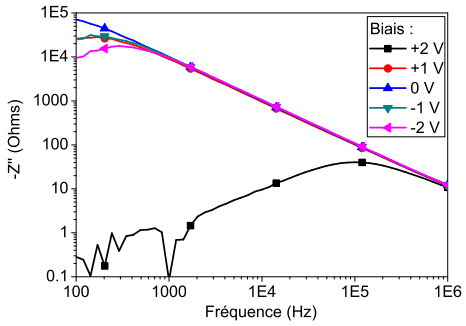
FIGURE 4.9 – Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PCDTBT / TiO_x / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences.



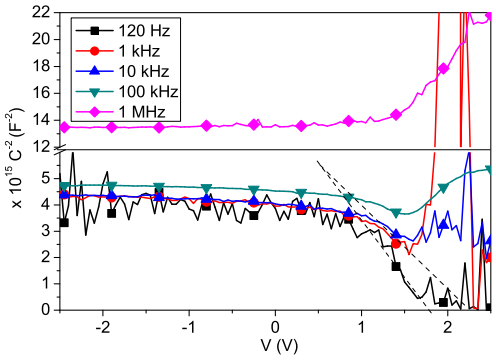
(a) Z'



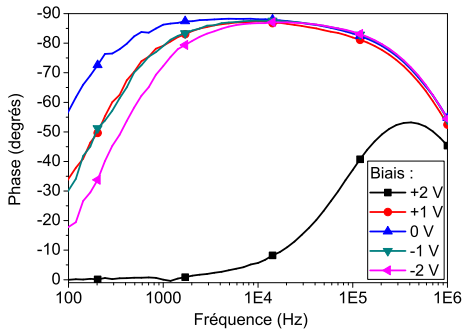
(b) Capacitance



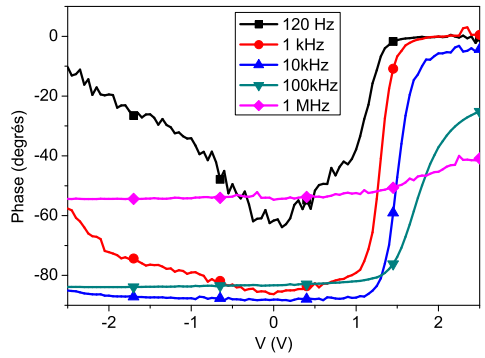
(c) Z''



(d) Courbe de Mott-Schottky

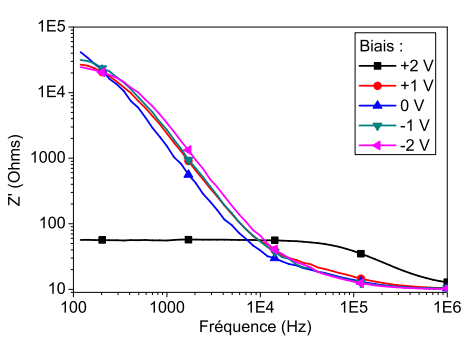


(e) Phase - Bode

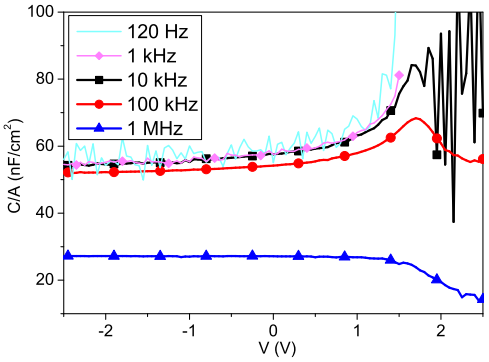


(f) Phase en fonction de la tension

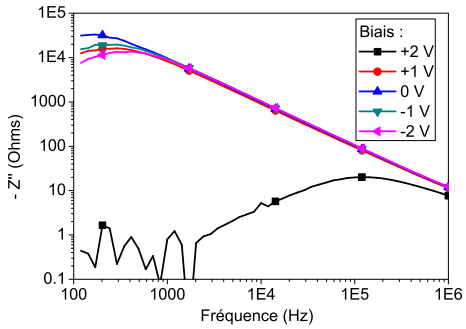
FIGURE 4.10 – Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO** / **PEDOT** / **PCDTBT** / **Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences.



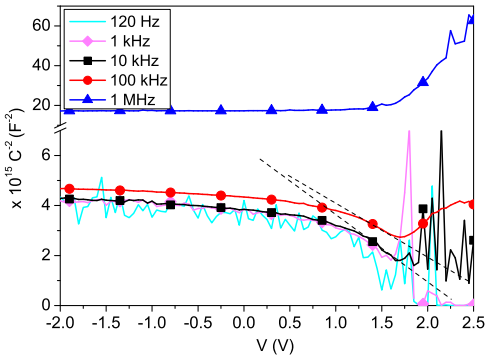
(a) Z'



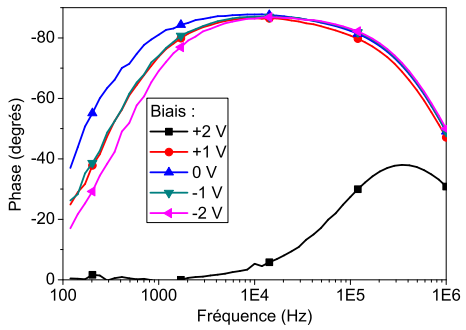
(b) Capacitance



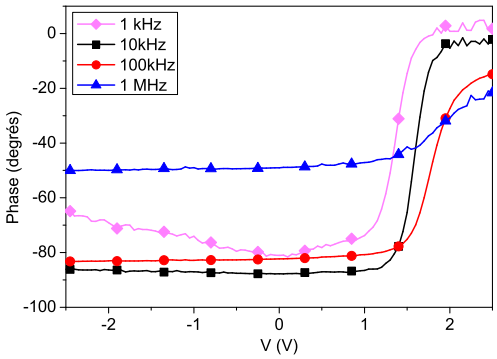
(c) Z''



(d) Courbe de Mott-Schottky



(e) Phase - Bode

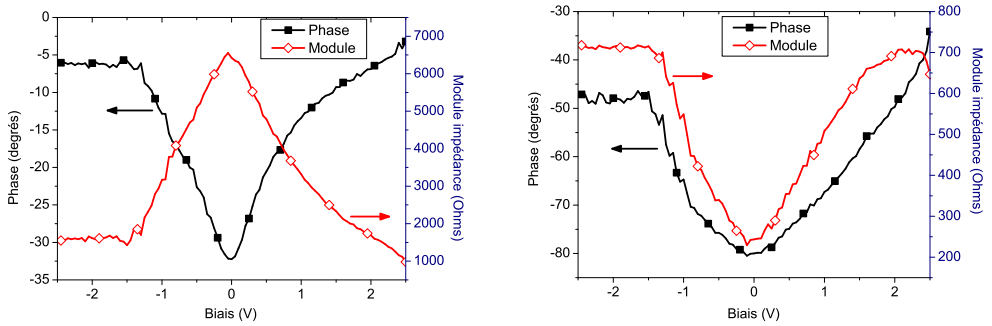


(f) Phase en fonction de la tension

FIGURE 4.11 – Capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PEDOT / PCDTBT / TiO_x / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences.

pour les milieux organiques, ϵ_r vaut environ 3. Ainsi, pour toutes les tensions et toutes les fréquences comprises entre 10 kHz et 100 kHz, la cellule étudiée ici se comporte comme une capacité géométrique quasi-parfaite. Cette observation est cohérente avec l'analyse des courbes J(V) dans le noir (figure 4.3) qui indiquaient qu'il n'y a pas d'injection de porteurs de charge par les électrodes dans la couche active. Le courant qui passe à travers le dispositif existe mais son intensité est faible. Pour cette raison, la courbe avec 0 V de tension est la plus proche d'une capacité idéale. Toutefois, l'asymétrie de la phase en fonction de la tension (figure (f)) traduit une disparité de fonctionnement entre les deux contacts.

Globalement, ce dispositif se comporte comme si la couche active était un isolant pris entre deux métaux. La couche active serait donc *a priori* complètement déplétée avec une faible injection de porteurs par les électrodes. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous appuyons sur les travaux de Kim *et al.* [116, 15] qui ont étudié le modèle métal-isolant-métal (MIM) sur des diodes de pentacène. La figure 4.12 trace conjointement le module et la phase de $\bar{Z}$ pour 1 kHz et 10 kHz.



(a) 1 kHz (b) 10 kHz

FIGURE 4.12 – Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PCDTBT / Al en fonction de la tension imposée à 1 kHz et 10 kHz.

La courbe du module et de la phase de l'impédance à 1kHz se conforme parfaitement aux travaux de Kim *et al.* avec deux porteurs au lieu d'un seul : le module décroit quand la phase croit et vice-versa. Les barrières d'injection des porteurs valent respectivement 0.4 eV pour les électrons (LUMO du $PC_{71}BM$ à 3.9 eV, W_f Al à 4.3 eV) et 0.55 eV pour les trous (HOMO du PCDTBT à 5.45 eV et W_f de l'ITO à 4.9 eV).

Cependant, à 10 kHz (et également à 100 kHz), la variation de la phase et de l'impédance se miment au lieu de s'opposer. Est-ce lié à la fréquence qui s'élève et qui limite certains phénomènes comme l'injection de charge ? Le fait que la réaction de la cellule à 1 MHz diffère radicalement de celui pour les fréquences plus basses appuie dans ce sens. Par ailleurs, le module de l'impédance a perdu un ordre de grandeur lors du passage de 1 kHz à 10 kHz. Je ne dispose pas d'explication à ces observations.

L'hypothèse du modèle MIM semble en tout cas validée par la courbe à 1 kHz et le fait que la cellule se conduit en capacité géométrique parfaite pour toutes les fréquences kilo-hertziennes,.

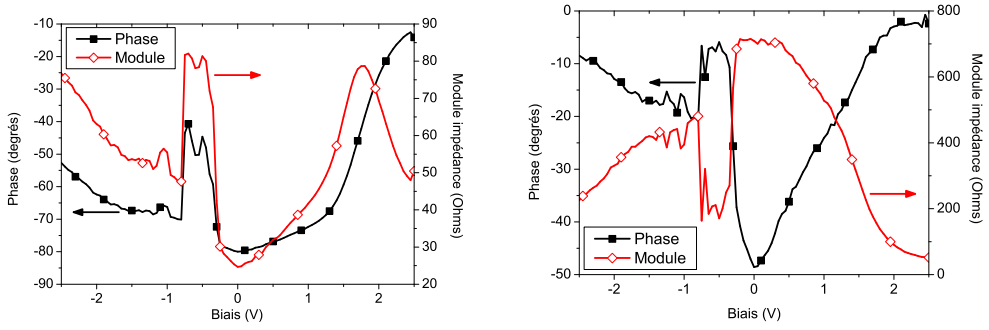
Le comportement de capacité géométrique parfaite de la cellule permet d'estimer la permittivité relative de la couche active [15]. La capacité mesurée à 100 kHz donne une permittivité relative comprise entre 3.38 et 3.5. Une expérience identique sur des dispositifs dont la couche active est épaisse de 250 nm et 110 nm reproduisent le même comportement. Dans ces cas-là, la permittivité relative oscille entre 3.25 et 3.45 pour une valeur moyenne de 3.35. La valeur retenue de permittivité relative de notre couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ est 3.4.

Dispositif couche active / TiO_x

La cellule ITO / PCDTBT / TiO_x / Al est étudiée en deuxième (figure 4.9). Les artéfacts apparaissant entre -1 V et 0 V de tension sont des anomalies expérimentales.

Ce dispositif se comporte encore comme une capacité géométrique, mais dans une gamme beaucoup plus étroite de fréquence et de tension. En fréquence, cette gamme est limitée à environ une décade autour de 100 kHz, alors qu'elle était large d'au moins deux décades dans le cas précédent. En tension, le comportement de la cellule change radicalement au-dessus de 1.5 V. Ceci coïncide à l'injection exponentielle de charge dans les courbes J(V). De plus, même si la capacitance mesurée à 10 kHz et 100 kHz est proche de la capacitance géométrique entre -2V et 1 V, elle n'est pas constante sur cet intervalle. Cela va de paire avec le fort courant de fuite lu sur la courbe J(V) de ce dispositif.

De même que pour le cas précédent, le tracé concomitant du module et de la phase de l'impédance complexe (figure 4.13) montre que pour les faibles fréquences le dispositif se comporte comme dans les travaux de Kim *et al.*, tandis qu'à fréquence élevée, les deux variables évoluent de façon similaire. Ici, la rupture se produit entre 10 kHz et 100 kHz.



(a) 10 kHz (b) 100 kHz

FIGURE 4.13 – Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PCDTBT / TiO_x / Al en fonction de la tension imposée à 10 kHz et 100 kHz.

En conclusion, le dispositif ITO / CA de PCDTBT / TiO_x / Al se comporte comme une capacité géométrique imparfaite tant qu'il n'y a pas d'injection de charges par la cathode. La non idéalité est causée par la meilleure circulation des porteurs à travers la couche active permise par le TiO_x.

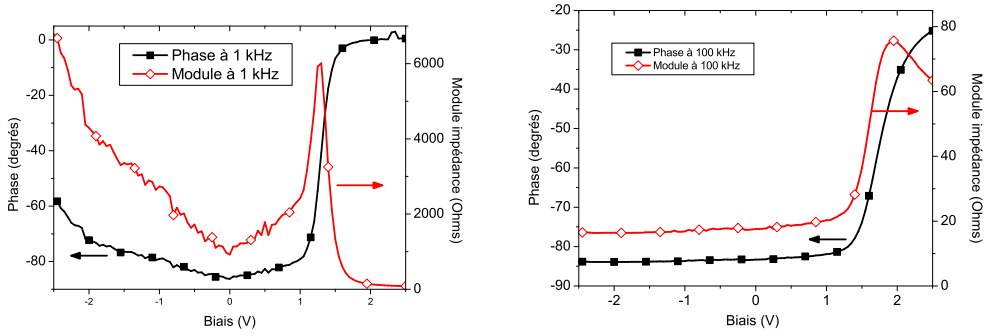
Dispositif PEDOT / couche active

La figure 4.10 fournit les résultats des mesures de spectroscopie d'impédance sur le dispositif avec PEDOT seul : ITO / PEDOT / PCDTBT : $PC_{71}BM$ / Al. Son comportement diffère radicalement des deux cellules précédentes.

Pour commencer, les variations de la phase en fonction de la tension indique que cette cellule possède deux modes de fonctionnement ayant une transition particulièrement nette. À tension inférieure à 1 V, les cellules se comportent globalement en capacité parfaite (même si une légère augmentation de la phase est sensible à forte tension négative). Dans cette zone là, la capacitance équivaut une fois encore à la capacitance géométrique du dispositif. La frontière de 1 V concorde avec la forte injection des porteurs visible sur les courbes J(V). Au-delà de 1V de tension positive, la cellule se conduit en circuit résistif.

La transition entre les deux comportements, capacitif ou résistif, ressemble à celui d'une diode de Mott-Schottky avec déplétion complète de la couche active [117], ainsi qu'illustré par les courbes de C et de C^{-2} en fonction de V. Les valeurs de V_{bi} extrapolées de ces mesures atteignent entre 1.7 et 2.3 V, largement au-dessus de leur valeur attendue (tableau 4.2). Nous observons donc bien ici ce que décrivent Mingebach et ses collègues [16], c'est-à-dire que le V_{bi} déduit de l'analyse de Mott-Schottky pour les cellules organiques ne coïncide pas avec le vrai potentiel de diffusion ni-même avec le potentiel de bandes plates. Les valeurs de cette tension issue de MS sont tellement élevées qu'il est difficile de leur attribuer un sens.

Le tracé, une fois encore, du module et de la phase de l'impédance traduit bien le nouveau mode de fonctionnement de cette cellule. Les courbes de la figure 4.14 dissemblent des cas précédents. Le modèle MIM n'est donc pas applicable à cette situation et le modèle de Mott-Schottky se montre préférable.



(a) 10 kHz (b) 100 kHz

FIGURE 4.14 – Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PEDOT / PCDTBT / Al en fonction de la tension imposée à 1 kHz et 100 kHz.

Cellule complète

Enfin, la figure 4.11 dresse les mêmes analyses pour une cellule complète. Conformément aux observations réalisées sur les courbes J(V), la réponse en impédance de la cellule complète ressemble fortement à celle du dispositif avec PEDOT seul. Les deux comportements types, capacitif et résistif, se retrouvent dans l'analyse de la capacitance et de la phase. Comme les courants de fuite sont considérablement réduits dans cette cellule, la légère hausse de la phase et la concavité de la capacitance à tension négative disparaissent. La capacitance à cette tension égale la capacitance géométrique. Le « faux V_{bi} » de Mott-Schottky est encore plus élevé que précédemment, et les observations sont encore une fois caractéristiques d'une couche active entièrement déplétée.

Conclusion

En conclusion, la spectroscopie d'impédance a révélé que l'ajout des couches interfaciales autour de la couche active modifie considérablement l'impédance des cellules et leur comportement électronique. La couche active seule se conduit selon le modèle MIM, c'est-à-dire en capacité géométrique idéale. Pour la cellule avec le TiO_x supplémentaire, ce modèle reste raisonnablement valide tant que les courants ne sont pas trop élevés. Il s'agit donc d'un cas intermédiaire. L'ajout de PEDOT à la couche active, avec ou sans TiO_x, modifie complètement la donne : le modèle MIM ne convient plus, et c'est le modèle de Mott-Schottky qui semble le plus approprié. Les couches interfaciales modifient donc la structure de bande prévalant au sein de la couche active.

4.2.3 Mesure de mobilité

La spectroscopie d'impédance permet également de mesurer la mobilité des porteurs. Pour cela, en plus de la cellule complète, deux types de dispositif sont étudiés : des cellules ne laissant passer que les électrons (électrons-seuls) et d'autres ne conduisant que les trous (trous-seuls) (figure 4.15). La sélection des charges est effectuée grâce aux couches encadrant la couche active, constituées du même type de matériaux : sélectionneur de trous ou sélectionneur d'électrons. Idéalement, il faudrait que les deux couches interfaciales d'une même cellule soient parfaitement identiques en termes de propriétés. Même en utilisant les mêmes matériaux, ce n'est pas toujours possible [118]. Nous vérifions donc que les courbes J(V) de ces dispositifs dans le noir sont symétriques.

Pour mesurer la mobilité, nous appliquons la méthode développée par Tsang et ses collègues [119] et affinée par le groupe de Juan Bisquert [120, 121]. Quelques études s'en sont servies en 2013 sur plusieurs polymères dont le PCDTBT [80, 122]. Elle consiste à tracer la susceptance en fonction de la fréquence $\Delta B(f) = 2\pi f(C(f) - C_g)$ où C_g est la capacitance géométrique et f la fréquence. La fréquence pour laquelle ΔB connait un mininum f_{min}, donne accès à la mobilité par la formule :

$$\mu = \frac{3}{4} \frac{L^2 f_{min}}{0.72(V - V_{bi})} \tag{4.5}$$

Où L est l'épaisseur du dispositif et V est le potentiel appliqué aux bornes de la cellule.

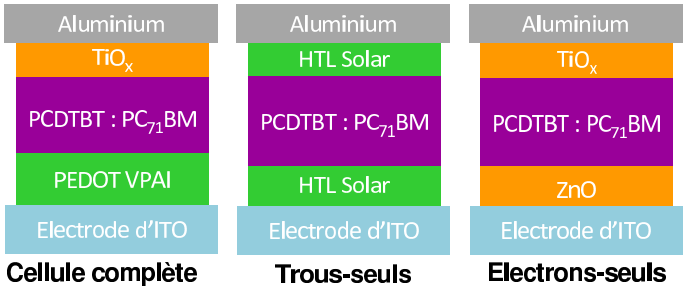


FIGURE 4.15 – Structures des dispositifs pour les mesures de mobilité. Les épaisseurs de couche active sont comprises entre 75 et 110 nm.

$V - V_{bi}$ est donc le potentiel ressenti par la couche active. Cette formule est valide pour un courant limité par charge d'espace.

La figure 4.16 expose les mobilités mesurées par spectroscopie d'impédance à partir de l'équation 4.5, pour la cellule complète et les deux autres cellules.

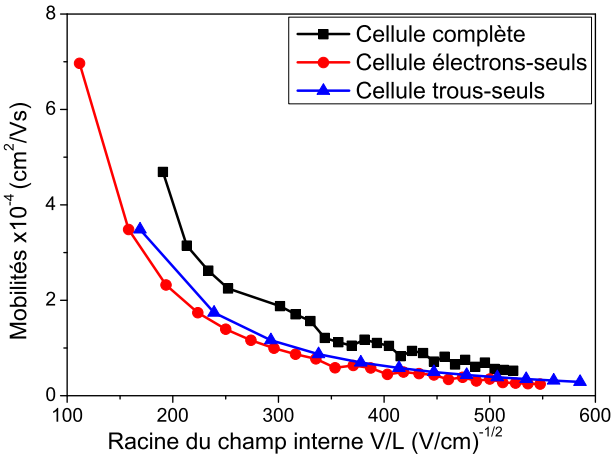


FIGURE 4.16 – Mobilités mesurées par spectroscopie d'impédance en fonction du champ électrique interne.

Ces mobilités appellent deux constats : le premier est que la mobilité effective mesurée au sein de la cellule complète (qui contient les deux porteurs) est très proche de celle des trous seuls. La deuxième, est que la mobilité des charges varie avec le champ électrique interne à la couche active. La mobilité semble se conformer à la loi de Poole-Frenkel :

$$\mu(E) = \mu_0 exp(\beta\sqrt{E}) \tag{4.6}$$

avec $E = (V - V_{bi})/L$ le champ interne. Le régression des données de la figure 4.16 avec la loi de Poole-Frenkel suggère les valeurs de μ_0 et de β données par le tableau 4.3. Selon

ces mesures, la mobilité des trous est deux fois moins élevée que celle des électrons.

	μ_0 en cm^2/Vs	β en cm/V
Électrons	30 10^{-4}	-0.12
Trous	18 10^{-4}	-0.01

Tableau 4.3 – Mobilité et facteur de décroissance exponentiel de la loi de Poole-Frenkel pour les électrons et les trous, établis par spectroscopie d'impédance.

Courant limité par charge d'espace

Afin de confirmer les valeurs de mobilité déterminées par spectroscopie d'impédance, celles-ci sont mesurées avec la technique du courant limité par charge d'espace (CLCE) [123].

Dans le cas d'une mobilité constante avec le champ, la loi de Mott-Gurney relie mobilité et courbe J(V) par :

$$J(V) = \frac{9}{8}\mu\epsilon_0\epsilon_r\frac{(V-V_{bi})^2}{L^3} \tag{4.7}$$

Cette loi prédit que le tracé de ln(J) en fonction de $\ln(V - V_{bi})$ représente une droite de pente 2. Dans le cas où la mobilité suit la loi de Poole-Frenkel, le courant limité par charge d'espace devient, d'après les travaux de Murgatroyd [124] :

$$J(V) = \frac{9}{8}\mu_0\epsilon_0\epsilon_r\frac{(V-V_{bi})^2}{L^3}exp(0.89\sqrt{\gamma E}) \tag{4.8}$$

Où γ est une constante. Selon cette équation, la courbe J(V) en log-log ne suit plus de pente 2.

La figure 4.17 montre le tracé de cette courbe pour la cellule trous-seuls. La courbe a une pente de 2, ce qui suggère que la mobilité des trous est indépendante du champ électrique interne. La mobilité des trous calculée avec la loi de Mott-Gurney (équation 4.7) vaut 2.4 10^{-5} cm^2/Vs (erreur de l'ordre de 1.10^{-6}). Ces résultats sont contradictoires avec ce qui avaient été observés avec l'impédance. Dans la bibliographie, des études de mobilité sur le PCDTBT [122, 88, 89] suggèrent que la mobilité des trous au sein de ce polymère est de l'ordre de 10^{-5} cm^2/Vs. Dans notre cas, c'est donc la mobilité mesurée par CLCE qui est bonne. Les mesures de CLCE et d'impédance n'ont pas été réalisées sur les mêmes cellules. Il semble donc que la cellule employée pour l'impédance était déficiente (couches interfaciales fuyantes).

Les cellules complètes et électrons-seuls sont étudiées de façon similaire. Cette fois, c'est la formule de Murgatroyd qui est utilisée pour effectuer la régression (figure 4.18). Le V_{bi} est pris égal à zéro pour la cellule électrons-seuls et égal à 0.9 V pour la cellule complète.

La loi de Murgatroyd correspond bien à la courbe expérimentale de la cellule complète. Les paramètres issus de cette régression donnent μ_0= 2.2 10^{-4} cm^2/Vs avec un coefficient γ égal à -0.04. Dans le cas de la cellule électrons-seuls, le modèle correspond beaucoup moins aux données expérimentales. La mobilité déduite vaut tout de même 1 10^{-4} cm^2/Vs et le γ a la même valeur que pour la cellule complète. La technique du CLCE donne donc une mobilité des électrons du même ordre de grandeur que celle obtenue par impédance.

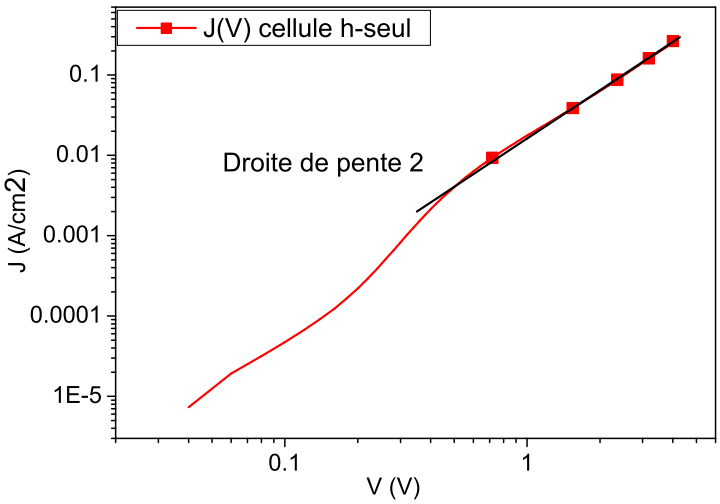
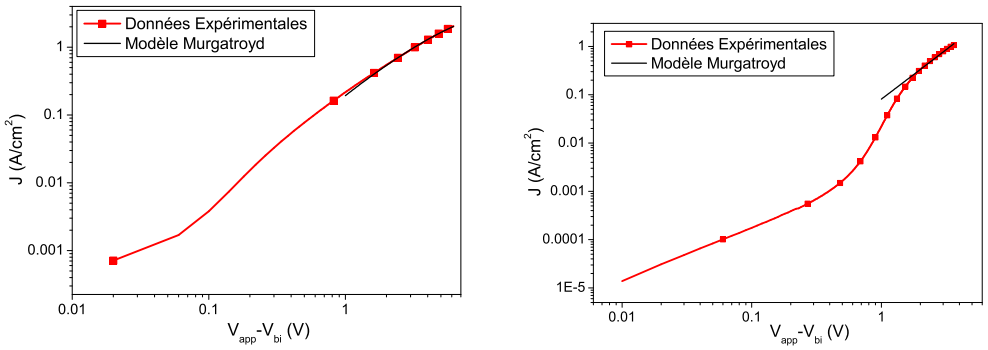


FIGURE 4.17 – Courbe J(V) en ln-ln de la cellule trous-seuls, avec une régression linéaire de pente 2.

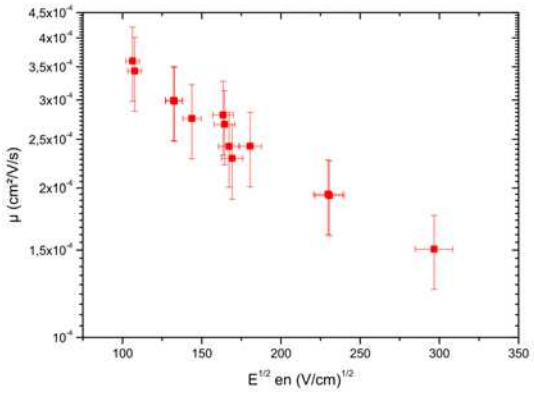


(a) Cellule complète (b) Cellule électrons-seuls

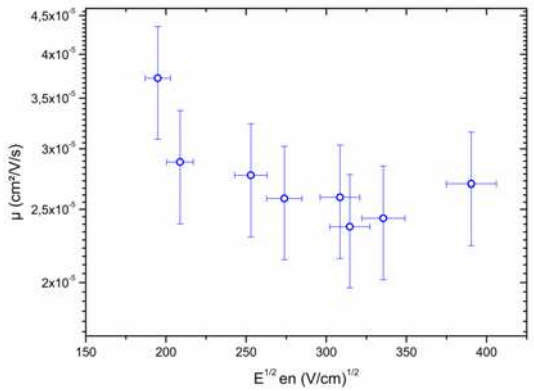
FIGURE 4.18 – Courbe J(V) en ln-ln de la cellule trous-seuls, avec une régression suivant la loi de Murgatroyd.

Confirmation par une mesure indépendante

Afin de vérifier la qualité de ces mesures de mobilité, celles-ci ont ensuite été évaluées par la technique de photo-CELIV dans un autre laboratoire. La figure 4.19 expose les valeurs obtenues en fonction du champ.



(a) Électrons



(b) Trous

FIGURE 4.19 – Mobilité des électrons et des trous dans une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$évaluées par photo-CELIV.

Les valeurs de mobilité pour chaque type de porteurs obtenues par photo-CELIV s'accordent avec les valeurs obtenues par spectroscopie d'impédance et par l'étude des courants limités par charge d'espace. Si la mobilité des électrons semble effectivement dépendre du champ électrique interne, cette dépendance est moins évidente, voire inexistante, pour les trous. Globalement, la mobilité des électrons s'établit donc à 10^{-4} cm^2/Vs, un ordre de grandeur au-dessus de celle des trous (10^{-5} cm^2/Vs).

4.3 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence plusieurs phénomènes. D'abord, les différents rôles joués par les couches d'interface, PEDOT et TiO_x, ont été mis en évidence. En premier lieu, ces couches filtrent les différents porteurs de charge, ce qui permet d'abaisser considérablement le courant de fuite dans la cellule finale. En deuxième lieu à tension positive, ces couches rendent possible une injection de charges depuis les électrodes vers la couche active, réduisant ainsi la résistance série. Les réductions de la résistance série et du courant de fuite contribuent à améliorer le facteur de forme et donc les performances de la cellule. En dernier lieu, les couches interfaciales modifient la structure de bande au sein de la couche active. Sans PEDOT, le comportement des dispositifs s'accorde avec le modèle MIM. La correspondance avec ce modèle est plus ou moins idéale elon la présence ou non de TiO_x. Lorsque du PEDOT est incorporé, il semble que les cellules se comportent plutôt comme des jonctions de Schottky.

Ce chapitre a également mis en évidence le comportement des charges au sein des cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$. Il apparaît que les électrons contribuent majoritairement au courant, leur importance étant un ordre de grandeur supérieure à celle des trous. Cette domination est à mettre en relation avec la mobilité des électrons, également un ordre de grandeur au-dessus de celle des trous, 10^{-4} cm^2/Vs contre 10^{-5} cm^2/Vs. La mobilité des électrons suit la loi de Poole-Frenkel, tandis que la mobilité des trous semble relativement indépendante du champ électrique interne.

Enfin, ce chapitre a étudié les liens entre tension de circuit ouvert, potentiel de bandes plates et potentiel de diffusion. En particulier, il a été montré que ces deux derniers concepts ne sont pas équivalents au sein des cellules photovoltaïques organiques. Par ailleurs, il a été vérifié que conformément à certains travaux publiés [16], le potentiel de Mott-Schottky, tel qu'établi par l'analyse du même nom, ne correspond pas à la mesure du potentiel de diffusion. Ce que mesure ce potentiel de Mott-Schottky n'a pas été établi. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux de caractérisation des différents potentiels, en variant les matériaux, afin de mieux déterminer le lien existant entre toutes ces valeurs.

Deuxième partie

Cellules tandems

Chapitre 5

Tandems : état de l'art

5.1 Présentation

Une cellule photovoltaïque se définit par sa capacité à convertir des photons en électrons. Les matériaux absorbeurs de lumière qui assurent cette fonction en constituent donc le coeur. Or, quelle que soit leur nature, ces matériaux connaissent des limites physiques qui restreignent intrinsèquement leur efficacité de conversion. Ainsi, Shockley et Queisser [125] ont démontré que l'efficacité maximale d'une jonction p-n simple est de 30 %.

Une cellule tandem est un dispositif photovoltaïque constitué de deux matériaux absorbeurs, au lieu d'un seul pour les cellules simples. De telles cellules sont capables de dépasser la limite de Shockley-Queisser. Dans le cas des matériaux inorganiques, elles ont démontré des efficacités supérieures à 38 % [8].

La gamme spectrale d'absorption réduite des matériaux organiques rend l'utilisation des tandems particulièrement intéressantes dans leur cas. Alors que les rendements maximaux prédits pour les cellules simples montent classiquement aux alentours de 10 % [126] (un article récent évoque 24 % [127]), les tandems devraient théoriquement atteindre les 15 % [9].

Une cellule tandem se décompose donc en deux sous-cellules, chacune contenant un des matériaux absorbeurs. Entre elles se trouve une couche nommée couche intermédiaire (CI) qui assure la connexion électrique des sous-cellules. Cette connexion peut se faire soit en série, soit en parallèle ; la première option étant la plus courante car elle n'exige pas de reprise de contact extérieure (cf figure 5.1).

Dans une cellule tandem connectée en série, les sous-cellules expédient des charges de signes opposés vers la couche intermédiaire où celles-ci se recombinent. Conformément aux lois de Kirchhoff [128], le même courant parcourt toutes les couches de la cellule tandem et la V_{oc} de la tandem est en théorie égale à la somme des V_{oc} de ses sous-cellules.

Dans le cas d'une connexion en parallèle, la tension de la tandem correspond à la plus faible des V_{oc} de ses deux sous-cellules tandis que son courant est la somme de leur J_{sc}. Les deux sous-cellules ont généralement des polarités inversées, de sorte que l'électrode intermédiaire collecte le même type de charge de part et d'autre.

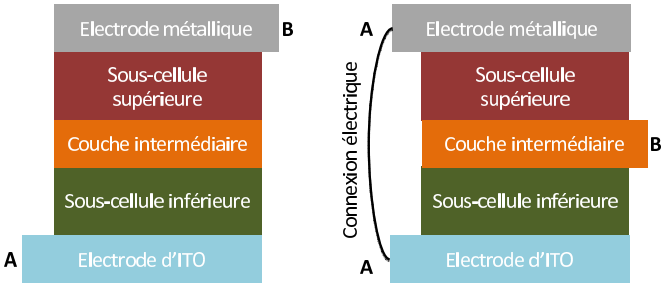


FIGURE 5.1 – Les deux architectures de tandems les plus classiques : connexion en série (gauche) et en parallèle (droite). A et B distinguent les types d'électrodes (anode ou cathode).

Historiquement, l'évolution des cellules tandems suit celle du photovoltaïque organique en général : les première cellules étaient fabriquées à partir de petites molécules déposées par évaporation dans une structure planaire. Par la suite, les architectures et les matériaux se sont diversifiés et complexifiés. Ce chapitre décrit les grandes étapes de l'évolution des cellules tandems organiques, depuis la preuve de concept initiale aux dispositifs records d'aujourd'hui. Nous nous concentrerons essentiellement sur ce qui a trait aux cellules tandems à base de polymères entièrement fabriquées par voie liquide. Pour un historique plus large, le lecteur peut se référer entre autres aux articles [129, 130, 131, 30] et également à la thèse de Jan Gilot [132].

5.2 Premières tandems organiques et évolution

La première cellule tandem organique date de 1990 [133]. A l'époque, l'introduction des couches interfaciales N et P n'avait pas encore eu lieu et l'interface entre les matériaux donneur et accepteur était plane. Or, cette disposition planaire restreint le volume de matière dont l'absorption est utile à une dizaine de nanomètres autour de l'interface donneur-accepteur. Au-delà de cette distance, tous les excitons photo-générés recombinent avant d'avoir atteint l'interface pour se dissocier. Or, l'énergie lumineuse captée par une zone épaisse de 20 nm n'équivaut qu'à une maigre portion du total disponible. La première cellule tandem employait donc deux fois le même couple donneur / accepteur, dans le but de convertir en électrons une plus grande proportion de la même gamme spectrale de la lumière. Une très fine couche de nanoparticules d'or (< 3 nm) assurait la connexion en série des deux sous-cellules. L'architecture du dispositif complet est donnée dans le tableau 5.1. La V_{oc} de la tandem, 0.78 V, s'approchait à 90 % de la somme des V_{oc} des deux sous-cellules (0.44 V chacune). Sans la couche d'or, la V_{oc} de l'empilement passait en-dessous de celle d'une sous-cellule isolée.

Cette première preuve de concept fut isolée dans le temps, puisque la deuxième étude publiée sur les tandems organiques ne parut qu'en 2002 [134]. Celle-ci reprenait exactement la même architecture de cellule avec des matériaux différents. Un demi-nanomètre d'argent remplaçait l'or. Chaque sous-cellule contenait de la phthalocyanine de cuivre comme donneur et du 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI) comme accepteur.

Électrode métallique
Accepteur
Donneur
Fine couche métallique
Accepteur
Donneur
ITO
Verre

Tableau 5.1 – Architecture type des premières cellules tandems.

Nombre de sous-cellules	1	2	3	5
Efficacité	1.1 %	2.5 %	2.3 %	1 %

Tableau 5.2 – Rendements des cellules de l'article [134].

Nouveauté, cet article comparait les empilements multiples de sous-cellules identiques : double-jonctions (tandem), triple- et quintuple-jonctions. Le tableau 5.2 compile les rendements obtenus.

Ces résultats suggèrent d'abord qu'il est peu intéressant d'empiler plus de deux sous-cellules. Ce constat sera ré-évalué et confirmé par quelques autres études dispersées dans le temps. Il est remarquable que l'efficacité de la cellule tandem soit plus de deux fois plus élevée que celle de la cellule simple. Des études ultérieures [135] ont suggéré que des effets plasmoniques provoqués par l'argent augmentaient localement l'intensité du champ lumineux.

Ces deux premiers articles sur les tandems insistent sur le fait que leurs couches métalliques intermédiaires étaient discontinues. Le rôle de ces dernières était donc de fournir des centres de recombinaison pour les charges opposées provenant des deux sous-cellules, mais pas de séparer physiquement ces dernières. L'usage de métal en couche intermédiaire pose toutefois plusieurs problèmes : leur évaporation à chaud endommage les couches inférieures ; des espèces métalliques sont susceptibles de migrer à l'intérieur des couches organiques et d'en réduire les performances ; et enfin, les métaux réduisent très fortement le champ lumineux disponible.

L'évolution suivante majeure est proposée en 2004 par Xue *et al.* [136]. L'architecture de leur cellule est donnée dans la figure 5.2.

Dans cette cellule, le CuPc et le C_{60} forment le couple donneur-accepteur. La couche absorbante principale contient un mélange de ces matériaux, tandis qu'elle est prise en sandwich entre deux couches pures de ces mêmes matériaux. Celles-ci servent au transport sélectif des charges issues de la couche mélangée. La couche intermédiaire est constituée de nanoparticules d'argent prises dans une matrice de m-MTDATA (4,4',4"-tris(3-methyl-phenyl-phenyl-amino)triphenylamine) dopée-p. Le choix particulier du m-MTDATA n'est pas justifié par les auteurs, mais s'explique par la transparence et la conductivité de ce matériau, ce qui permet d'en faire une couche tampon optique. C'est surtout l'introduction de bathocuproine (BCP) et de PTCBI en tant que couche bloquante d'exciton (CBL) sous les couches d'argent qui est notable. Leur fonction principale est d'éviter que les excitons

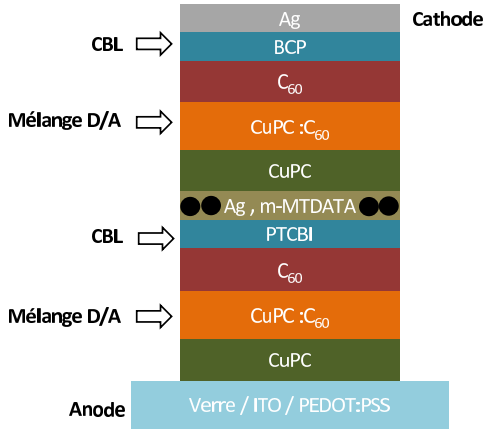


FIGURE 5.2 – Architecture de la cellule tandem de Xue *et al.* [136]

n'atteignent le métal où ils pourraient se recombiner. Les CBL jouent également trois autres rôles :
– elles protègent les dépôts inférieurs lors de l'évaporation d'argent,
– elles évitent la diffusion d'argent dans les couches actives,
– elles forment une autre couche tampon optique dont on peut varier l'épaisseur.
Enfin, les auteurs tirent parti du fait que le C_{60} absorbe majoritairement dans la gamme 400-600 nm, alors que la zone utile du CuPC est entre 550 et 750 nm. En ajustant les épaisseurs, ils font en sorte que la sous-cellule inférieure absorbe principalement le rouge et que la partie supérieure se charge de l'absorption du bleu. Ils obtiennent ainsi une cellule active sur l'ensemble du spectre visible et atteignent par ce procédé une efficacité de 5.7 %.

De manière très proche, Maennig *et al.* [137] appliquent le concept de structure p-i-n (pour dopé p, intrinsèque, dopé n) aux cellules tandems. L'idée est de flanquer les couches actives d'un matériau dopé p d'un côté, qui en extrait sélectivement les trous, et d'un matériau n de l'autre, qui joue le même rôle pour les électrons. La couche intermédiaire se compose, elle, simplement de nanoparticules d'or, où se recombinent les charges opposées provenant de chaque sous-cellule. Ici, les matériaux n et p assurent des fonctions très proches des CBL et des couches de transport de la tandem de Xue *et al.*. Sans optimisation des épaisseurs, Maennig n'atteint que 2.4 %.

Ainsi, après une première introduction suivie d'une décennie d'absence, les cellules tandems ont rapidement évolué. Initialement conçue pour contourner l'obstacle de l'impossibilité d'épaissir les couches absorbantes, elles ont dévoilé leur potentiel véritable en permettant d'employer des sous-cellules aux spectres d'absorption complémentaires. D'autre part, les couches intermédiaires se sont complexifiées, passant de simples agrégats métalliques épars à une structure complexe à plusieurs couches. De plus, ces premiers développements se fondaient uniquement sur des cellules à base de petites molécules évaporées. La complexité dans ce domaine a continué à augmenter, comme l'attestent des exemples récents, et les tandems peuvent maintenant contenir jusqu'à 15 couches [138]. Le record de rendement est actuellement détenu par Heliatek avec 12 % de rendements annoncés (communiqué de

presse).

5.2.1 Passage à la voie liquide

Les tandems présentées jusqu'à maintenant étaient toutes intégralement fabriquées par évaporation de petites molécules sous vide. Le passage aux méthodes d'enduction par voie liquide est nécessaire pour que les couches actives à base de polymère puissent être employées en tandems. Cependant, cela impose de relever un défi majeur : éviter l'attaque des solvants. A cause de la multiplication de couches similaires, les solvants solubilisant les matériaux du dépôt n sont susceptibles de dissoudre les n-1 strates déjà en place sur le substrat. La résolution de ce problème pratique a été progressive. Une première stratégie consiste, comme Dennler *et al.* [139], à ne déposer en solution que la première sous-cellule, et à procéder par évaporation pour la deuxième. Au passage, ces travaux sont les premiers à se servir de deux couches actives différentes dans la tandem (l'une en polymère, l'autre en petites molécules) pour maximiser la couverture spectrale de la lumière.

Alternativement, Shrotriya [140] fabrique les deux sous-cellules de sa tandem sur des substrats séparés et évapore une cathode semi-transparente sur la sous-cellule inférieure. De cette manière, il peut comparer les performances des mêmes cellules lorsqu'elles sont connectées en série ou en parallèle. En partant de sous-cellules à 1.1 % et 1.3 % de rendement, la tandem en série donne 2.4 % et celle en parallèle 2.5%, une addition parfaite des rendements. Kawano [141] propose une stratégie intermédiaire : il réévapore simplement une couche d'ITO sur la première sous-cellule (sous argon pour limiter les dommages), et construit sa deuxième sous-cellule par-dessus la première comme si c'était le substrat. Enfin, Hadipour [142] crée une couche intermédiaire spécifique robuste, de LiF, d'Al et d'Au, qu'il évapore entre ses deux sous-cellules. Ce dernier auteur est également le premier à user de deux polymères différents déposés tous deux par voie liquide. Simultanéité amusante, tous les articles cités dans ce paragraphe ont été publiés en 2006. Toutefois, ces solutions ingénieuses ne s'affranchissent pas du recours à l'évaporation. De ce point de vue, la rupture se produisit en 2007.

Le bi-couche oxyde métallique, PEDOT

Comme l'ont explicité les exemples précédents, la clef de la défense contre les attaques de solvant liées à l'application des couches supérieures est la conception d'une couche intermédiaire robuste capable d'isoler la sous-cellule inférieure des solvants. En 2007, deux articles proposent une structure de couche intermédiaire enduisible par voie liquide, composée d'un oxyde métallique de type n et de PEDOT : PSS (simplement raccourci en PEDOT pour la suite). Le premier, de Gilot *et al.* [143], emploie des nanoparticules de ZnO avec un PEDOT en formulation neutre (car le ZnO se dissout dans les solutions aqueuses acides). Ce bicouche est suffisamment robuste pour protéger la sous-cellule inférieure des contraintes liées à la confection de la sous-cellule supérieure. Gilot *et al.* démontrent une bonne additivité des tensions dans des cellules tandems et triple-jonctions, dont l'efficacité laisse par ailleurs à désirer. Il leur est également nécessaire d'activer le ZnO par des UV. L'autre solution est proposée par Kim *et al.* [144] du groupe de Heeger. Leur CI consiste en du TiO_x mis en œuvre par la voie sol-gel et du PEDOT PH 500. Surtout, cet article est le

premier à réussir à tirer intégralement parti de l'ensemble des avantages offerts par les tandems organiques polymères. Sa tandem est composée de deux polymères aux spectres d'absorption complémentaire (P3HT et PCPDTBT), est fabriquée entièrement par voie liquide (sauf pour l'électrode métallique supérieure) et atteint un rendement de 6.5 %.

La réussite de ces deux CI tient d'abord à « l'orthogonalité » des solvants sélectionnés pour leur enduction. Cela signifie que le solvant choisi pour déposer un matériau n'affecte pas celui qui compose la couche inférieure. L'autre avantage de ces CI est l'utilisation d'oxydes métalliques de type n. Ceux-ci sont transparents, ce qui leur confère la fonction de tampon optique [145]. De plus, conjointement au PEDOT, ils permettent la recombinaison effective des charges sans nécessiter le recours à un film métallique opaque supplémentaire. L'omission des centres métalliques grâce au dopage n et p de la CI a été étudiée indépendamment [146].

Suite à ce coup d'envoi spectaculaire du bicouche oxyde métallique / PEDOT, la majorité des grands groupes de recherche sur les tandems-polymère ont mis au point leur version (liste non-exhaustive) : Paul Blom [147, 28](ZnO nanoparticules, PEDOT au pH modifié pour éviter la dissolution), Yang Yang [148, 149, 150, 151] (TiO_x sol-gel ou nanoparticules de ZnO et PEDOT). Celui-ci a d'ailleurs essayé plusieurs variantes, en dopant le TiO_x au césium, en ajoutant divers additifs au PEDOT (pour en améliorer la conductivité et la robustesse) ou des nanoparticules d'or (pour retrouver les bénéfices des plasmons), ou simplement en ré-évaporant une fine couche d'aluminium pour remédier à un contact électrique défaillant. Citons également Christoph Brabec[30] (Nanoparticules de ZnO dopé à l'aluminium et PEDOT VPAI) et Frederik Krebs [152, 153] (ZnO par voie sol-gel et PEDOT : PSS ou oxyde de vanadium avec éventuellement des nanoparticules d'argent). Une fois leur couche intermédiaire mise au point, tous ces groupes disposent d'une matrice de tandem fonctionnelle. Pour participer à la course aux efficacités, il ne leur reste plus qu'à faire varier les couples de polymères et les épaisseurs.

Bilan

En résumé, la fabrication de cellules tandems exclusivement par voie liquide n'a été rendue véritablement possible que grâce à l'élaboration de couches intermédiaires robustes aux solvants. Le duo matériau de type n / matériau de type p en compose l'archétype, parfaitement incarné par la paire oxyde métallique / PEDOT. Quelques petites variantes à ce canon de la CI ont été publiées, remplaçant ou bien l'oxyde métallique, ou bien la couche P (il était par exemple impossible d'échapper à l'essai du graphène [154]), mais toutes suivent le même modèle. Synthétiquement, la couche intermédiaire d'une tandem en série doit donc répondre aux contraintes suivantes :

1. être robuste aux solvants,
2. offrir le plus de transparence possible,
3. extraire efficacement les charges de chaque sous-cellule,
4. être très conductrice,
5. permettre une bonne connexion série des sous-cellules.

Ces contraintes reflètent les trois fonctions que la CI est appelée à remplir : permettre la construction complète de la tandem, servir de tampon optique pour optimiser spatialement

la distribution lumineuse et bien sûr, connecter électriquement les deux sous-cellules. Ce dernier critère se définit alternativement comme la capacité à créer un contact ohmique pour les trous et les électrons entre les deux sous-cellules (c'est-à-dire assurer l'alignement des niveaux de Fermi de chacune d'elle), ou comme la faculté de recombiner convenablement ces charges opposées. C'est à l'aune de ces 5 critères que la qualité d'une couche intermédiaire s'évalue.

Couche intermédiaire pour cellule tandem en parallèle

Petit détour pour terminer, les tandems connectées en parallèle ont connu beaucoup moins de succès dans la communauté scientifique que celles en série. Dans cette configuration, les contraintes posées sur la couche intermédiaire sont renforcées : il faut non seulement que celle-ci assure les mêmes fonctions que dans le cas série, bonne récupération des charges, robustesse et transparence, mais en plus qu'elle soit suffisamment conductrice pour servir d'électrode externe sans perte. Cette exigence de conductivité est bien plus forte que celle des tandems séries puisque les distances parcourues par les charges passent de l'ordre de la dizaine de nanomètres au millimètre. Voici deux exemples illustratifs de CI pour tandem parallèle : MoO_3 / Al / Ag / MoO_3 [155] et PEDOT : PSS / Au / V_2O_5 [156] (4.8 % de rendement pour ce dernier article). Ces deux structures font bien apparaitre la préoccupation de récupérer les charges de même type de part et d'autre (MoO_3 de chaque côté pour le premier cas, oxyde de vanadium et PEDOT pour le deuxième) tout en offrant une bonne conductivité et une bonne transparence grâce à un coeur en métal noble. A cause de cette contrainte technique supplémentaire nous ne nous sommes pas intéressés aux tandems en parallèle.

5.3 La course aux rendements : petit bestiaire

Ce sous-chapitre dresse un état des lieux rapide des tandems-séries ayant marqué le passage de 6.5 % d'efficacité en 2007 [144] au record de 10.5 % de 2013 [102]. Puisqu'une couche intermédiaire fonctionnelle ne sert que de socle aux sous-cellules et que tous les groupes disposent de simulations numériques pour optimiser les épaisseurs, la course aux rendements repose uniquement sur le choix du couple de polymères. A ce petit jeu, les équipes disposant de la double compétence synthèse organique - confection de cellules partent avec une longueur d'avance. Le gagnant du tournoi des 10% (Yang Yang) se trouve d'ailleurs au sein de ce groupe restreint. L'accès à des polymères à faible bande interdite s'est avéré être le facteur limitant.

5.3.1 Les cellules gagnantes

Le couple de polymères P3HT - PCPDTBT a été l'un des couples champions des cellules tandems. Dès son apparition dans la littérature (en 2006) [157], le PCPDTBT a été très populaire car c'est un polymère à faible bande interdite (FBI) dont la bande d'absorption principale est située entre 600 et 850 nm. Son premier rendement publié s'établissait à 3.2 % mais il est rapidement monté à 5.5 % [158]. Son intégration en tandem a été très rapide et a mené à l'article dans Science en 2007 de Kim *et al.* [144] qui rapportait un rendement

record de 6.5 % avec la structure suivante : ITO / PEDOT / PCPDTBT : PCBM / TiO_x sol-gel / PEDOT / P3HT : $PC_{71}BM$/ TiO_x / Al. Ici, le polymère FBI est intégré à la sous-cellule inférieure. L'intérêt pour le couple P3HT - PCPDTBT ne s'est pas arrêté là. Guo et ses collègues [155] ont d'abord tenté de mettre ces deux polymères en tandem en parallèle, obtenant 3.1 % de rendement. Par ailleurs, des travaux de simulation ont prédit que des tandems à base de ces deux polymères pouvaient monter jusqu'à 9 % de rendement [159][33].

L'emploi de l'ICBA avec le P3HT en remplacement du PCBM a considérablement aidé à augmenter les rendements. Le mélange P3HT : ICBA fournit une V_{oc} proche de 0.9 V et atteint 6.5 % d'efficacité [47]. Il a alors servi de base à toutes les tandems records qui ont suivi, seul le polymère FBI variant. En 2011, Yang *et al.* du groupe de Yang Yang annonce 7.0 % de rendement avec la structure : ITO / PEDOT / P3HT : ICBA / TiO_2 / PEDOT modifié / PSBTBT : $PC_{71}BM$/ Ca / Al. Les records se poursuivent en 2012 avec Dou *et al.* (toujours du groupe de Yang Yang) et une tandem à 8.62 % [160], en joignant au P3HT : ICBA le PBDTT-DPP, un polymère construit à partir des unités benzodithiophènes (BDT) diketopyrrolopyrrole (DPP). L'architecture cette tandem est :

Ag
MoO_3
PBDTT-DPP : $PC_{71}BM$
ZnO
PEDOT : PSS
P3HT : ICBA
ZnO
ITO
Verre

Tableau 5.3 – Architecture des tandems records de Yang Yang en 2012

Quelques mois après, Dou et Yang Yang [161] annonçaient un nouveau record à 9.5 % obtenu sur la base d'une cellule quasiment identique. Seule différence : la substitution au sein de leur polymère des oxygènes du groupe DPP par du selenium pour donner naissance au PBDTT-SeDPP. Enfin, la barrière des 10 % est franchie deux fois en 2013. La première publication [102] (You et... Yang Yang) apparie le P3HT : ICBA à un dérivé du PCPDTBT, le PDTP-DFBT conjoint au $PC_{71}BM$. Au sein de la même structure tandem qu'en 2012 (modification mineure, le ZnO est maintenant sous forme de nanoparticules), la PCE monte à 10.6%. La seconde publication, du même groupe d'auteurs, montre simplement que ce même polymère (PDTP-DFBT) utilisé dans les deux sous-cellules d'une tandem (architecture quasi-identique à 5.3) permet d'atteindre 10.2 % de PCE. Ainsi, en trois ans, le groupe de Yang Yang pulvérise successivement ses propres records en tandem et passe de 7 % à 10.6 % en jouant simplement sur le polymère complémentaire au P3HT.

5.3.2 Mentions honorables et conclusion

D'autres groupes ont également publié des tandems aux efficacités élevées. Le groupe de Janssen a synthétisé un polymère FBI nommé PDPP5T. En tandem, il convertit l'énergie

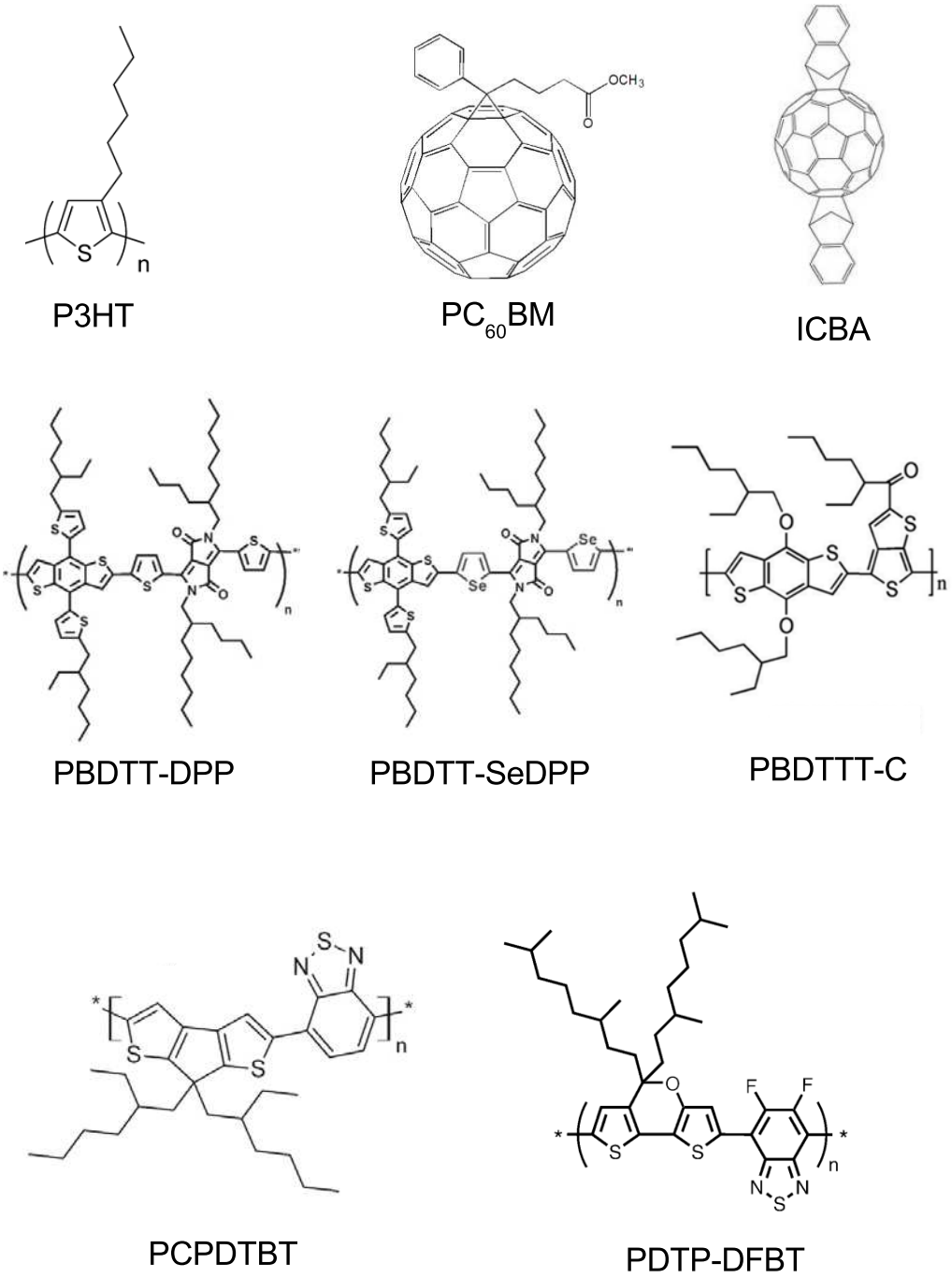


FIGURE 5.3 – Formules de plusieurs polymères et de deux accepteurs, le PCBM et l'ICBA.(Sources : Sigma-Alrdich et références [84][161][102][157]).

lumineuse à hauteur de 5.8 % quand il est adjoint au P3HT : ICBA [34] et 7.0 % avec le PCDTBT : $PC_{71}BM$[162] (CI de ZnO / PEDOT). Ailleurs, le couple P3HT : ICBA frappe encore avec des dérivés du PCPDTBT : 8.2 % [163] avec le PCPDTFBT (un dérivé fluoré) ou 4.8 % avec le Si-PCPDTBT [30]. Dernier exemple intéressant, le groupe de Bernard Kippelen [164] en 2012, obtient 7.5 % de rendement moyen (8.2 % pour sa cellule championne) avec le P3HT : ICBA et le PBDTTT-C. Il serait fastidieux de faire la liste complète de toutes les cellules tandems ayant fait l'objet d'une publication. La majorité des rendements notables ayant été cités, nous nous arrêtons là.

En conclusion, l'évolution des rendements a été rapide entre 2011 et 2013. La base scientifique n'a, elle, pas bougé pendant ce laps de temps, les tandems de 2013 étant quasi-identiques aux tandems de 2007. L'innovation s'est restreinte aux variations des polymères FBI autour des mêmes modèles (principalement le PCPDTBT et les dérivés du BDT) et à quelques ajustements de la couche intermédiaire. Par ailleurs, la stabilité temporelle, deuxième volet majeur pour le succès technologique des tandems, a été quasiment ignoré. En juillet 2013, à peine une dizaine de publications (d'après scopus) mentionnaient une quelconque étude de la stabilité des cellules tandems, toutes technologies confondues (petites molécules, hybride organique-inorganique ou polymère) [165][166][167][102]. Ce nombre insiginifiant souligne à quel point la communauté s'est focalisée sur les rendements.

5.4 Fonctionnement et optimisation des tandems

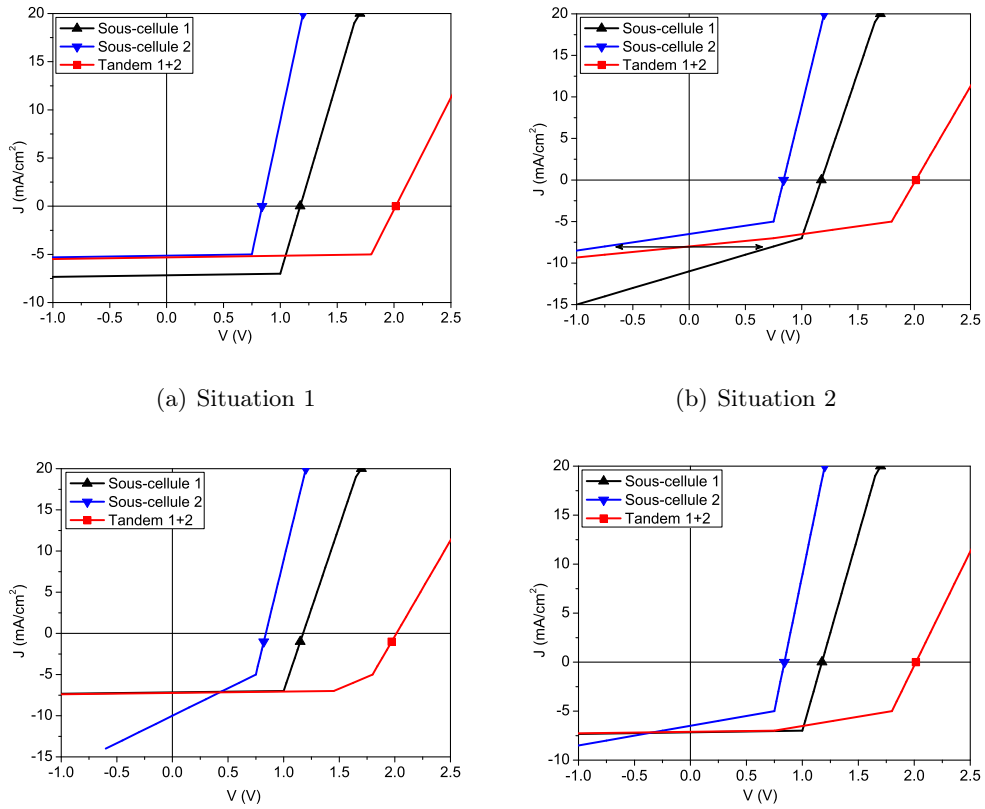
Le fonctionnement théorique des cellules tandems a été très bien dépeint dès 2008 par Hadipour *et al.* [168] et plus tard par Gilot *et al.* [169]. Sur ces bases, ce sous-chapitre procède à une description sommaire du fonctionnement des cellules tandems série.

5.4.1 Courbes J(V) et fonctionnement

Comment corréler la courbe J(V) d'une cellule tandem avec les courbes J(V) de ses sous-cellules ? La réponse à cette question est cruciale pour comprendre le comportement électrique d'une tandem.

Dans une cellule tandem série, l'intensité des courants traversant chaque sous-cellule est égale et correspond à l'intensité du courant de la cellule tandem telle qu'elle peut être mesurée extérieurement. Grâce à ce paramètre et à la connaissance du comportement indépendant des sous-cellules (étudiées en cellules simples), il est possible de remonter aux caractéristiques de fonctionnement de l'ensemble. Soit $V_i(J)$ la tension aux bornes de la sous-cellule i lorsqu'elle délivre le courant J. Cette fonction peut être mesurée sur les cellules simples. Expérimentalement, nos cellules ne sont pas idéales, donc la fonction (empirique !) reliant courant et tension d'une cellule est bijective. Ainsi, pour une valeur de courant J traversant la tandem, la tension existant aux bornes de chaque sous-cellule correspond à la tension $V_i(J)$ et la tension de la cellule tandem s'écrit $V_T(J) = V_1(J) + V_2(J)$. De cette expression découle immédiatement la relation des tensions de circuit ouvert (J_{oc}=0) : $V_{ocTandem} = V_{oc1} + V_{oc2}$. De façon similaire, le courant de court-circuit de la tandem est tel que $V_T(J_{sc}) = 0 = V_1(J_{sc}) + V_2(J_{sc})$. Donc à J_{sc}, $V_1(J_{sc}) = -V_2(J_{sc})$ et les sous-cellules ont des polarisations antagonistes. Il apparait ici que, lorsque la tension aux bornes de la cellule

tandem est nulle, les tensions ressenties par chacune des sous-cellules sont non-nulles et de signes opposés. Cette remarque est importante pour pouvoir prédire le courant de court-circuit d'une tandem : *a priori*, le J_{sc} d'une cellule tandem n'a aucune raison d'être égal au J_{sc} d'une des deux sous-cellules. Tout dépend de l'allure relative des courbes J(V) des deux sous-cellules. En ce qui concerne le lien entre les facteurs de forme, il est utile de s'intéresser aux R_{oc} et aux R_{sc}. La résistance série de la cellule tandem sera au moins égale à la somme des résistances séries des deux sous-cellules. Cette addition engendre une diminution du FF de la tandem par rapport aux sous-cellules. Pour ce qui est des résistances parallèles (shunt), ce sont les inverses qui s'additionnent $R_{sc,tandem} = R_{sc,1}R_{sc,2}/(R_{sc,1}+R_{sc,2})$. Si une résistance shunt est beaucoup plus grande que l'autre, la R_{sc} de la tandem lui équivaudra. Si les résistances des sous-cellules sont similaires, la résistance shunt de la tandem sera moins bonne. Ainsi, le FF d'une tandem est au mieux aussi bon que celui des sous-cellules, et potentiellement plus mauvais. La figure 5.4 illustre quatre exemples fictifs (non-exhaustifs) de courbes J(V) de tandems calculées à partir de celles de deux sous-cellules.



(a) Situation 1

(b) Situation 2

(c) Situation 3

(d) Situation 4

FIGURE 5.4 – Courbes J(V) de sous-cellules et des cellules tandems résultantes

Dans la première situation, les deux sous-cellules ont un très bon comportement redresseur dans le quatrième quadrant. Le courant de court-circuit de la tandem résultante est quasiment égal au J_{sc} le plus faible des sous-cellules. Cette quasi-égalité n'existe que parce que le courant est quasiment constant en-deçà d'une certaine tension. Ce cas de figure est

le plus courant. Dans la deuxième situation, les deux sous-cellules ont de mauvais FF et des courants très différents. Le J_{sc} de la tandem se situe à l'intermédiaire entre les deux. Il est nettement visible que la situation de court-circuit de la tandem survient quand les deux sous-cellules sont polarisées contrairement (ici, une est à +0.7 V et l'autre à -0.7V). Dans la situation 3, la sous-cellule au plus faible J_{sc} est aussi celle qui a le meilleur FF. C'est elle qui impose son J_{sc} et son FF à la tandem. Dans la situation 4, la sous-cellule au meilleur FF dispose aussi du meilleur J_{sc} et là encore, ces caractéristiques sont transmises à la tandem résultante, qui dispose alors d'un J_{sc} proche du meilleur des deux J_{sc}. Il transparait de ces exemples que le J_{sc} d'une cellule tandem est assez délicat à prédire à partir de la connaissance des sous-cellules. Le courant impose les polarisations des sous-cellules. Le passage en tandem engendre une dégradation du facteur de forme comparativement à la meilleure des sous-cellules. Pour disposer d'une cellule tandem efficace, il vaut donc mieux se trouver dans la situation 1 de la figure 5.4.

5.4.2 Optimisation des cellules tandems

Une fois que la cellule tandem est mise au point (sous-cellules, couche intermédiaire, couple de polymères), il faut encore optimiser les épaisseurs de chaque couche pour maximiser le courant de court-circuit. Pour cela, plusieurs outils sont présents dans la bibliographie.

En premier lieu, les simulations numériques de répartition du champ optique dans la cellule sont employées par la majorité des groupes [170, 30, 171, 169, 164, 150]. Pour trouver les épaisseurs optimales, la plupart d'entre eux cherchent les épaisseurs pour lesquelles les deux sous-cellules produisent un courant identique (« current matching »). Peu d'auteurs mentionnent leurs hypothèses, ni n'expliquent les détails de leur méthode, alors même qu'il est connu et répété depuis 2008 [168, 169, 129] que le J_{sc} de la tandem n'est pas nécessairement égal au courant délivré par la plus faible des sous-cellules. Cette approche est toutefois admissible si l'on suppose que les cellules se comportent à la manière de la situation 1 décrite ci-dessus. Plus rigoureusement, Gilot [169] suggère de coupler simulations des courants et caractérisation J(V) des sous-cellules pour pouvoir prédire plus précisément le courant et le FF de la tandem.

Il est également utile de mesurer l'EQE des tandems et, en appliquant des biais lumineux monochromatiques bien choisis, de remonter aux EQE des sous-cellules. Couplées aux simulations, ces mesures fournissent une bonne approximation du courant délivré par chacune des sous-cellules. Une autre approche intéressante proposée par Howells *et al.* [172] consiste à comparer les EQE de la cellule tandem mesurées dans le noir et avec un biais blanc. Cette méthode permet dans certains cas de déterminer quelle est la sous-cellule limitant le courant. L'usage de l'ensemble de ces techniques permet de restreindre le nombre d'expériences nécessaires pour trouver les optimums en épaisseur des cellules tandems.

5.5 Conclusion

Le domaine des cellules tandems organiques à base de polymères déposées par voie liquide n'a véritablement éclos qu'au milieu des années 2000 grâce à l'élaboration de couches intermédiaires fonctionnelles et robustes. Les grands principes de fonctionnement des cellules

tandems ont été établis tôt, puis les efforts de recherche se sont concentrés sur l'obtention de cellules aux rendements records. En conséquences, les efficacités ont progressé très rapidement ces dernières années, dépassant la barre des 10 % en 2013. En contrepartie, comparativement peu d'articles se sont penchés sur la stabilité temporelle et les facteurs de vieillissement des cellules tandems. Cet aspect mérite pourtant d'être examiné (et il le sera probablement à l'avenir) puisqu'il constitue le deuxième pilier nécessaire au succès technologique et commercial des cellules photovoltaïques organiques. De même, les efforts se sont concentrés sur le développement d'un large savoir-faire pratique, délaissant la caractérisation et la compréhension des propriétés des cellules tandems. Par exemple, les critères guidant le choix de la couche intermédiaire sont bien établis, cependant les phénomènes physiques ayant lieu en son sein sont peu connus. Or, vieillissement et caractérisation des propriétés vont de paire, puisque pour remédier à l'un, l'autre est incontournable. Ces deux grands axes de recherches devraient donc se développer dans le futur en marge de la course aux efficacités.

Chapitre 6

Mise au point de cellules tandems

L'analyse bibliographique a explicité les deux composantes clés pour obtenir une tandem à haut rendement : la couche intermédiaire et le couple de polymères. Grâce au travail initial sur les cellules simples nous disposons déjà d'un polymère à large bande interdite très performant, le PCDTBT. Il reste donc à mettre au point une couche intermédiaire pertinente et à identifier un polymère à faible bande interdite aux propriétés compatibles avec le PCDTBT.

6.1 Identification des matériaux pour la couche intermédiaire

La couche intermédiaire est typiquement composée de deux matériaux, l'un transportant les trous, l'autre les électrons. Dans notre cas, les matériaux transporteurs d'électrons les plus indiqués sont le TiO_x et le ZnO, puisque ces deux oxydes fonctionnent déjà bien avec le PCDTBT et qu'ils sont fréquemment incorporés dans les CI. Il nous faut donc identifier un matériau transporteur de trous compatible avec eux.

6.1.1 Matériau transporteur de trous

Identification des candidats

Le PEDOT : PSS est très souvent employé avec les oxydes métalliques pour former la couche intermédiaire. Les oxydes métalliques de type P sont la seule véritable alternative au PEDOT. Il a déjà été signalé (voir partie 1) que le V_2O_5 ne convient pas particulièrement aux polymères qui nous intéressent. D'autres oxydes ont été mentionnés dans la littérature : notamment l'oxyde de molybdène MoO_3, l'oxyde de nickel NiO_x, ou l'oxyde de tungstène WO_3. Initialement, ces oxydes offraient peu d'intérêt pour nous car leur dépôt passait nécessairement par la voie sol-gel (difficilement contrôlable ou nécessitant un recuit) ou une évaporation thermique. Des recettes pour la mise en œuvre de nanoparticules sont parues trop tardivement pour être véritablement essayées dans notre étude. Seul le WO_3 sous forme de nanoparticules a pu être sommairement éprouvé, avec un résultat désastreux. La résistivité du tapis de nanoparticules était tellement grande que le courant délivré se mesurait en microampères. Le PEDOT est donc l'option retenue pour la

CI. Cinq formulations différentes de PEDOT : PSS ont été passées en revue : le PEDOT VPAI 4083, le Clevios CPP 105 D, l'HTL de Plextronics, et les HTL Solar de Heraeus, en formulation neutre (N) ou acide (A). Le premier filtre d'élimination est la qualité du film de PEDOT sur le TiO_x ou le ZnO (homogénéité, uniformité). Le deuxième critère est celui de la « robustesse au procédé ». Ainsi, la couche intermédiaire doit protéger la sous-cellule inférieure des attaques de solvant dûs à la confection de la sous-cellule supérieure.

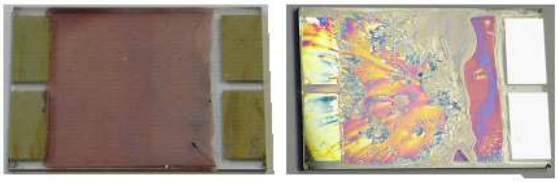


FIGURE 6.1 – Photographies de cellules tandems fonctionnelle (gauche) et dont le dépôt de la CA supérieure a attaqué les couches inférieures (droite).

Seul l'HTL Solar N rencontre le succès sur les deux oxydes métalliques. Le PEDOT VPAI, lui, s'enduit bien sur le TiO_x, mais provoque des délaminages catastrophiques sur le ZnO (voir figure 6.1).

Arbitrage

La fabrication de cellules tandems complètes permet de départager les deux PEDOT et les deux oxydes métalliques. Leur architecture est la suivante :

Al
TiO_x (10 nm)
PCDTBT : $PC_{71}BM$
Couche Intermédiaire
PCDTBT : $PC_{71}BM$
PEDOT (40 nm)
ITO
Verre

Tableau 6.1 – Architecture des cellules tandems modèles pour étudier la couche intermédiaire.

Les deux sous-cellules sont de proches copies de la cellule simple à base de PCDTBT caractérisée dans la première partie de cette thèse. Cela nous permet de travailler sur la couche intermédiaire dans un environnement connu. Comme la couche active inférieure est constituée de PCDTBT, il n'est pas possible de recuire les PEDOT de la CI à la température qu'ils exigent habituellement (140-180 °C). Il faut toutefois trouver un expédient pour retirer les solvants résiduels. Le recuit est donc remplacé par un séchage sous vide primaire ($<10^{-1}$ mbar) à température ambiante pendant 10 minutes. Toutes les couches

sont enduites avec leur épaisseur standard (40 nm pour le ZnO et les PEDOTs, 10 nm pour le TiO_x). La figure 6.2 montre les courbes J(V) de cellules tandem réalisées avec les trois couches intermédiaires possibles. Seule la courbe J(V) de la tandem avec la CI ZnO / HTL Solar est correcte. Les cellules dont la CI contient le TiO_x déploient de belles "formes en S" dans leurs courbes J(V) (contre-diodes). Ces formes en S réduisent considérablement les rendements des cellules, affectant principalement le facteur de forme.

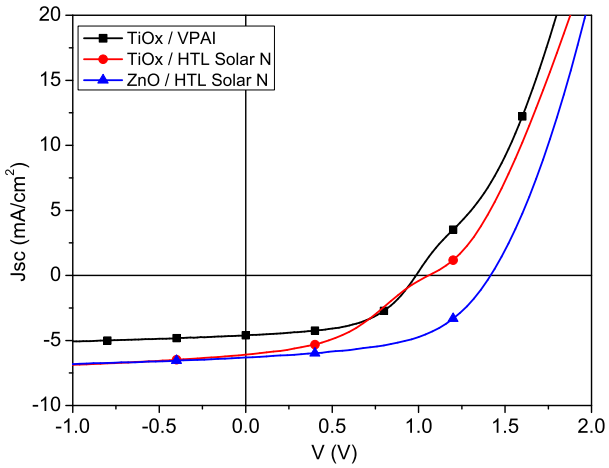


FIGURE 6.2 – Courbe J(V) de cellules tandems avec différentes couches intermédiaires. Seule la CI ZnO / HTL Solar ne résulte pas en une contre-diode.

En conclusion, la seule couche intermédiaire fonctionnelle est constituée d'un bi-couche de ZnO et d'HTL Solar N (ce dernier sera parfois désigné HTL). Ce résultat est très similaire à ce qui se trouve dans la bibliographie. Toutefois, il n'est pas parfait puisque la V_{oc} moyenne de la série de tandems correspondantes est de 1430 mV. Or, la tension devrait idéalement être de 1750 - 1800 mV. Il y a donc un manque à gagner de 320-370 mV dont les causes vont être examinées dans la suite. Le bi-couche ZnO/HTL Solar N sera néanmoins la couche intermédiaire de référence dans la suite de nos travaux.

6.1.2 Validation de l'HTL Solar N en sous-cellule

Comme l'HTL Solar N (non recuit) remplace le PEDOT VPAI dans les tandems, il est nécessaire de vérifier s'il en conserve les propriétés et les performances. Pour cela, des cellules simples à base de PCDTBT sont confectionnées avec l'un ou l'autre de ces PEDOT. Le PEDOT VPAI est recuit conformément au protocole mis en place dans la partie 1 tandis que l'HTL solar est séché sous vide. L'architecture des cellules est : verre / ITO / PEDOT (HTL ou VPAI - 40 nm) / PCDTBT : $PC_{71}BM$(80 nm) / TiO_x (10 nm) / Al. Les courbes J(V) typiques de ces deux cellules sont données sur le graphique 6.3.

Il existe un écart considérable entre les tensions de circuit ouvert des cellules employant les deux PEDOTs. Les courants de court-circuit et les facteurs de forme sont, eux, quasi-identiques statistiquement. En moyenne (sur 7 cellules), la tension diffère de 260 ± 20 mV entre les deux cellules. Encore une fois, l'origine de cette différence se trouve dans les

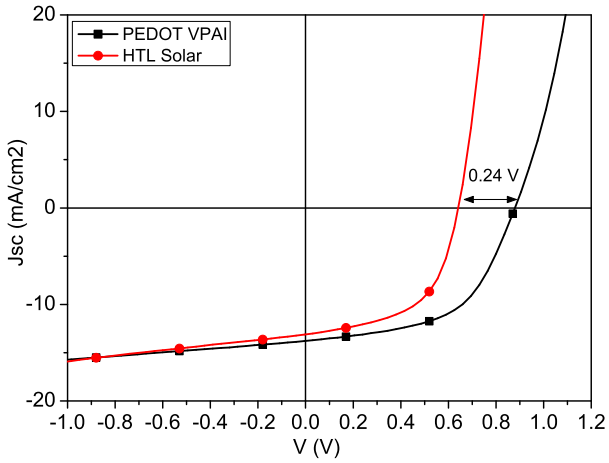


FIGURE 6.3 – Courbes J(V) de cellules simples à base de PCDTBT avec HTL solar ou PEDOT VPAI en couche P.

travaux de sortie. Des mesures comparatives montrent que l'HTL Solar N séché a un travail de sortie plus élevé d'environ 0.2 eV que celui du PEDOT VPAI recuit. Cette discordance correspond à peu près au manque à gagner en V_{oc}. A notre échelle, il est impossible d'affiner plus cette analyse et d'identifier une cause à la disparition des 60 mV restants. La variation de V_{oc} est donc attribuée dans son ensemble aux disparités de travaux de sortie des PEDOTs. Cette causalité a d'ailleurs déjà été établie par d'autres auteurs [147].

Quelle qu'en soit la raison, l'expérience précédente montre que l'HTL Solar N est responsable d'une partie du déficit de V_{oc} observé en cellules tandems au paragraphe précédent. Sur les 350 mV manquant à la tension des tandems construites avec la CI ZnO / HTL Solar N, 250 mV peuvent être mis sur le compte de l'HTL. L'origine de la disparition des cents derniers millivolts reste une question ouverte à ce stade.

A première vue, la perte importante en V_{oc} occasionnée par le passage du PEDOT VPAI à l'HTL Solar semble problématique. Néanmoins, ces pertes sont enregistrées sur des cellules à base de PCDTBT. Or, ce polymère a une HOMO notablement basse (5.45 eV) et est donc particulièrement affecté par le rehaussement du travail de sortie de l'HTL. Il est donc légitime d'espérer que d'autres polymères seront moins sensibles au changement de PEDOT, et notamment le polymère à faible bande interdite qui nous servira en tandem. Cet aspect sera étudié au moment du choix de ce polymère FBI. Pour le moment, l'emploi de l'HTL Solar N en couche intermédiaire avec le ZnO est entériné.

6.1.3 Bilan de l'élaboration de la couche intermédiaire

Dans ce sous-chapitre, nous avons mis au point une couche intermédiaire fonctionnelle en nous fondant uniquement sur des critères pratiques. Le couple ZnO / HTL Solar N (d'épaisseurs 40 nm / 40 nm) est la seule option viable identifiée parmi celles dont nous disposions. Ce couple n'est pourtant pas idéal puisqu'il engendre une perte de V_{oc} de l'ordre de 350 mV dont seulement une partie est attribuable à l'emploi conjoint du PCDTBT et de

l'HTL Solar. Le sous-chapitre suivant vise à choisir un polymère à faible bande interdite. Sa compatibilité avec la CI sera examinée.

6.2 Choix et étude du polymère à faible bande interdite

6.2.1 Choix du polymère

Deux catégories de critères ont dirigé notre choix de polymère à faible bande interdit. D'abord, des critères physiques : le polymère à FBI doit avoir un spectre d'absorption et un EQE offrant la meilleure compatibilité avec le PCDTBT et offrir en même temps d'excellentes performances. Il ne doit pas non plus nécessiter de recuit trop important puisqu'il a été vu que cela nuit au PCDTBT. Ensuite, un critère pratique : le polymère choisi doit être disponible en suffisamment grandes quantités, notre laboratoire ne disposant pas d'unité de synthèse.

A l'époque à laquelle le choix a dû être fait (première moitié de 2011), assez peu de polymères FBI existaient et étaient commercialement disponibles. Les deux meilleurs candidats étaient : le PCPDTBT et un autre polymère, appelé « polymère 2 » (P2) pour des raisons de confidentialité. Le P3HT a également été examiné en alternative au PCDTBT. La figure 6.4 compare les spectres d'absorption normalisés de ces polymères à celui du PCDTBT.

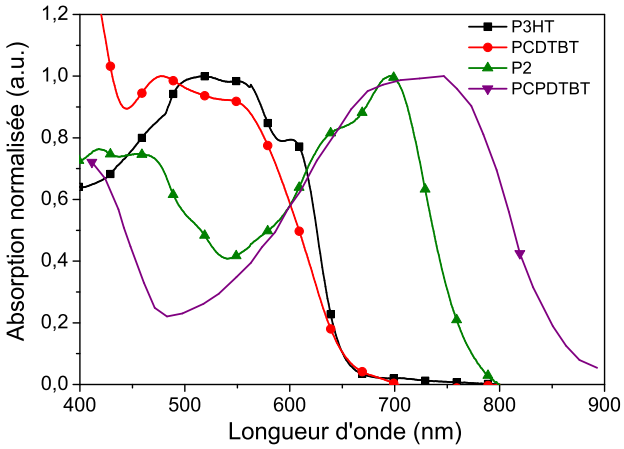


FIGURE 6.4 – Spectres d'absorption normalisés du PCDTBT, du P3HT, du PCPDTBT et du Polymère 2.

Le P3HT n'est pas intéressant car son absorption est très proche de celle du PCDTBT et ses rendements sont moins bons. Le polymère le plus spectralement intéressant est le PCPDTBT. Les premiers travaux sur ce polymère [157, 158] (d'où le spectre est tiré) rapportent une efficacité de 5.5 %. Des articles complémentaires de modélisation annoncent qu'il a le potentiel d'atteindre de 6% à 7 % de rendement [126, 9, 173], mais il n'est pas clair que ces valeurs aient été atteintes expérimentalement. De son côté, le polymère 2 est plus récent et son spectre est également intéressant. Surtout, dès sa première année de publication il a exhibé des rendements de l'ordre de 6.5 % (V_{oc}= 700 mV, J_{sc} = 14.7 mA.cm^{-2}et FF = 64 %). De plus, sa mise en œuvre ne semble pas exiger de recuit. C'es ce

polymère 2 qui a donc été choisi comme compagnon au PCDTBT pour les cellules tandems.

Ces deux dernières années ont vu émerger une pléthore de polymères FBI. En regard, le choix du couple PCDTBT/P2 n'est plus aussi pertinent aujourd'hui qu'il l'était au début de la thèse.

6.2.2 Étude succincte du polymère 2

Les cellules ayant pour couche active le polymère 2 adjoint au $PC_{71}BM$ (ratio 1 : 1.5) ont été préalablement optimisées par des travaux indépendants au Laboratoire pour les technologies des Modules Photovoltaïques (LMPV) du CEA. Le procédé mis au point permettait d'atteindre un rendement moyen de 5.4 % avec des cellules à l'architecture suivante (tableau 6.2) :

Aluminium
Calcium
Polymère 2 : $PC_{71}BM$
PEDOT VPAI
ITO
Verre

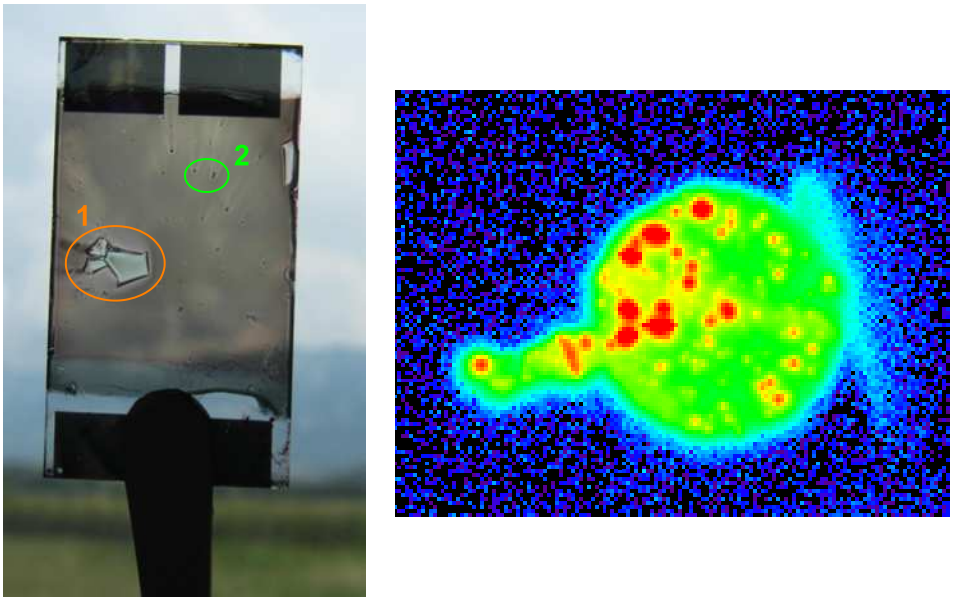
Tableau 6.2 – Architecture des cellules simples de polymère 2. Le calcium sera ultérieurement remplacé par du TiO_x.

Le manque à gagner par rapport aux 6.5 % du record publié du polymère 2 se situe au niveau du courant, plus faible chez nous d'environ 1.5 $mA.cm^{-2}$. Par ailleurs, la couche active est délicate à mettre en œuvre. Atteindre de bonnes performances exige de filtrer la solution (filtre PTFE 0.2 μm), d'y adjoindre du diiodo-octane (DIO) en additif (à hauteur de 3 %), et de procéder à une centrifugation sur tournette lente, longue et en atmosphère saturée en vapeur de solvant (ASVS).

Deux modifications sont apportées au procédé du LMPV pour l'adapter aux cellules tandems. D'abord, le calcium est abandonné au profit du TiO_x parce qu'il est connu que les électrodes au calcium se dégradent rapidement [64]. De plus, le TiO_x procure un meilleur effet miroir à la cathode et il est espéré que cet effet sera bénéfique au courant dans les tandems. Ensuite, le procédé ASVS est impraticable en tandem : l'atmosphère saturée en solvant et la centrifugation apathique favorisent les attaques de solvant sur les couches inférieures. Les délaminages résultants rendent inopérantes jusqu'à 80 % des tandems d'une série. La figure 6.5 témoigne des conséquences d'une exposition prolongée au solvant lorsqu'un seul petit défaut est présent dans la couche intermédiaire, robuste par ailleurs (défaut 1). Un deuxième type de défauts, plus petits et non fatals, produit des inhomogénéités spatiales néfastes pour le fonctionnement de la cellule que l'on peut observer par électroluminescence. Le procédé d'ASVS sera donc écarté pour les tandems.

Remplacement du calcium par le TiO_x

Deux séries de cellules à base de polymère 2 sont réalisées selon l'architecture du tableau 6.2. Pour l'une d'entre elle, le calcium est remplacé par du TiO_x déposé selon le protocole



(a) Cellule tandem avec deux types de défauts.

(b) Cliché d'électroluminesence d'une cellule tandem

FIGURE 6.5 – Exemples de dé-laminage. Le défaut 1 provoque un court-circuit fatal tandis que le défaut 2 engendre des inhomogénéités dans le fonctionnement de la cellule, visibles par électroluminescence.

mis au point en première partie (10-15 nm, recuit 70°C à l'air pendant 10 minutes). Le tableau 6.3 donne les performances moyennes pour ces deux séries.

	V_{oc} mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	nb cellules
Calcium	718	11.3	63	5.2	5 cellules
Ec. type	7	0.8	2	0.4	-
TiO_x	708	11.5	65	5.3	4 cellules
Ec. type	5	0.6	3	0.5	-

Tableau 6.3 – Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de polymère 2 avec le TiO_x ou le calcium en couche N

L'utilisation du TiO_x induit une très légère perte de tension. Tous les autres paramètres sont statistiquement égaux par ailleurs. Il est donc équivalent en termes de performances d'inclure du calcium ou du TiO_x en couche N. Pour des raisons de praticité de mise en oeuvre, le TiO_x est privilégié pour former la couche N des cellules à base de polymère 2.

Mesure d'indices optiques

Les indices optiques de la couche active de P2 : $PC_{71}BM$ ont été caractérisés par ellispométrie par le groupe de Jean-Jacques Simon de l'IM2NP. Les échantillons fournis à ce groupe ont été confectionnés sur silicium en suivant le protocole employé pour les tandems : filtrage, ajout de DIO et centrifugation sous atmosphère normale. La figure 6.6 compare les spectres d'absorption simulé et expérimental d'un film de 100 nm de couche active de polymère 2 sur verre.

Les indices simulés reproduisent convenablement le comportement du polymère 2 sur la partie 620 - 800 nm du spectre. L'autre moitié du spectre simulé est de qualité piètre : le deuxième pic d'absorption (à 465 nm sur le spectre expérimental) est surestimé de 0.03 densité optique (environ 12 % de la valeur du pic) et décalé de 30 nm vers le rouge. Inversement, entre 350 nm et 450 nm, la simulation sous-estime l'absorption jusqu'à 30 % de sa valeur expérimentale. Les indices sont donc très bons pour la partie importante du spectre, c'est-à-dire les grandes longueurs d'onde, mais ont une qualité médiocre sur la partie "bleue". Pour une raison qui nous échappe, les indices des polymères FBI sont plus difficiles à caractériser. Nos tentatives personnelles de mesure donnaient un résultat encore moins satisfaisant que le jeu (n,k) fourni par le groupe de Jean-Jacques Simon.

Influence de l'épaisseur et de l'atmosphère non saturée

L'influence de la variation d'épaisseur sur les performances de cellules simples de P2 : $PC_{71}BM$ est étudiée de façon similaire au PCDTBT. L'étude, dont les principaux résultats sont donnés en figure 6.7 et 6.8, aborde également la comparaison des performances avec et sans le procédé d'ASVS.

La V_{oc} reste constante quelle que soit l'épaisseur, oscillant autour de 710 mV. Cette étude permet de tirer plusieurs conclusions. Tout d'abord, le polymère 2 a un optimum de rendement autour de 80 nm d'épaisseur, comme le PCDTBT. Le deuxième optimum à forte épaisseur n'a pas été observé, mais notre étude s'est trop peu intéressée à cette question

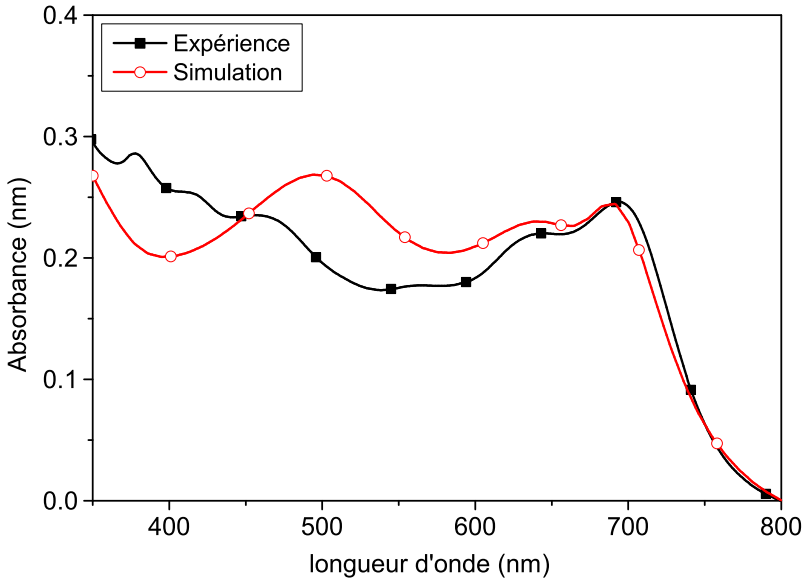


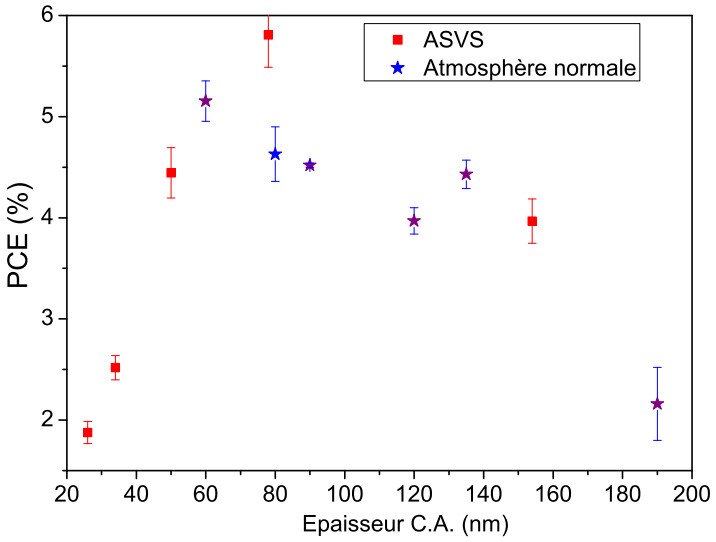
FIGURE 6.6 – Spectres d'absorption expérimental et simulé d'une couche de polymère 2 sur verre

pour pouvoir conclure sur son existence. Deuxièmement, le procédé ASVS mène à des rendements plus élevés que le procédé en atmosphère normale (les deux procédés sont comparés sur le point à 80 nm d'épaisseur). Cet écart de rendements ne vient pas d'une différence de courant, mais plutôt du facteur de forme, et notamment de la résistance à V_{oc} (figure 6.8). Enfin, la comparaison des courants avec les simulations montre que l'EQI des cellules oscille entre 80 % et 90 %.

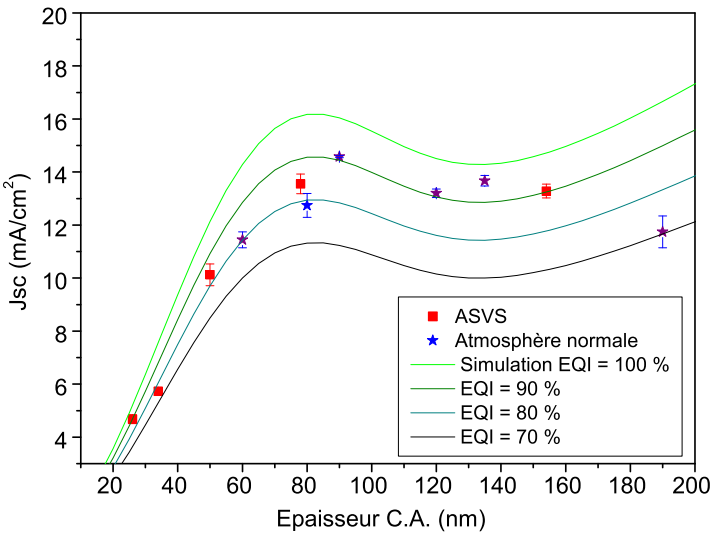
Des mesures d'EQE et d'EQI ont été réalisées expérimentalement (figure 6.9). Encore une fois, il existe un écart important entre les courants recalculés à partir de l'EQE et leurs valeurs mesurées directement sous AM 1.5 (celles-ci sont supérieures de 1.5 à 2.0 $mA.cm^{-2}$) . Les EQI établies par simulation sont donc certainement plus proches de la réalité que ces valeurs expérimentales. Toutefois, il est intéressant de remarquer que l'EQE et l'EQI sont principalement affectée par l'épaisseur pour la partie 600-800 nm du spectre lumineux. Le polymère 2 sera donc d'autant plus sensible à l'épaisseur en tandem, puisque cette partie du spectre est celle qui ne devrait pas être affectée par le PCDTBT.

PEDOT VPAI contre HTL Solar N

Le sous-chapitre 6.1.2 précédent a montré que l'HTL Solar N non recuit peut être inadapté à un polymère comparativement au PEDOT VPAI. La HOMO du polymère 2 se situe à 5.1 eV, exactement égale au niveau de Fermi de la majorité des PEDOTs, et 0.4 eV supérieure à celle du PCDTBT. Il est donc probable que le polymère 2 sera moins sensible que le PCDTBT au passage du VPAI à l'HTL. L'expérience de vérification suivante confirme cette hypothèse et suggère même que l'HTL Solar N est légèrement meilleur que le VPAI.

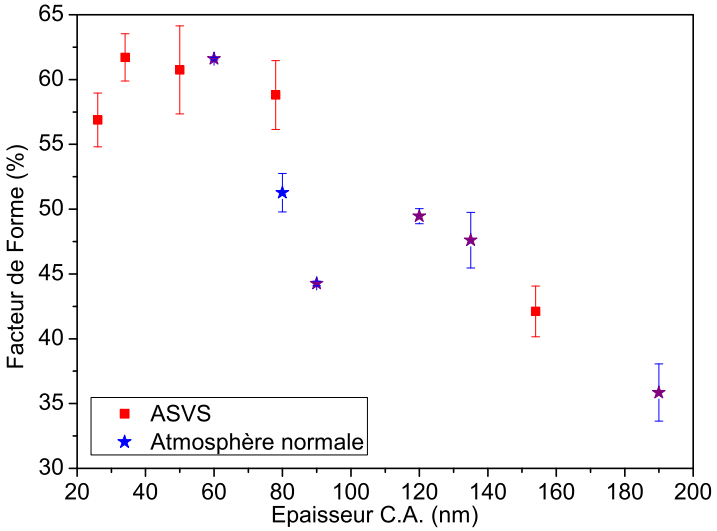


(a) Rendements

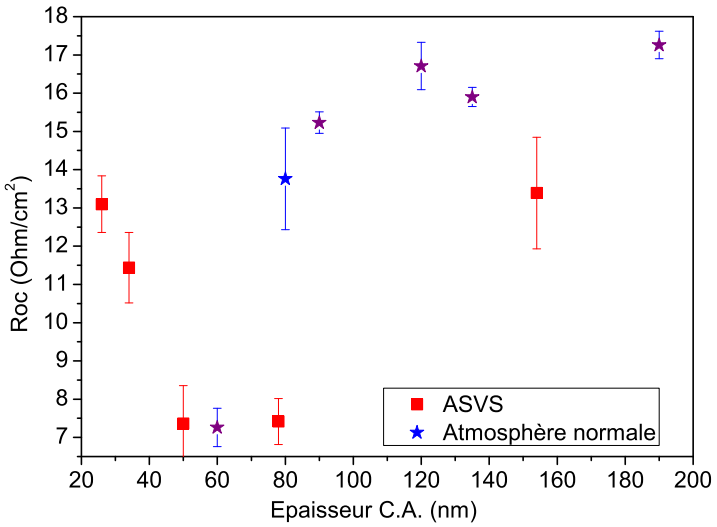


(b) Courant de court-circuit, expérience et simulations

FIGURE 6.7 – Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des cellules. Les points violets correspondent aux séries ayant moins de 4 cellules.

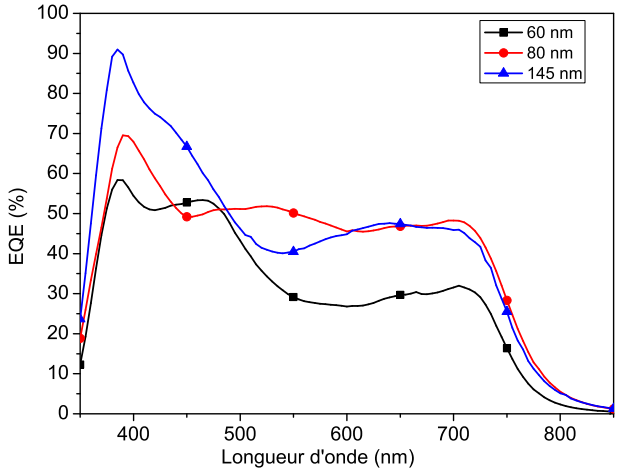


(a) Facteur de Forme

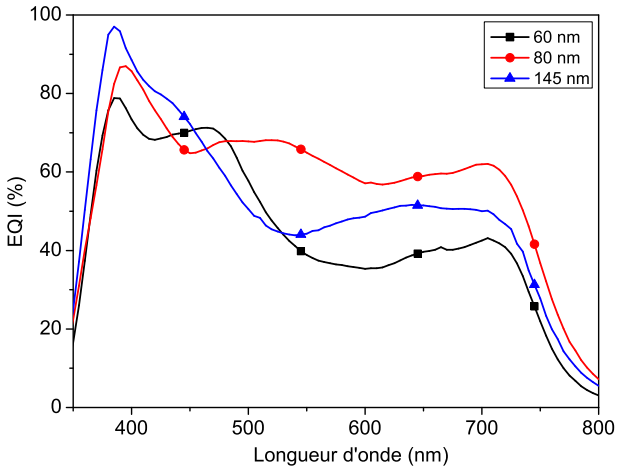


(b) Résistance Série à V_{oc}

FIGURE 6.8 – Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des cellules. Les points violets correspondent aux séries ayant moins de 4 cellules.



(a) EQE de cellules de P2



(b) EQI de cellules de P2

FIGURE 6.9 – Spectres d'EQE et d'EQI de cellules avec différentes épaisseurs.

Le tableau 6.4 montre les performances de deux séries de cellules dont l'architecture est : ITO / PEDOT ou HTL (40 nm) / CA de polymère 2 (80 nm) / TiO_x (10 nm) / Al.

PEDOT	V_{oc} mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	nb cellules
PEDOT VPAI 4083	702	12.4	47	4.1	6 cellules
Stand. dev	20	0.2	3	0.35	-
HTL Solar N	698	13.2	51	4.7	4 cellules
Stand. dev	17	0.4	3	0.4	-

Tableau 6.4 – Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de P2 avec le PEDOT VPAI ou l'HTL Solar N en couche P.

Contrairement au PCDTBT, l'emploi de l'HTL Solar N avec le polymère 2 ne résulte pas en une perte de tension. Cela renforce la présomption de culpabilité des travaux de sortie dans cette affaire. L'HTL Solar N permet en plus d'extraire un bien meilleur courant de court-circuit des cellules, avec un meilleur facteur de forme. L'emploi conjoint d'HTL Solar N et de P2 dans les tandems est donc un choix très pertinent.

6.3 Premières cellules tandems

Tous les matériaux devant composer notre cellule tandem ont maintenant été sélectionnés. Vérifions que la cellule tandem résultante est bien fonctionnelle. Une série de cellules tandems est réalisée avec l'architecture donnée en 6.5. Les performances moyennes sont résumées dans le tableau 6.6 et les courbes J(V) représentatives apparaissent dans la figure 6.10.

Al
TiO_x (10 nm)
CA P2 (90 nm)
HTL Solar N (40 nm)
ZnO (40 nm)
CA PCDTBT (75 nm)
PEDOT VPAI (40 nm)
ITO (120 nm)
Verre

Tableau 6.5 – Architecture de la première cellule tandem réalisée.

Pour vérifier le bon fonctionnement des sous-cellules, des cellules simples représentatives sont réalisées en parallèle dans les mêmes conditions (mêmes épaisseurs) que les tandems. La cellule simple de PCDTBT est : ITO / PEDOT VPAI / CA de PCDTBT / TiO_x / Al. Ici, le ZnO est remplacé par du TiO_x car le ZnO est instable en contact avec l'aluminium (voir la partie consacrée au vieillissement). De leur coté, les cellules simples de polymère 2 correspondent exactement à la sous-cellule en tandem : ITO / HTL Solar N / CA de P2 / TiO_x / Al. Exceptionnellement, une seule cellule de P2 s'est avérée fonctionnelle ce jour-là (problèmes expérimentaux pour les autres).

	V_{oc} mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	$R_{oc}\Omega.cm^{-2}$	$R_{sc}\Omega.cm^{-2}$
Cell. PCDTBT	909	11.2	60	6.0	13	890
Ec. Type	11	0.6	0.7	0.4	1	165
Cell. P2	687	13.2	46	4.2	12	173
Ec. Type	-	-	-	-	-	-
Cellules Tandems	1426	5.8	48	4.0	65	1110
Ec. Type	70	0.2	3	0.4	9	322

Tableau 6.6 – Tableau des caractéristiques moyennes de la première série de cellules tandems et de ses sous-cellules. Les nombres de cellule par moyenne sont respectivement de haut en bas 3, 1 et 5.

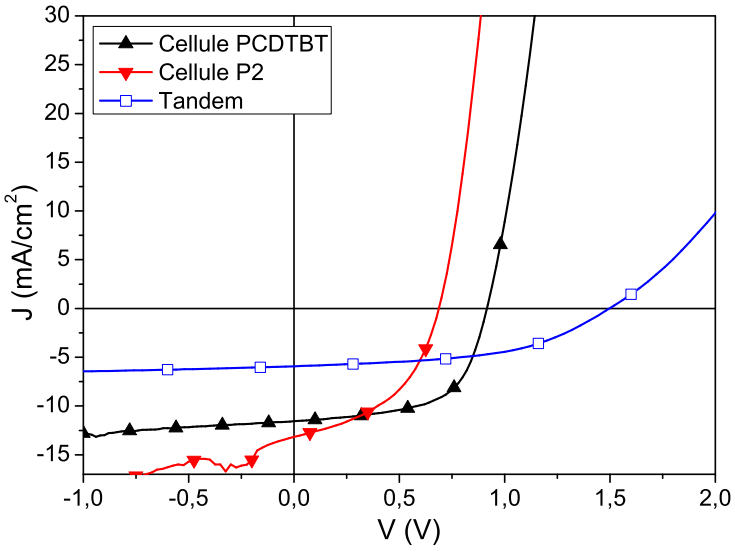


FIGURE 6.10 – Courbes J(V) de la première cellule tandem fonctionnelle réalisée, avec les sous-cellules correspondantes.

Ces premiers résultats sont prometteurs : les cellules tandems sont fonctionnelles et produisent des rendements décents. La meilleure tandem de cette série affichait 1500 mV de tension et un rendement de 4.4 %. Par rapport aux cellules simples, la V_{oc} des cellules tandems ne s'additionne pas complètement. Il manque 150 mV, soit un peu plus de 10 % de la valeur. Une petite partie (25-30 mV) de la diminution provient de l'ombrage de la sous-cellule supérieure, mais la disparition des 125 mV restants n'est pas expliquée. Cela dénote l'existence de pertes au sein de la couche intermédiaire lorsqu'elle est en situation de fonctionnement. Le facteur de forme des cellules tandems est légèrement supérieur à celui du polymère 2. Surtout, la résistance shunt de la cellule tandem est excellente, ce qui n'est pas le cas de la sous-cellule de P2 (seule rescapée d'une série défectueuse, elle n'est pas nécessairement représentative). Le faible FF du lot de tandem provient comme prévu de la résistance série, qui est cinq fois plus grande que celle des cellules de PCDTBT. Les perspectives d'amélioration du facteur de forme s'annoncent donc minces. La résistance série est liée à trois facteurs : la résistance interne des matériaux, leur épaisseur, et la résistance de contact entre les matériaux. Les deux premiers facteurs sont figés, puisque le premier nécessiterait de changer de matériaux, et le deuxième répondra prioritairement à d'autres contraintes (optimisation du champ optique). Seule la résistance de contact peut éventuellement être améliorée si son origine est identifiée. Enfin le J_{sc} de la série de tandem est bas, à 50 % environ des courants des cellules simples. L'optimisation des épaisseurs de chaque couche devrait permettre d'augmenter sa valeur, et donc d'accroître les rendements.

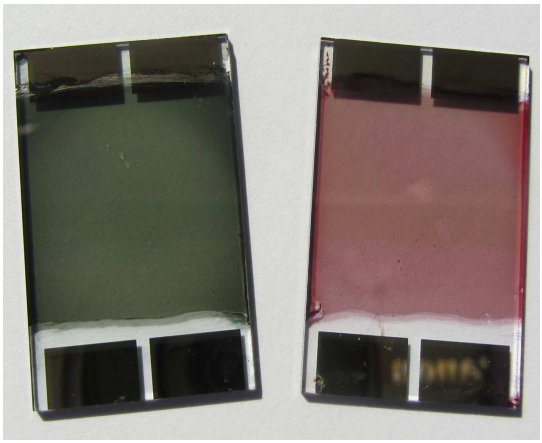


FIGURE 6.11 – Deux cellules simples avant évaporation de la cathode d'aluminium. A gauche, P2, à droite, PCDTBT.

6.4 Conclusion

Ce chapitre a sélectionné les matériaux de la couche intermédiaire et de la couche active complémentaire au PCDTBT qui constituent notre dispositif tandem. Le polymère FBI a été choisi selon deux critères : la complémentarité de son spectre d'absorption avec celui de PCDTBT et le niveau de ses rendements en cellules. La couche intermédiaire, elle, a été mise au point à partir de considérations pratiques. Les différences de performance de l'HTL Solar N selon qu'il est employé avec le PCDTBT ou le polymère 2 en cellule simple

montre à quel point la conception de la couche intermédiaire doit être coordonnée avec le choix des polymères. De même, la mise en œuvre du polymère de la sous-cellule supérieure doit être adaptée aux contraintes imposées par les couches sous-jacentes.

Une première série de cellules tandems fonctionnelles a été réalisée. Ses rendements devraient s'améliorer grâce à une optimisation des épaisseurs. Toutefois, elle a révélé deux petits défauts de la couche intermédiaire : une addition imparfaite des tensions et une résistance série trop grande. Par ailleurs, les propriétés de la couche intermédiaire n'ont pas du tout été caractérisées. Le prochain chapitre va donc procéder à l'étude du fonctionnement de la couche intermédiaire dans le but de l'améliorer.

Chapitre 7

Étude de la couche intermédiaire

Le chapitre précédent a exposé la mise au point une couche intermédiaire fonctionnelle constituée de ZnO et d'HTL Solar N. Ici, la qualification « fonctionnelle » signifie que la CI permet une connexion série des deux sous-cellules. Cette connexion est démontrée par la V_{oc} nettement supérieure à celle d'une cellule simple. Toutefois, cette CI n'est pas parfaite, puisqu'elle n'additionne pas exactement les V_{oc} des cellules simples (il manque entre 100V et 150 mV). Par ailleurs, au cours de l'élaboration de cette CI, il est apparu que des couches intermédiaires similaires à celle-ci (TiO_x / HTL Solar, ou TiO_x / PEDOT VPAI) ne fonctionnaient pas convenablement et provoquaient des formes en S dans les courbes J(V) des tandems. Ce chapitre cherche à découvrir pourquoi certaines couches intermédiaires fonctionnent mieux que d'autres.

7.1 Fonctionnement de la couche intermédiaire

7.1.1 Introduction

L'étude bibliographique du chapitre 5 a mis en évidence que la couche intermédiaire des tandems doit répondre à certains critères (sans mentionner la robustesse mécanique) :

– offrir une bonne conductivité,
– être la plus transparente possible,
– extraire efficacement les charges de chaque sous-cellule,
– permettre un contact ohmique entre les deux sous-cellules.

Ces critères sont souvent cités tels quels dans les articles scientifiques [143, 30, 168, 174, 150, 147, 153]. Il est remarquable que les trois premiers critères ne concernent en fait que les matériaux constituant la CI, tandis que le dernier critère, lui, concerne la CI dans son ensemble. Les premiers critères, appréciables sur les matériaux pris de façon indépendante, permettent de prédire la qualité de la CI (la CI sera d'autant plus transparente que les matériaux qui la composent le sont) et non son succès en tant que couche intermédiaire. En fait, l'essence d'une couche intermédiaire se réduit uniquement à la vérification du dernier critère : l'existence du contact ohmique, qui se traduit entre autres par une additivité complète des tensions. Dès lors, déterminer pourquoi certaines couches intermédiaires fonc-

tionnent et d'autres non revient à identifier les propriétés des matériaux les composant qui permettent de présager de l'apparition d'un contact ohmique.

Ces considérations sont confirmées par la comparaison du TiO_x et du ZnO à l'égard des premiers critères cités. Ces matériaux ont tous deux des travaux de sortie égaux à 4.3 eV (mésurés par sonde de Kelvin et par KPFM calibrés, ainsi que par photo-spectroscopie ultra-violette, UPS). Il a été vu que le TiO_x est légèrement plus transparent que le ZnO (chapitre 3.5). En cellules, les deux oxydes ont des résultats comparables, la R_s du ZnO étant légèrement supérieure à celle du TiO_x (les matériaux sont déposés à leurs épaisseurs habituelles). Il aurait été souhaitable de caractériser proprement les conductivités de ces matériaux ainsi que la mobilité des charges en leur sein. Cela n'a malheureusement pas été possible à cause de difficultés pratiques. Toujours est-il, le TiO_x surclasse le ZnO pour tous les critères de couche intemédiaire... sauf celui du contact ohmique avec l'HTL Solar. Ces résultats établissent la nécessité d'explorer ce qui se cache derrière la notion de « contact ohmique » pour la couche intermédiaire.

7.1.2 Rôles de la couche intermédiaire

Reprenons le cas de la couche intermédiaire TiO_x / PEDOT VPAI, déjà présenté au chapitre précédent (6.1). Les cellules tandems contenant cette CI possèdent une forme en S dans leur courbe J(V). Or, il est connu qu'une forme en S est le signe d'une accumulation localisée de charges [175, 176, 177, 178]. Cette accumulation se produit généralement à une interface et peut être provoquée par une barrière énergétique d'injection ou d'extraction des porteurs, ou par un déséquilibre des mobilités des charges dans un des matériaux.

Dans notre cas, le PEDOT VPAI et le TiO_x extraient tous deux correctement les charges puisqu'ils fonctionnent bien en cellule simple. L'accumulation survient donc à leur interface commune. Si une fine couche d'argent (5 nm) est évaporée entre le TiO_x et le PEDOT, la forme en S disparait. Ceci est illustré par la figure 7.1. L'accumulation de charges n'a donc plus lieu quand l'argent est présent. Cela prouve d'abord que cette accumulation se situait bien à l'interface oxyde / PEDOT. A cet endroit, les deux types de porteurs sont présents (électrons en provenance du ZnO, trous du PEDOT), la disparition de l'accumulation suggère que l'argent aide les charges à se recombiner. Cette aide peut s'effectuer de deux façons : soit l'argent fournit des centres de recombinaison pour les charges, soit l'argent permet aux charges de se rendre sur le lieu des recombinaisons (qui peut se trouver dans une des deux autres couches). Quoi qu'il en soit, cette expérience remet en évidence les observations des premiers articles historiques sur les tandems. L'ajout d'un métal entre les sous-cellules établit un contact ohmique et, ici, « contact ohmique » signifie recombinaison efficace des charges de signes opposés au sein de la CI.

Toutefois, le rôle de la CI ne se cantonne pas simplement à permettre une bonne recombinaison des charges. Sa capacité à récupérer sélectivement les charges de chaque couche active est aussi importante. Ainsi, si la CI n'est constituée que d'un seul matériau, la tandem défaille.

Par exemple, s'il n'y a que du ZnO entre les deux couches actives, la sous-cellule de PCDTBT fonctionnera normalement. Au contraire, l'autre sous-cellule sera prise entre deux matériaux équivalents (le ZnO et le TiO_x). Son V_{bi} sera alors nul et elle ne délivrera aucune tension. Son rôle se limitera simplement à transférer les électrons issus de la pre-

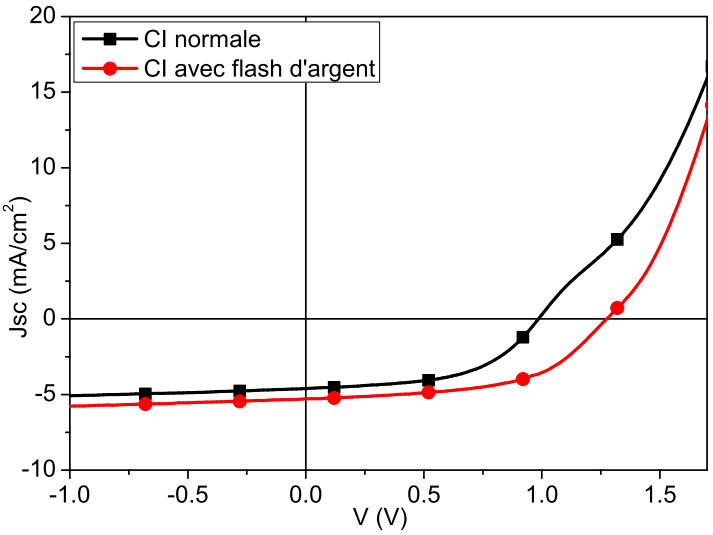


FIGURE 7.1 – Courbes J(V) de cellules tandems dont la CI se compose de TiO_x / PEDOT VPAI avec ou non une couche intercalaire d'argent.

mière sous-cellule vers la cathode d'aluminium. Dans le cas où la CI ne serait constituée que d'HTL, le même raisonnement tient, en inversant le rôle des sous-cellules.

Ces considérations sont vérifiées expérimentalement. Des cellules tandems aux CI partielles, ZnO ou HTL seuls, sont comparées à une cellule tandem normale (ZnO/HTL) et aux sous-cellules simples. L'architecture de ces dispositifs est rappelée dans le tableau 7.1, les courbes J(V) représentatives des cellules obtenues sont exposées figure 7.2 et les moyennes pour chaque lot (entre 4 et 6 cellules par lot) sont données dans le tableau 7.2.

Al
TiO_x (10 nm)
CA P2 (125 nm)
CI (40+40 nm) : ZnO ou HTL ou ZnO/HTL
CA PCDTBT (150 nm)
PEDOT VPAI (40 nm)
ITO
Verre

Tableau 7.1 – Architecture des cellules tandems aux CI partielles et complètes.

Les épaisseurs des couches actives de ces cellules ont été choisies pour que la sous-cellule limitante soit connue (P2), et que le courant soit principalement déterminé par le trajet aller de la lumière (la lumière réfléchie par l'électrode finale a une intensité comparativement très faible). Si la cellule simple de polymère 2 est exposée à une lumière AM 1.5 filtrée par une couche active de PCDTBT de 150 nm d'épaisseur, elle fournit un courant de 5.0 $mA.cm^{-2}$ (et une V_{oc} de 680 mV). Il est donc raisonnable de considérer que le courant généré au sein des tandems par la sous-cellule de polymère 2 est proche de cette valeur.

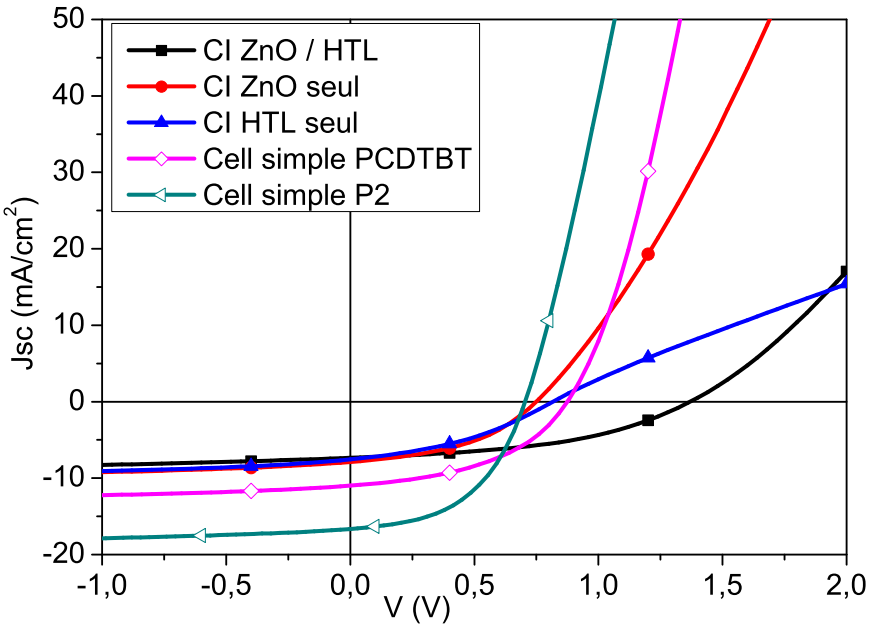


FIGURE 7.2 – Courbes J(V) de cellules tandems dont les CI sont partielles comparées à une tandem normale et aux cellules de référence.

	V_{oc} mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Tandem CI ZnO/HTL	**1355**	**7.3**	**44**	4.4
Stand. dev	15	0.1	0.7	0.2
Tandem CI ZnO seul	**750**	**7.7**	**42**	**2.4**
Stand. dev	2	0.1	1.6	0.1
Tandem CI HTL seul	**812**	**7.4**	**38**	**2.2**
Stand. dev	7	0.1	0.5	0.1
Simple PCDTBT	**870**	**11.2**	**46**	**4.5**
Stand. dev	4	0.2	0.1	0.1
Simple P2	**707**	**15.7**	**50**	**5.5**
Stand. dev	3	0.8	2	0.3

Tableau 7.2 – Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de l'expérience aux CI partielles

La tandem avec la CI normale fonctionne comme attendu : la tension est proche de la somme des V_{oc} des sous-cellules (il manque 200 mV). Son courant est plus élevé que ne le laisse penser le test de la cellule simple sous lumière filtrée, suggérant que ce n'est pas la sous-cellule limitante qui impose son J_{sc}.

Les tandems aux CI mono-matériau, elles, sont des cellules fonctionnelles. Leurs V_{oc} sont proches de celles des cellules simples, c'est-à-dire de l'addition des V_{oc} d'une cellule fonctionnelle et d'une cellule court-circuitée, conformément à la théorie détaillée précédemment. Ainsi, les couches intermédiaires uniques créent un contact électrique ohmique entre une sous-cellule utile et une sous-cellule court-circuitée. Néanmoins, les écarts de tension sont étonnants : la V_{oc} de la tandem avec HTL seul est plus élevé que la V_{oc} de la cellule simple de P2 ; alors que la V_{oc} de la tandem avec ZnO seul est plus basse que celle de sa cellule simple correspondante (PCDTBT). Cela peut s'expliquer par les positions respectives des sous-cellules fonctionnelles, mais il faudrait faire des expériences complémentaires pour le prouver.

Par ailleurs, les J_{sc} des tandems avec les CI mono-matériau sont remarquablement proches de celui de la tandem complète, alors qu'on pourrait s'attendre à ce qu'il soit égal à celui de la sous-cellule fonctionnelle. C'est peut-être une coïncidence : le point de fonctionnement maximum de la cellule simple de PCDTBT est à 560 mV de tension et 7.7 $mA.cm^{-2}$, ce qui correspond parfaitement au courant de la tandem avec ZnO seul. Toutefois ce raisonnement ne tient pas pour le P2. Pour comprendre dans le détail le fonctionnement des cellules tandems mono-matériau, des expériences complémentaires seraient nécessaires. Elles n'ont pas été réalisées car l'objectif du test des couches intermédiaires mono-matériau est déjà atteint.

Cette expérience met en évidence le deuxième rôle de la couche intermédiaire : permettre le bon fonctionnement de chaque sous-cellule en en extrayant sélectivement les charges. Dans les tandems avec les CI mono-matériau, les charges sont bien extraites de l'une des sous-cellules mais pas de la deuxième, qui sert simplement de transit. Ces résultats démontrent expérimentalement les conclusions tirées de l'analyse bibliographique initiale.

En conclusion, la couche intermédiaire doit jouer deux rôles. Tout d'abord, extraire sélectivement les charges de chacune des sous-cellules pour permettre une bonne addition des tensions. Puis, elle doit permettre la recombinaison de ces charges. Extérieurement, cela correspond à un contact ohmique entre les deux sous-cellules qui se traduit par une addition des V_{oc}.

7.2 Vérification expérimentale du contact ohmique

Maintenant que le fonctionnement de la couche intermédiaire est clarifié, étudions de quelle façon vérifier expérimentalement si deux matériaux forment une couche intermédiaire efficace. Pour cela, intéressons nous à deux CI, l'une composée de ZnO/HTL (fonctionnelle), l'autre de TiO_x/HTL (non fonctionnelle). Il a été rappelé au début du chapitre que les deux oxydes métalliques ont des propriétés physiques très proches (travaux de sortie, transparence, conductivité).

Une façon de tester le contact ohmique dans une couche intermédiaire sans fabriquer de tandem est de l'inclure soit dans une cellule simple, soit en sandwich entre deux électrodes.

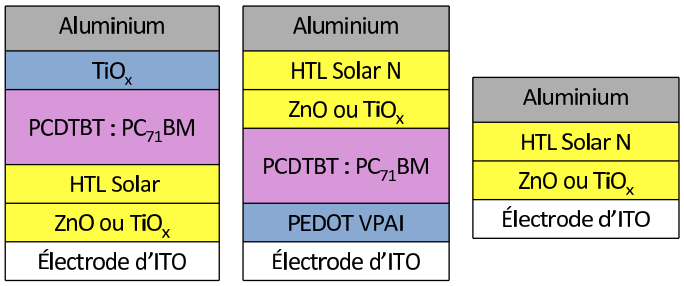


FIGURE 7.3 – Architecture des dispositifs incorporant les CI : en-dessous de la cellule simple (gauche), au-dessus de la cellule (centre) et en sandwich entre deux électrodes.

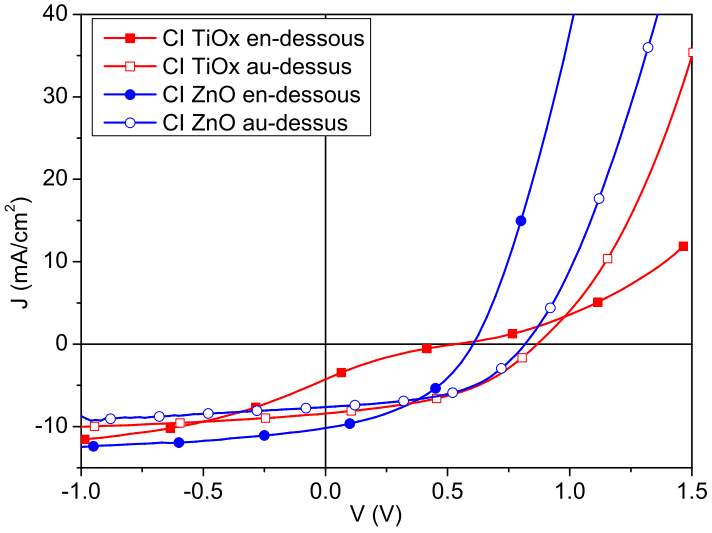


FIGURE 7.4 – Courbes J(V) de cellules simples incorporant les CI.

Plusieurs articles [34, 150, 30] emploient l'une ou l'autre de ces méthodes. Dans notre cas, trois types de cellules sont réalisés pour chaque oxyde, dont les architectures sont exposées figure 7.3. Les CI sont incorporées en-dessous ou au-dessus de cellules simples de PCDTBT, ou elles sont simplement prises en sandwich entre deux électrodes.

Les dispositifs apposant simplement des électrodes aux CI donnent des courbes J(V) droites (non montrées), correspondant à des résistances séries très proches, de l'ordre de 2 $\Omega.cm^{-2}$ pour les deux oxydes. Cela suggère que le contact au sein de ces deux CI est ohmique. Les courbes J(V) représentatives des autres dispositifs sont données figure 7.4.

Quand la CI de TiO_x est en-dessous de la sous-cellule, la courbe J(V) résultante présente une forme en S marquée. Mais cette même CI incorporée au-dessus de la sous-cellule fonctionne très bien. Cette discordance témoigne d'abord qu'il est impératif d'essayer les deux configurations pour tester convenablement le fonctionnement d'une CI. Dans la bibliographie, les auteurs n'essayent généralement qu'une seule des deux positions. Leurs conclusions

peuvent donc être erronées. Par ailleurs, la comparaison entre les deux positions montre que la CI de TiO_x extrait bien les électrons (la position CI en-haut fonctionne) et permet leur recombinaison. Par contre, lorqu'elle extrait les trous générés par la CA, elle en provoque l'accumulation, probablement à l'interface HTL / TiO_x (puisqu'on sait que l'HTL extrait bien). Cette observation soulève plusieurs interrogations sur le mécanisme et le lieu de recombinaison des charges : au sein de quel matériau, ou à quelle interface, les trous venant de la CA et les électrons fournis par l'électrode se recombinent-ils ? L'accumulation de charge est-elle due à un type de charge (probablement les trous) qui ne parvient pas à rejoindre le lieu de cette recombinaison ? Ou bien est-ce que la recombinaison est empêchée pour une autre raison, à identifier ? En tout état de cause, le contact ohmique doit donc être considéré séparément pour les électrons et pour les trous.

L'analyse des cellules incorporant le ZnO est plus simple : la CI joue bien son rôle dans les deux positions. Cependant, comparativement aux 880 - 900 mV de tension d'une cellule normale, la V_{oc} de ces deux dispositifs est relativement faible : elle vaut 840 mV quand la CI est au-dessus, et 600 mV quand la CI est en-dessous. Pour ce deuxième cas, si l'on prend en compte les 250 mV perdus à cause de l'emploi conjugé d'HTL Solar N et de PCDTBT, on retombe sur la tension du premier cas. L'emploi de la CI ZnO/HTL provoque donc bien une perte en V_{oc}, estimée ici à une cinquantaine de millivolts. Une perte similaire (de l'ordre de 100-150 mV) avait été signalée dans les V_{oc} des tandems au paragraphe 6.3 du chapitre précédent. Dans le chapitre actuel au paragraphe 7.1.2, cette perte s'élevait à 200 mV. Par ailleurs, si l'incorporation de la CI se fait en-dessous d'une cellule simple de P2 (au lieu de PCDTBT), la V_{oc} résultante est égale à 560 mV (moyenne sur 4 cellules), ce qui correspond bien à une perte de de 150 mV par rapport aux cellules simples normales (700 mV de V_{oc}). Il existe donc une perte de V_{oc} liée intrinsèquement à la CI de ZnO/HTL, comprise entre 50 et 150 mV, et qui semble variable.

Une source possible de cette baisse de tension est la résistance série supplémentaire apportée par la CI. Cette hypothèse permettrait d'expliquer la variabilité des baisses observées. Cependant, les résistances séries mesurées sur les différents types de cellules ne permettent pas de conclure qu'elles sont responsables des pertes de tension observées. Par exemple, la R_s d'une cellule simple de PCDTBT avec TiO_x vaut en moyenne $3\Omega.cm^{-2}$ contre $9\Omega.cm^{-2}$ pour la série de cellules incorporant la CI ZnO/HTL au-dessus. Mais la R_s retombe à 5 $\Omega.cm^{-2}$ dans le cas où la CI de ZnO est en-dessous. Or dans ce cas également une chute de V_{oc} est à déplorer.

Les expériences présentées ici n'ont pas été faites pour tester ce paramètre particulier, donc il est possible que des biais expérimentaux perturbent l'analyse. Il est toutefois notable qu'il suffit de 10 $\Omega.cm^{-2}$ supplémentaires à la R_s et d'un courant de 10 $mA.cm^{-2}$ pour engendrer une perte de 100 mV. Or, une variation de 10 $\Omega.cm^{-2}$ est vraisemblable. La R_s peut donc impacter négativement la tension. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure avec certitude. Il est possible que d'autres sources de perte existent, mais elles n'ont pas été identifiées.

Ceci étant dit, une chute de tension de 150 mV correspond à moins de 10 % de la tension idéale de nos cellules tandems (900+700 = 1600 mV). Par rapport aux pertes de tension similaires observées dans les cellules tandems publiées, ce pourcentage est acceptable. Dans la suite, nous accepterons donc que notre CI ZnO/HTL provoque une baisse de tension comprise entre 50 mV et 150 mV.

Intégrer les couches intermédiaires dans des dispositifs simples permet donc d'étudier facilement leur comportement et de distinguer les processus relatifs aux électrons ou aux trous. Dans notre cas, cette expérience permet de tirer plusieurs conclusions. D'abord, notre CI ZnO/HTL provoque intrinsèquement une baisse de tension. Ensuite, la CI TiO_x/HTL fonctionne convenablement lorsqu'elle extrait les électrons de la couche active, mais pas lorsqu'elle en extrait les trous. Il en résulte qu'elle n'est pas adaptée à l'usage en cellule tandem.

7.3 Étude de l'interface oxyde - HTL

L'étude précédente a montré que la CI TiO_x/HTL provoque des formes en S parce qu'elle ne parvient pas à évacuer correctement les trous. Cependant, la CI ZnO/HTL en est capable, mais aucune différence de propriété physique entre ces deux CI n'a encore été relevée. Dans cet objectif, les couches intermédiaires sont donc étudiées par photo-spectroscopie à rayons X et ultraviolets (XPS et UPS). Pour cela, quatre échantillons sont confectionnés dans des conditions identiques à celle des CI normales :

– verre / ITO / HTL / ZnO (le ZnO est au-dessus)
– verre / ITO / HTL / TiO_x
– verre / ITO / ZnO / HTL
– verre / ITO / TiO_x / HTL

Les mesures d'XPS et d'UPS et leur interprétation ont été réalisées par le Professeur Stella Kennou de l'université de Patras (Grèce). Les mesures d'UPS sur les échantillons indiquent que les travaux de sortie du TiO_x et du ZnO sur l'HTL sont égaux, à 4.3 eV. Le travail de sortie de l'HTL sur le TiO_x est de 4.8 eV (valeur attendue normalement, telle que mesurée sur l'HTL isolé). Pour l'échantillon d'HTL sur le ZnO, la mesure de son travail de sortie par UPS est de 4.3 eV, alors que cette valeur est de 4.8 eV quand la mesure est faite par sonde de Kelvin. Cela signifie qu'en surface, l'HTL sur le ZnO a le même travail de sortie que lorsqu'il se trouve sur le TiO_x, mais qu'immédiatement en-dessous de la surface, ce travail de sortie rejoint celui du ZnO. L'HTL en contact avec le ZnO connait donc une modification de ses niveaux d'énergie. Ces mesures prouvent qu'extérieurement les quatre échantillons ont des travaux de sortie identiques, mais qu'il existe une différence importante à l'intérieur des matériaux. Les mesures XPS sondent ces intérieurs. Les courbes sont données figure 7.5.

Pour trois des quatre échantillons, les spectres XPS correspondent à la composition des matériaux supérieurs purs (TiO_x sur HTL, ZnO sur HTL et HTL sur TiO_x). Ceci indique que les matériaux sont effectivement purs et que leur interface avec le matériau complémentaire de la CI est nette. Cependant, dans le spectre de l'HTL déposé sur le ZnO, les pics caractéristiques du ZnO apparaissent. Cela signifie que soit des nanoparticules de ZnO sont présentes dans les 10 nm sous la surface de l'HTL, soit que du ZnO se retrouve d'une façon ou d'une autre mélangé avec l'HTL. Il est important de noter que ces pics sont ceux du ZnO (et pas d'autres espèces de Zn). Ce spectre nous permet donc d'observer le ZnO et l'HTL l'un en présence de l'autre.

Or, une attention portée aux énergies révèle que les pics de l'orbitale 2p du Zinc et de l'orbitale 2p du Soufre dans le PEDOT (qui compose l'HTL Solar) sont décalés par rapport

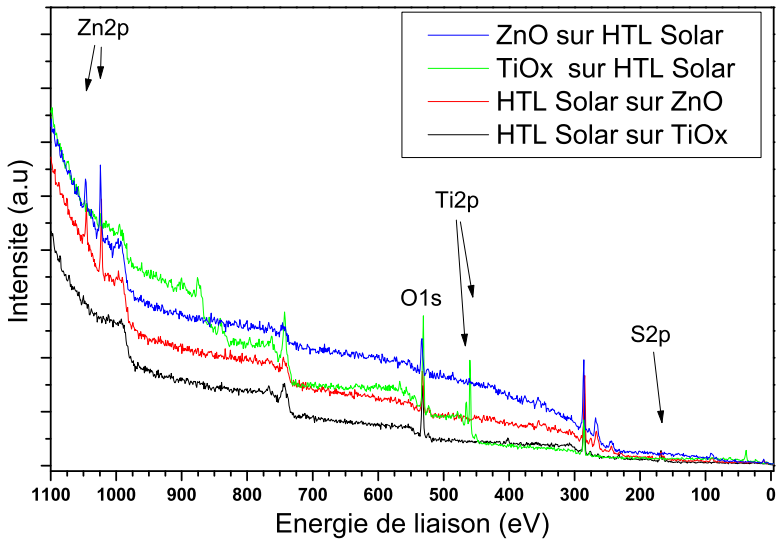
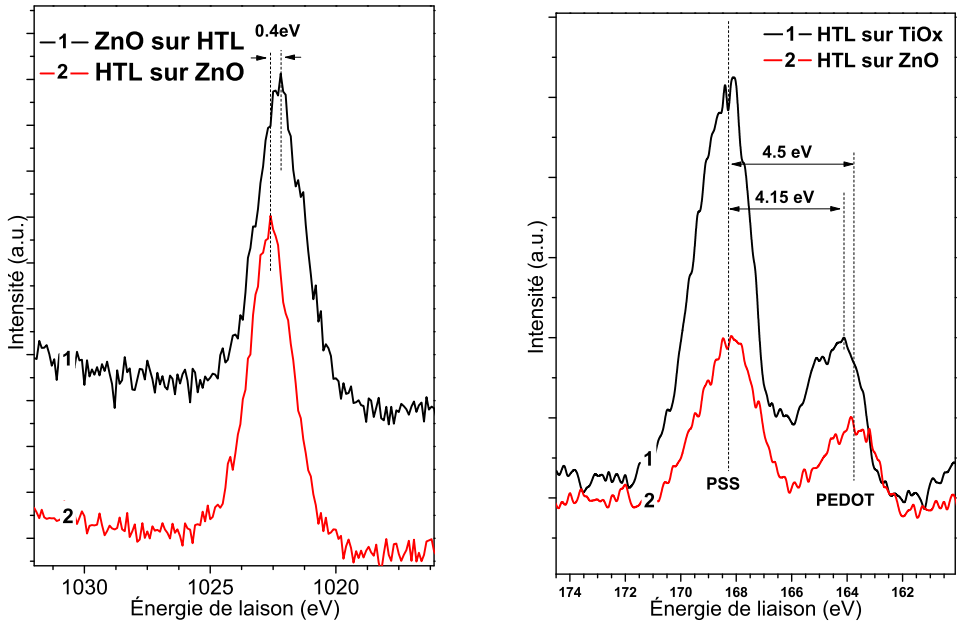


FIGURE 7.5 – Mesures XPS des quatre échantillons de CI.



(a) Pic du Zn (b) Pic du S

FIGURE 7.6 – Zooms sur les pics XPS des orbitales 2p du Zn et du S.

à leurs positions normales (évaluées à partir des autres échantillons). Ainsi que l'illustre la figure 7.6, le pic du Zn est décalé d'environ 0.4 eV vers les hautes énergies de liaison tandis que le pic du S est décalé d'environ 0.35 eV vers les énergies basses. Ces décalages concomitants indiquent l'existence d'une interaction électronique chimique entre les deux espèces.

Il a été impossible d'observer simultanément le TiO_x et l'HTL, alors que la couche de TiO_x sur l'HTL, de l'ordre de 10 nm d'épaisseur, laissait cet espoir. Dans l'état actuel de mes connaissances, ce résultat suggère tout de même qu'une interaction électronique de type chimique est nécessaire entre l'HTL et l'oxyde métallique pour que le binôme forme une couche intermédiaire fonctionnelle. La modification interne du travail de sortie de l'HTL va également dans ce sens.

7.4 Conclusion

Les qualités requises des matériaux pour former une couche intermédiaire performante sont connues de la communauté scientifique. Cependant, les critères et les mécanismes qui dirigent la formation d'un contact ohmique en son sein n'ont pas encore été clairement identifiés.

Ce chapitre a revu les deux rôles que doit jouer une couche intermédiaire au sein d'une tandem-série : extraire sélectivement les charges opposées de chaque sous-cellule et les recombiner. Puis une méthode simple d'étude du fonctionnement des CI a été mis au point. Cette méthode consiste à incorporer les CI au-dessus ou en-dessous de cellules simples. Elle permet de révéler les dysfonctionnements des CI et surtout quels porteurs sont incriminés.

Les expériences menées permettent de conclure que dans notre couche intermédiaire TiO_x/HTL, il semble que les trous extraits de la couche active par l'HTL ne parviennent pas à se rendre sur le lieu des recombinaisons. Il en résulte une accumulation de charges qui provoque la forme en S dans les courbes J(V). Or, le lieu des recombinaisons existe puisque l'accumulation n'a pas lieu quand les électrons sont les seuls porteurs à être extraits. Il est donc probable que la recombinaison se produise au sein du TiO_x. Par ailleurs, notre CI ZnO/HTL est responsable d'une chute de tension au sein des cellules de l'ordre de 100 mV.

Enfin, les deux couches intermédiaires ont été comparées par XPS et par UPS. Il ressort de ces analyses qu'une interaction électronique se produit entre le ZnO et l'HTL, interaction qui n'est pas observable dans le cas du TiO_x avec l'HTL. Cette interaction a pour conséquence une modification des niveaux d'énergie internes à l'HTL. Il est possible que cette interaction soit responsable de la différence de fonctionnement entre les CI TiO_x/HTL et ZnO/HTL. Pour s'en assurer, il faudrait réussir à observer TiO_x et HTL sur le même spectre XPS sans que les pics respectifs soient décalés.

Par ailleurs, il serait intéressant de pouvoir mesurer les densités des charges et les densités d'états de nos deux oxydes. Il avait été montré par Timmreck *et al.* [146] que dans les tandems faites à partir de molécules évaporées, la CI peut se passer de métal intercalaire à condition que les couches n et p (correspondant à nos oxydes métalliques et à l'HTL) soit suffisamment dopées (les auteurs ne précisent pas le sens de « suffisamment »). Il est donc possible que le critère manquant pour diriger le choix des matériaux d'une couche intermédiaire efficace soit lié à leur niveau de dopage, ou de façon équivalente, à la distribution

des niveaux d'énergie et à la quantité de charges disponibles.

Chapitre 8

Optimisation des cellules tandems

8.1 Introduction

Les chapitres précédents ont permis de mettre au point l'architecture des cellules tandems (table 8.1) :

Al
TiO_x
P2 : $PC_{71}BM$
HTL Solar N
ZnO
PCDTBT : $PC_{71}BM$
PEDOT VPAI
ITO
Verre

Tableau 8.1 – Architecture des cellules tandems, avec les épaisseurs des couches déjà déterminées.

Maintenant que la nature des matériaux est fixée, il reste à optimiser les épaisseurs de chaque couche. Pour cela, nous allons faire usage du programme de simulation optique mis au point précédemment.

8.1.1 Adaptation de la simulation au cas des tandems

Pour simuler le courant de court-circuit d'une cellule tandem, le programme prend en données d'entrée la nature des matériaux et leur ordre dans l'empilement ainsi que leurs épaisseurs, et les EQI choisies pour les polymères. Les mêmes indices de PEDOT générique servent pour les couches de VPAI et d'HTL. L'épaisseur de la couche d'aluminium est fixée à 50 nm dans la simulation (contre 200 nm dans la réalité) pour limiter le temps de calcul. A partir de ces données, le programme agit de la façon suivante. Pour un couple d'épaisseurs de couches actives, il calcule la répartition du champ optique dans l'empilement. Puis, il en déduit le nombre de photons absorbés dans chaque CA qu'il convertit en nombre

d'électrons photo-générés, puis en courant utile par le biais de l'EQI. La sortie du modèle se compose alors des valeurs des courants délivrés par chaque sous-cellule.

Par rapport aux différents cas de figure décrits au sous-chapitre 5.4.1, notre système se trouve dans la situation 1 ainsi que l'illustre la figure 8.1. Les courbes J(V) représentées correspondent aux cellules simples de PCDTBT et de P2 ainsi qu'à la cellule tandem résultante. Elles soulignent que dans ces trois cellules, les charges photo-générées sont correctement extraites pour une tension inférieure à +250 mV. Sur ce graphique, les deux sous-cellules sont mesurées sous un éclairage d'un soleil, tandis que dans la tandem, la première filtre la lumière reçue par l'autre. Ceci explique la faiblesse relative du courant de la tandem. En ce qui concerne la cellule de P2, il peut être surprenant que le résultat présenté ici soit différent de celui donné au chapitre 2 de cette partie, à la section 6.3. Dans cette section-là, la cellule de P2 représentée possédait une très mauvaise résistance shunt. Mais comme cette cellule appartenait à une série qui avait été globalement déficiente, il est raisonnable de considérer qu'elle constitue un cas non représentatif.

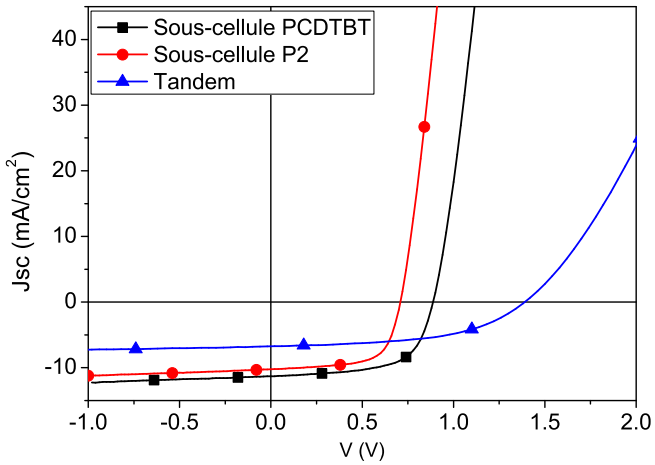


FIGURE 8.1 – Courbes J(V) expérimentales d'une cellule tandem telle qu'étudiée ici et de ses sous-cellules constitutives à base de PCDTBT et de P2.

Le nombre de charges photo-générées par une sous-cellule, calculé par le programme, peut donc être considéré comme le courant effectivement délivré par cette sous-cellule au sein de la tandem. Il est alors légitime dans notre cas d'identifier le courant global de la tandem à celui de la sous-cellule la plus faible. Le programme procède à cette identification : pour tout couple d'épaisseurs de CA, le courant de court-circuit de la cellule tandem est pris égal au minimum des courants simulés des deux sous-cellules.

8.2 Épaisseurs de la couche intermédiaire

Avant de faire varier les épaisseurs des couches actives, il importe de fixer celles de toutes les autres couches. Nous avons choisi de garder telles quelles les épaisseurs des deux couches extrêmes, le PEDOT en contact avec l'ITO (à 40 nm) et le TiO_x de la cathode (à 10 nm). Ces couches sont déjà suffisamment fines pour que leur impact négatif sur l'absorption soit limité et il est peu intéressant de les épaissir à cause des pertes que cela pourrait

occasionner.

Dans le cas de la couche intermédiaire cependant, le comportement à adopter est moins évident. D'abord, des changements d'épaisseur de la CI peuvent modifier la qualité de son fonctionnement électrique, aspect qui mérite d'être étudié. Ensuite, les dimensions de la CI peuvent être adaptées pour que les épaisseurs des couches actives soient optimales à la fois optiquement et électriquement. Par exemple, il peut être préférable d'avoir une couche intermédiaire un peu plus épaisse (et donc opaque) si cela permet de garder la taille de la couche de PCDTBT inférieure à 100 nm. Les simulations numériques répondent affirmativement à cette interrogation, malgré le fait que les indices optiques dont nous disposons pour le ZnO et l'HTL (les indices du PEDOT sont employés pour l'HTL) exagèrent l'absorption de ces couches (voir partie 1). La figure 8.2 montre le courant théorique d'une cellule tandem dont les couches actives ont des épaisseurs fixées à 80 nm chacune, en fonction des épaisseurs du ZnO et du PEDOT de sa couche intermédiaire. Pour ce couple d'épaisseurs de CA, il semble intéressant optiquement de choisir les dimensions de la couche intermédiaire à 110 nm pour le ZnO et 70 nm pour le PEDOT. Les gains en courant sont toutefois faibles : 0.4 mA.cm^{-2}, pour un total de 7.5 mA.cm^{-2}par rapport aux 40 nm/40 nm initiaux, et sans plus de perspective d'amélioration (puisque le système se retrouve complètement fixé).

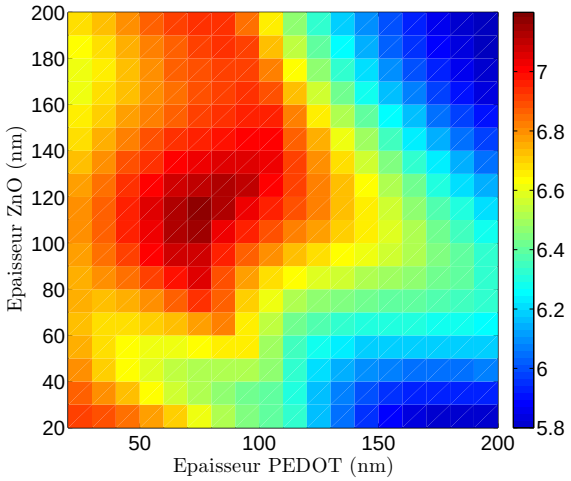
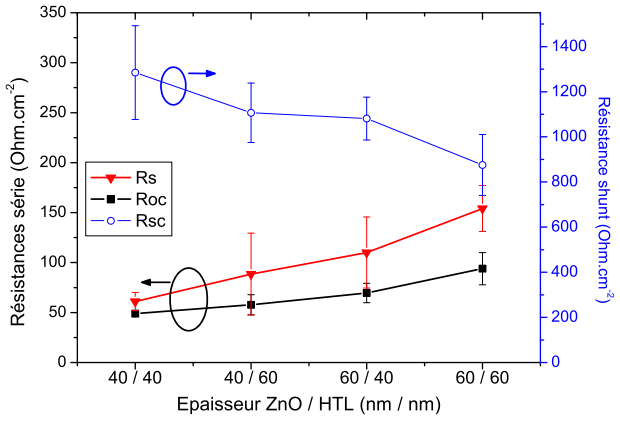


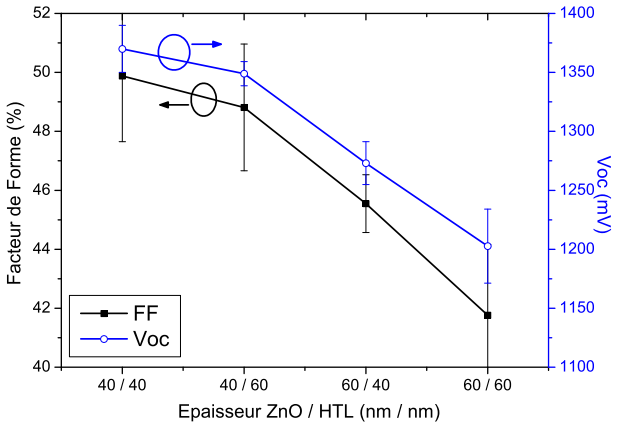
FIGURE 8.2 – Simulation du courant de court-circuit (mA.cm^{-2}) d'une tandem en fonction des épaisseurs de PEDOT et de ZnO de la CI.

A l'opposé, l'étude expérimentale suivante démontre qu'électriquement, il est nettement préférable de conserver l'épaisseur de la couche intermédiaire à son minimum. Dans cette expérience, le ZnO et l'HTL sont déposés avec deux épaisseurs différentes chacun, 40 nm ou 60 nm, donnant lieu à quatre couches intermédiaires de dimensions différentes (ZnO/HTL : 40 nm/40 nm, 40/60, 60/40 et 60/60). Une influence de ces variations sur les caractéristiques électriques des cellules est observée. Les performances moyennes des séries de tandem obtenues sont montrées sur le graphique 8.3. Les valeurs des courants de court-circuit et de PCE ne sont pas données car elles ne sont pas comparables (puisque les épaisseurs varient).

De façon générale, plus l'épaisseur est grande, plus les performances sont mauvaises. L'augmentation de l'épaisseur de ZnO a un impact plus fort que celle de l'HTL. Ces tendances



(a) Résistances shunt et séries



(b) Facteur de forme et tension de circuit ouvert

FIGURE 8.3 – Valeurs moyennes de différents paramètres en fonction des épaisseurs du couple ZnO / HTL formant la couche intermédiaire de tandems.

sont nettes sur tous les paramètres observés. Plus particulièrement, les résistances série (R_s) et série mesurée à V_{oc} (R_{oc}) augmentent avec l'épaisseur de la CI. Cela indique que les résistances internes à la CI sont importantes et non négligeables. Par ailleurs, la R_{sc}, résistance parallèle mesurée en court-circuit, perd jusqu'à 30 % de sa valeur en passant du couple d'épaisseur 40/40 au couple 60/60. Cette diminution suggère que les charges sont moins bien extraites des couches actives. De plus, la R_{sc}des couples 40/60 et 60/40 est identique (alors que la V_{oc}, elle, perd 100 mV). Ainsi seule l'épaisseur totale de la CI influe sur la R_{sc}, indépendamment de la nature des matériaux. Ces observations suggèrent que la dégradation de l'extraction des charges est provoquée par un affaiblissement du champ électrique interne de la cellule tandem. Les dégénérescences des différents types de résistance provoquent le déclin global du facteur de forme. Enfin, la V_{oc} chute également avec l'épaississement de la CI. Cela découle vraisemblablement de l'intensification des recombinaisons de porteurs occasionnée par la moins bonne extraction des charges.

En conclusion, les analyses électriques aboutissent au constat que la couche intermédiaire doit être la plus fine possible. Les gains potentiels évoqués par les simulations optiques sont trop maigres comparativement aux pertes électriques. Pour la suite, les épaisseurs de notre bi-couche sont donc fixées à 40 nm pour le ZnO et 40 nm pour l'HTL. Il est impossible de rendre le ZnO plus fin (à cause de la taille des nanoparticules), et amincir l'HTL résulte en des courts-circuits (le ZnO perce à travers).

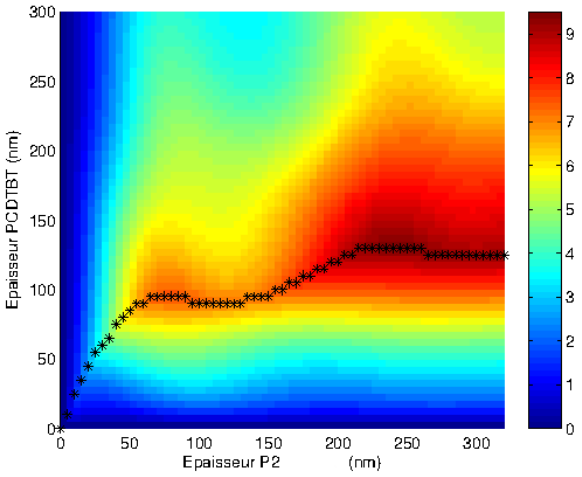
8.3 Épaisseurs des couches actives

8.3.1 Simulations

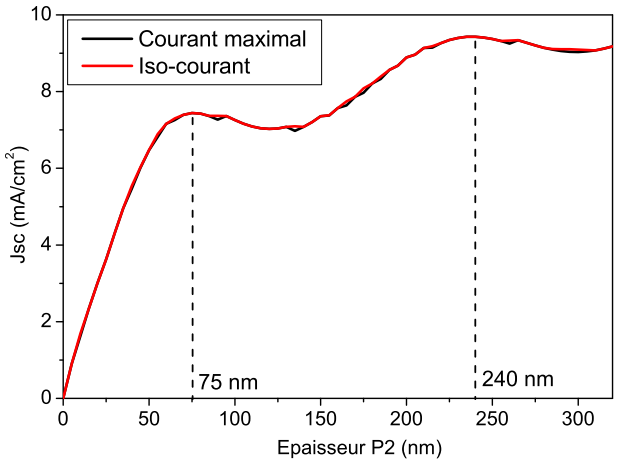
L'architecture finale de la cellule tandem et les dimensions des couches non actives étant déterminées, procédons à la simulation du J_{sc} de la tandem en fonction des épaisseurs de couche active. Dans un premier temps, les EQI sont toutes deux fixées à 100 %, afin d'avoir une idée du courant maximal atteignable. Le résultat apparaît figure 8.4.

La présentation de l'épaisseur de la couche active supérieure en abscisse est pratique car les iso-courants et les épaisseurs optimales de la CA inférieure sont injectives par rapport à cette variable. Les croix noires indiquent les positions où les courants des deux sous-cellules sont équilibrés (désignés par l'appellation iso-courant). Le plus souvent, les iso-courants sont aussi des maxima locaux, en particulier pour une valeur donnée de l'épaisseur de CA de P2, comme sur la figure 8.4(b) (les légères variations sont des artéfacts dus au pas de simulation et à l'algorithme d'identification de l'iso-courant). Cette correspondance entre le courant tandem maximal et l'iso-courant provient uniquement des circonstances. Cependant, il est théoriquement possible que le courant maximal d'une tranche verticale soit distinct de l'iso-courant. Dans la suite, nous vérifierons systématiquement la véracité de cette identité sans nécessairement le mentionner. Les iso-courants correspondront donc toujours aux courants maximaux. Dans la communauté scientifique, l'amalgame est d'ailleurs souvent fait et semble admis *de facto*.

La simulation permet de tirer deux constats : en premier lieu, il existe deux optimums d'épaisseur. Le premier se situe à 75 nm de CA de P2 et 95 nm de CA de PCDTBT ; le deuxième à 240 nm / 130 nm (P2 / PCDTBT). Les valeurs de courant atteintes en ces



(a) Courant (mA.cm^{-2}) en fonction des épaisseurs de CA.



(b) Iso-courant et courant maximal en fonction de l'épaisseur de P2

FIGURE 8.4 – Simulation du Jsc (mA.cm^{-2}) en fonction des épaisseurs des deux CA.

points se montent respectivement à 7.44 mA.cm^{-2}et 9.43 mA.cm^{-2}. En deuxième lieu, ces deux optimums s'étalent sur des plateaux plutôt larges : les courants sont presque constants sur la zone 65-95 nm / 90-105 nm, et sur un plateau plus étendu autour de 215-260 nm / 125-150 nm. En prenant des valeurs typiques de V_{oc} et de FF, il est possible d'extrapoler des rendements de ces simulations. Faisons deux hypothèses, l'une réaliste où la V_{oc} de notre tandem est prise à 1400 mV et le FF à 55 % ; l'autre idéale où la V_{oc} monterait à 1600 mV (somme parfaite des sous-cellules) et le FF à 60 %. Le tableau 8.2 explicite les rendements obtenus pour les deux optima de J_{sc} :

	V_{oc} = 1400 mV	V_{oc} = 1600 mV
Optimum 1 J_{sc}= 7.44 mA.cm^{-2}	5.73 %	7.14 %
Optimum 2 J_{sc}= 9.43 mA.cm^{-2}	7.26 %	9.05 %

Tableau 8.2 – Rendements suggérés par les simulations optiques.

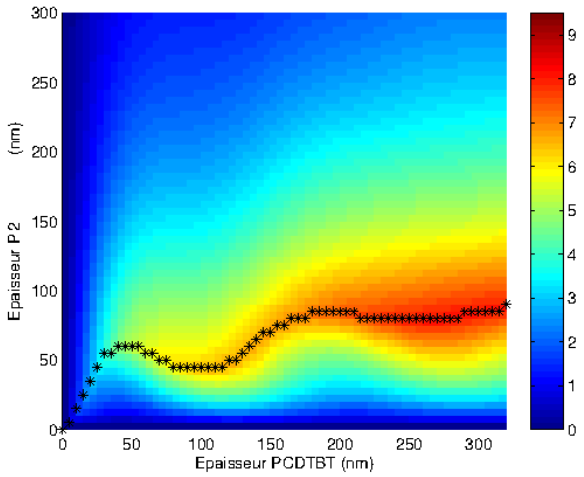
Il ressort de ce tableau qu'il est peu probable que les cellules tandems qui seront réalisées expérimentalement dépassent les 7 % de rendement, c'est-à-dire qu'elles battent les cellules simples de PCDTBT. Ces résultats sont issus de simulations purement optiques avec des EQI parfaites. Or, les études expérimentales des cellules simples ont montré que les EQI ne sont proches de 100 % que pour des épaisseurs correspondant au premier optimum de J_{sc}. De plus, notre couche intermédiaire n'additionne pas parfaitement les tensions. Le rendement expérimental maximal gravitera donc certainement autour de 5.7 %. Pour obtenir des rendements supérieurs, il faudrait mettre au point une meilleure couche intermédiaire et changer le couple de polymères.

Néanmoins, il est intéressant d'étudier expérimentalement la variation des épaisseurs de CA sur le comportement des cellules tandems et de comparer ces observations aux simulations.

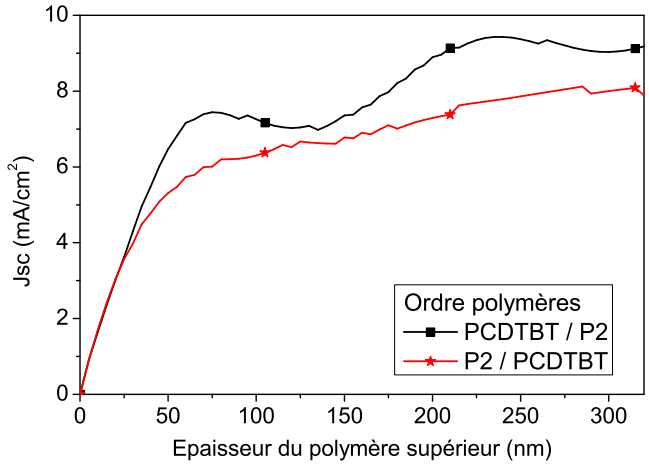
Vérification de l'ordre des polymères

Avant de procéder à la partie expérimentale, employons les simulations pour confirmer le choix de l'ordre dans lequel sont placés les polymères dans la cellule tandem. Au vu des spectres d'absorption du PCDTBT du P2, il nous a semblé naturel de placer la couche active de PCDTBT dans la sous-cellule inférieure (la première à recevoir la lumière incidente) et celle du P2 au-dessus, mais aucune justification n'a été apportée. Il est démontré expérimentalement que l'inversion est possible. Une série de 5 cellules tandems pour lesquelles le P2 est en position inférieure produit les performances moyennes suivantes : V_{oc} = 1330 mV ; J_{sc}= 4.6 mA.cm^{-2}, FF = 41 %, PCE = 2.5%. Toutefois les simulations optiques confirment la justesse de l'intuition initiale, ainsi que l'illustre la figure 8.5 (EQI = 100 % ici aussi), à comparer avec les résultats précédents (figure 8.4).

Les simulations suggèrent qu'un dispositif P2 / PCDTBT ne peut pas rivaliser en termes de courants avec un dispositif PCDTBT / P2. Ces résultats démontrent l'inutilité de placer le P2 en sous-cellule inférieure. Le choix initial est donc conservé : la couche active inférieure se compose de PCDTBT et la CA de P2 forme celle supérieure, conformément à l'architecture donnée par la figure 8.1.



(a) Courant (mA.cm^{-2}) de tandems P2 / PCDTBT



(b) Comparaison des iso-courants

FIGURE 8.5 – (a) et (b) : courants en fonction des épaisseurs des CA pour les deux positions possibles du couple de CA. Les croix noires marquent la position des iso-courants.(c) : comparaison de la valeur des iso-courants en fonction de l'épaisseur de la couche active supérieure.

8.3.2 Résultats expérimentaux

Une campagne d'expériences déployée sur plusieurs mois a étudié les performances des cellules tandems en fonction des épaisseurs des couches actives. Les épaisseurs de PCDTBT et P2 se rangent de 50 nm à 200 nm. Tous les points n'ont pu être testé à cause du volume considérable de cellules solaires que cela représenterait. Deux objectifs ont alors guidé nos efforts et le positionnement des points expérimentaux : (1) comparer les expériences aux simulations et (2) identifier la position du premier maximum de J_{sc}.

Validation de l'expérience

L'étalement des expériences sur une longue durée engendre nécessairement des biais expérimentaux rendant délicate la comparaison entre les points. En premier lieu, des modifications du simulateur solaire ont eu lieu au cours de l'expérience. D'un jour à l'autre, le spectre de la lampe change à mesure de son usage, et l'appareillage a été modifié au cours de l'expérience (passage d'une lampe HMI à une lampe Xenon). Afin de s'affranchir des aléas de mesure induits par le simulateur solaire, toutes les cellules ont été conservées en atmosphère inerte dans le noir et toutes les performances ont été remesurées simultanément à la fin de la campagne expérimentale. Pour les 9 premiers lots de tandems réalisés, les valeurs de performance mesurées au moment de leur fabrication et à la fin sont comparées. Cela correspond à un délai de 6 mois. En moyenne sur 54 cellules, entre les deux mesures :

- la V_{oc} perd 7 %± 4 % de sa valeur initiale,
- le J_{sc} perd 0.8 %± 4 %,
- le FF perd 15 % ± 6 %,
- en conséquence, le rendement perd 20 % ± 10 % de sa valeur initiale.

Les épaisseurs de ces 9 séries vont de 50 nm à 135 nm pour le P2 et de 50 à 80 nm pour le PCDTBT. Ces 9 séries ont été réalisées au cours de la même semaine, leur vieillissement est donc homogène. Nous faisons alors face à deux options. Soit nous conservons les données mesurées initiales, sachant que les courants sont probablement biaisés par le type de lampe. Soit nous comparons entre elles les valeurs mesurées à la fin de la campagne, en gardant à l'esprit que les premières séries ont vieilli considérablement (de l'ordre de 10 à 20 %). Comme notre objectif est de pouvoir comparer les expériences à la simulation, évaluons l'influence du changement de spectre lumineux sur les courants des cellules selon leurs épaisseurs. Le tableau 8.3 expose la répartition des variations du J_{sc} entre les mesures à T_0 et à T_{final} en fonction des épaisseurs :

Epaisseurs	P2 = 50 nm	P2 = 85 nm	P2 = 135 nm
PCDTBT = 50 nm	+ 3.0 ± 2.3 %	+1.3 ± 1.2 %	- 3.0 ± 1.3 %
PCDTBT = 65 nm	+ 3.0 ± 1.3 %	-1.0 ± 0.7 %	-1.3 ± 2.0 %
PCDTBT = 80 nm	+ 7.5 ± 1.6 %	-0.7 ± 2.3 %	-2.0 ± 6.7 %

Tableau 8.3 – Variation moyenne du J_{sc} des 9 lots de tandem entre leur fabrication et la re-mesure finale.

Ce tableau suggère que les fluctuations temporelles du simulateur ne sont pas neutres vis-à-vis des épaisseurs. Il vaut donc mieux comparer entre elles toutes les mesures réalisées

simultanément à partir d'une lumière constante. De plus, les expériences n'ont pas parcouru linéairement les épaisseurs de CA. Le vieillissement est donc dispersé sur l'ensemble des points.

En conclusion, il est décidé d'employer les mesures réalisées à la fin de la campagne. Toutes les valeurs de performance présentées dans ce qui suit en sont donc issues. Dans l'idéal, il aurait fallu concentrer sur une période plus courte la fabrication et la mesure de toutes les cellules. Malheureusement, cela n'a pas été possible en pratique.

Par ailleurs, les conditions expérimentales peuvent affecter les expériences et provoquer des biais lors de la comparaison. Comme la V_{oc} est censée être constante pour toutes les épaisseurs, son observation (figure 8.6) donne une idée de l'ampleur de la variabilité expérimentale au cours du temps.

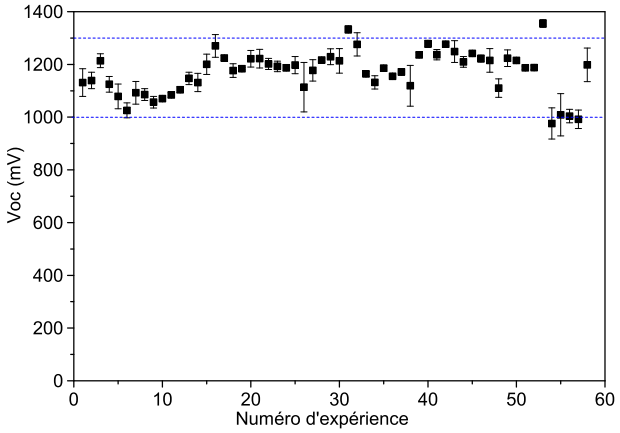
Les V_{oc} sont comprises entre 1000 mV et 1300 mV, avec un ou deux points frôlant les 1350 mV. La moyenne se situe à 1130 mV avec un écart type de 190 mV (variabilité de 17 %). Les 15 premières séries sont un peu plus basses que les autres, probablement parce que ce sont les plus anciennes. Afin de s'assurer que les V_{oc} sont bien indépendantes des épaisseurs, est également représentée l'évolution des tensions en fonction des épaisseurs de chaque couche active. A titre indicatif, une régression linéaire tente d'identifier une tendance. Il est net que la V_{oc} ne dépend pas de l'épaisseur de PCDTBT. Dans le cas du P2, la régression linéaire indique une faible diminution provoquée par l'épaississement, mais la large dispersion des points pour des épaisseurs identiques (notamment autour de 130 nm) suggère que ce n'est pas représentatif. Indépendamment du vieillissement, les larges fluctuations de la V_{oc} montrent que notre protocole de confection de tandems manque de reproductibilité. En particulier, la couche intermédiaire ne performe pas de façon stable. Des études focalisées sur la CI ont cherché à comprendre d'où vient ce manque de reproductibilité, mais n'ont pas abouti. Une des causes identifiées est que parfois le ZnO perce à travers l'HTL, provoquant une chute de tension. Mais ces occurrences semblent aléatoires et l'épaississement de l'HTL n'a pas résolu le problème. Le vieillissement du stock de matériaux peut également être pointé du doigt.

Néanmoins, des deux entreprises de comparaison du courant et de la tension en fonction de la progression temporelle de l'expérience, il ressort qu'il est raisonnable de comparer entre elles toutes les valeurs mesurées à la clôture de la campagne. A toutes fins utiles, la figure 8.7 fournit le numéro d'expérience de chaque point, afin d'identifier les points les plus anciens.

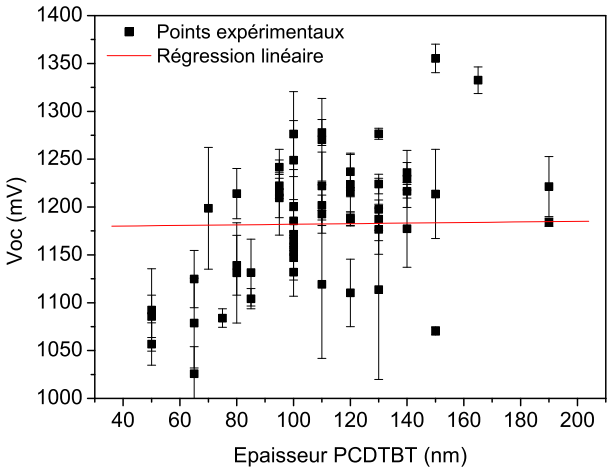
Résultats expérimentaux

Les résultats de variation des épaisseurs de couche active des cellules tandems sont donc présentés ci-dessous, figures 8.8 et 8.9. La comparaison avec la simulation suivra.

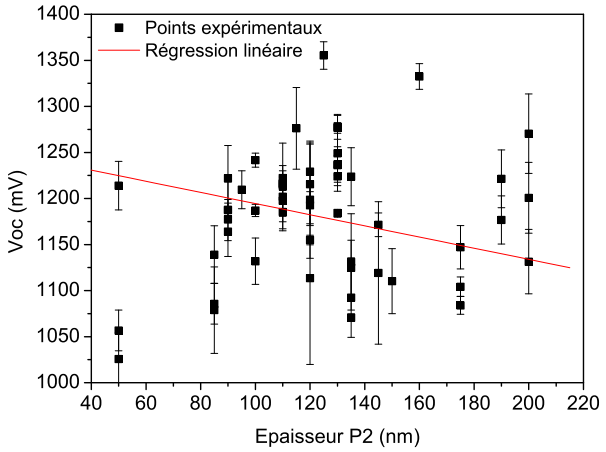
Ces différents graphiques n'exposent que les points expérimentaux considérés comme fiables et pour lesquels suffisamment de cellules tandems étaient fonctionnelles (c'est à dire au moins trois). En moyenne, chaque valeur expérimentale est une moyenne obtenue sur 5.2 cellules (écart type de 1). De façon générale, l'erreur expérimentale sur les mesures d'épaisseur (et donc sur la position des points) est de 5 nm. Certains points ont été conservés malgré leur V_{oc} ou leur FF déficients car les défauts ne semblaient pas affecter la valeur



(a) V_{oc} en fonction du numéro chronologique des expériences



(b) V_{oc} en fonction de l'épaisseur de CA de PCDTBT



(c) V_{oc} en fonction de l'épaisseur de CA de P2

FIGURE 8.6 – Variations expérimentales de la V_{oc}.

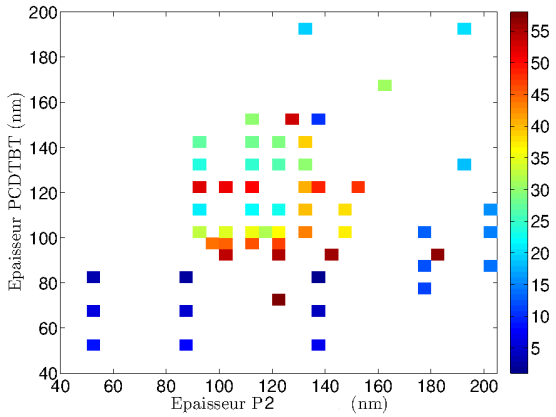
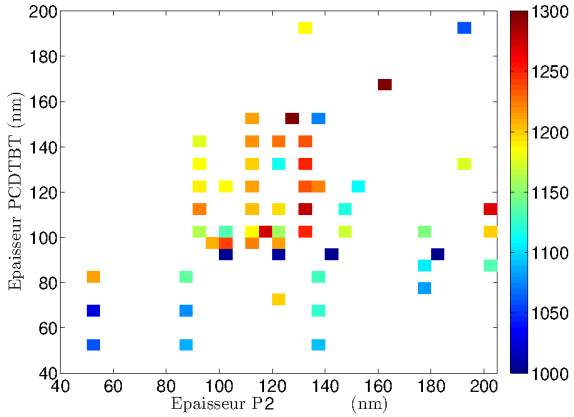
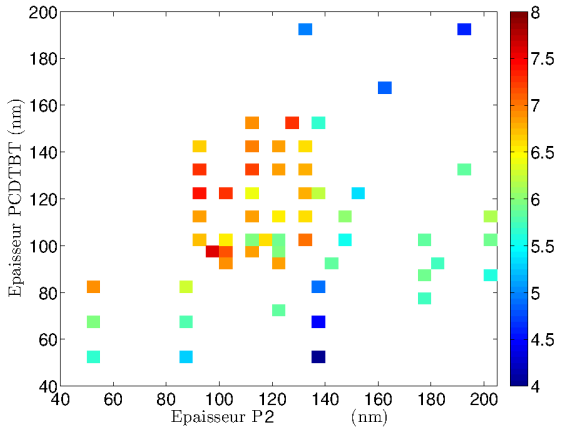


FIGURE 8.7 – Ordre dans lequel les différents points expérimentaux ont été sondés. L'échelle colorée représente le numéro de l'expérience.

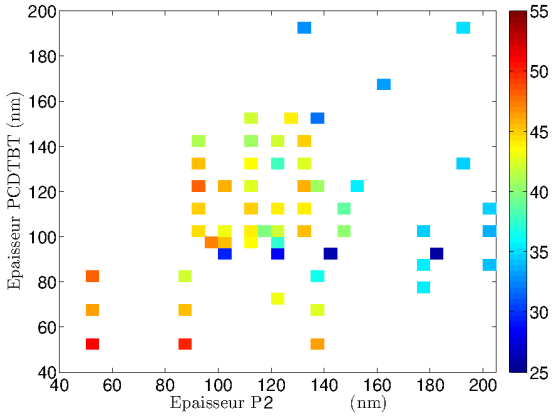


(a) V_{oc} (en mV)

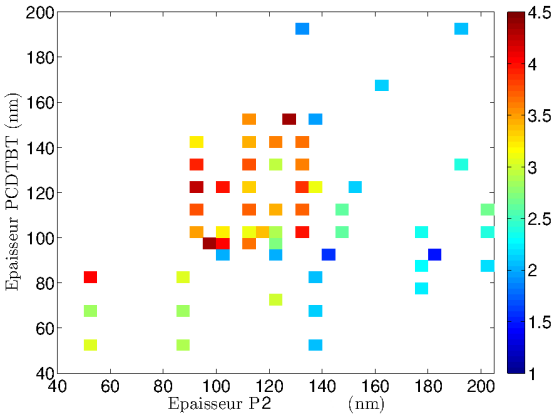


(b) J_{sc} (en $mA.cm^{-2}$)

FIGURE 8.8 – Variation des principaux paramètres de cellules tandems en fonction des épaisseurs de couche active.



(a) Facteur de forme (en %)



(b) Rendement (en %)

FIGURE 8.9 – Variation des principaux paramètres de cellules tandems en fonction des épaisseurs de couche active.

du J_{sc} (courant constant à V = 0 V ou à très forte tension négative).

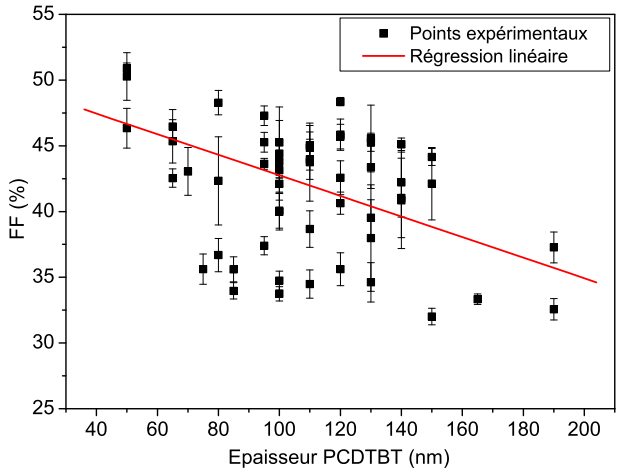
Ces résultats expérimentaux appellent plusieurs observations. En premier lieu, à part pour les premiers points testés à faible épaisseur de CA de PCDTBT, la tension de circuit ouvert (figure 8.8(a)) apparait bien dé-corrélée du numéro d'expérience. Comme la tension doit théoriquement rester constante quelle que soit l'épaisseur, ce graphique ne fait qu'appuyer les observations déjà énoncées sur l'ampleur des variabilités expérimentales auxquelles est sujette cette étude.

La figure 8.8(b) expose les variations de J_{sc} en fonction des épaisseurs. L'écart-type moyen des valeurs de J_{sc} vaut 0.2 mA.cm^{-2} et l'ensemble des écarts-types est resserré autour de cette moyenne (l'écart-type de la moyenne des écarts-types est inférieur à 0.1 mA.cm^{-2}). Il existe un large plateau de hauts courants, entre 90 et 130 nm de P2 et 90 - 150 nm de PCDTBT, d'où aucune tendance claire n'émerge. Dans cette zone, les J_{sc} fluctuent entre 6.5 et 7.5 mA.cm^{-2}. D'un point isolé à un autre, ces oscillations sont nettement supérieures à l'écart-type, donc significatives. Cependant, leur amplitude est de 12 % de la valeur nominale, et il a été vu plus haut que les aléas expérimentaux génèrent une variabilité des résultats de l'ordre de 15 à 20 %. Les points expérimentaux du plateau sont donc équivalents et ne permettent donc pas le positionnement d'un éventuel optimum ou l'identification d'une direction menant vers ce dernier. Le plateau n'est pas très bien circonscrit du coté des faibles épaisseurs de P2. Ceci est une erreur expérimentale dont nous reparlerons au moment des comparaisons avec les simulations. Plusieurs points expérimentaux ont exploré les fortes épaisseurs, mais la baisse continue des courants et des facteurs de forme a rapidement confirmé que les pertes électriques provoquées par l'épaississement des couches actives neutralisent tous les gains d'absorption optique. Ainsi, le courant s'affaiblit considérablement dès que le P2 s'épaissit au-delà de 150 nm. L'exploration des épaisseurs élevées n'a donc pas été plus poussée. En somme, cette expérience a identifié une zone où les courants sont élevés, mais n'a pas réussi à mettre le doigt sur un optimum clair expérimentalement.

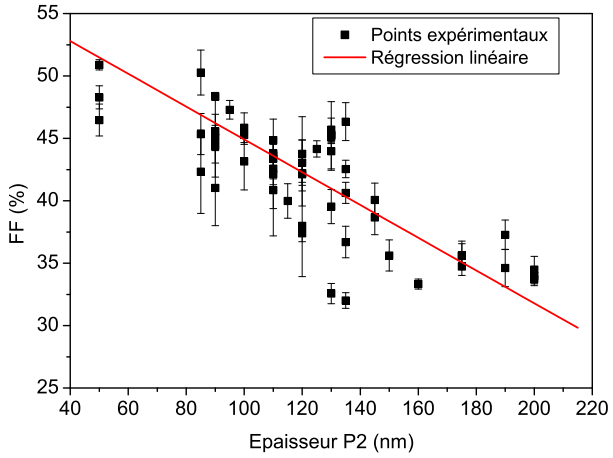
Le facteur de forme des tandems, figure 8.9(a), se comporte conformément à ce que suggéraient les études en épaisseur des cellules simples : il s'amenuise à mesure que l'une ou l'autre des couches actives s'épaissit. De 51 % à la position (50 nm / 50 nm) il descend jusqu'à 35 % à (200 nm / 190 nm) (la série de points à 90 nm de PCDTBT est aberrante, elle doit être omise). Cette baisse se vérifie indépendamment pour les deux couches actives ainsi que l'illustrent les figures 8.10 (a) et (b).

La diminution du FF des tandems se retrouve dans l'étude des deux paramètres qui lui sont liés : la résistance série à V_{oc} et la résistance shunt en court-circuit. Ainsi que l'expose la figure 8.11, ces deux résistances se dégradent avec l'accroissement des dimensions des couches actives. La R_{oc} augmente, de même que les résistances séries. La R_{sc} diminue, indiquant que les charges s'extraient plus difficilement, à cause entre autres de l'affaiblissement du champ électrique interne et de l'augmentation de la distance que les charges ont à parcourir.

Au final, les rendements obtenus sont donnés dans la figure 8.9(b). Malgré les grandes variations expérimentales, le haut plateau des courants est respecté et donne accès aux rendements les plus élevés. Les meilleurs rendements moyens obtenus dans cette expérience se situent aux coordonnées (125 nm / 150 nm) et (95 nm / 95 nm), à 4.3%. Le point (90 nm / 120 nm) arrive juste derrière à 4.2 %. En prenant la valeur maximale de J_{sc} moyen

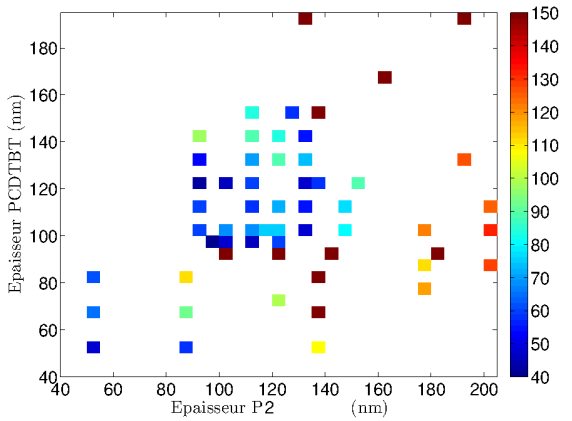


(a) FF en fonction de l'épaisseur de PCDTBT

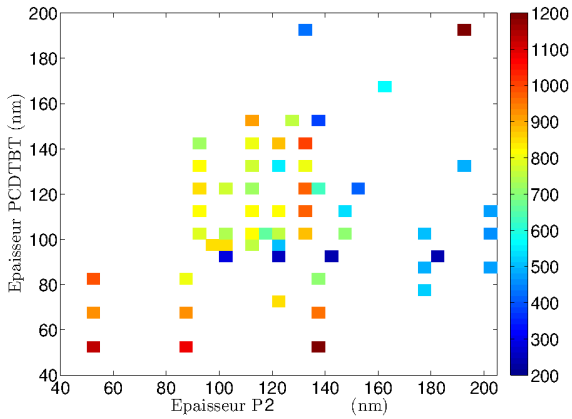


(b) FF en fonction de l'épaisseur de P2

FIGURE 8.10 – Variation du facteur de forme des tandems en fonction de l'épaisseur de l'une ou l'autre des couches actives.



(a) $R_{oc}(\Omega.cm^{-2})$ en fonction des épaisseurs de CA



(b) $R_{sc}(\Omega.cm^{-2})$en fonction des épaisseurs de CA

FIGURE 8.11 – Résistances série à V_{oc} et shunt à V = 0V en fonction des épaisseurs de CA.

obtenue (7.1 mA.cm^{-2}, coordonnées (95 / 95)), une V_{oc} de 1300 mV (fourchette haute) et un facteur de forme de 50 % (valeur raisonnable pour le point (95/95)), le rendement maximal moyen que l'on peut espérer obtenir est de 4.6 %.

8.3.3 Comparaison entre expérience et simulations

La figure 8.12 superpose sur un même graphique les valeurs moyennes de J_{sc} expérimentales et les simulations réalisées avec des EQI égales à 100 %.

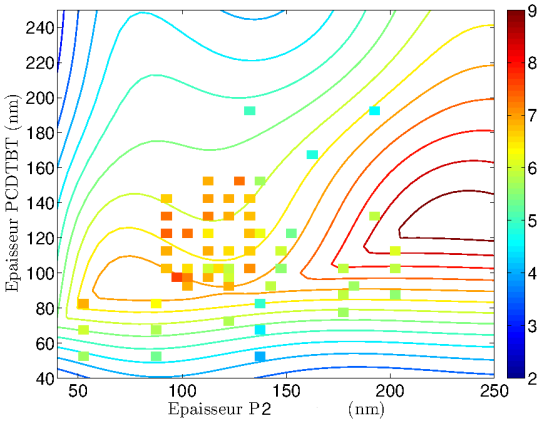


FIGURE 8.12 – Comparaison entre les points expérimentaux (carrés) et les valeurs simulées (lignes de niveau, EQI= 100% / 100%) du J_{sc} (en mA.cm^{-2}) des cellules tandems en fonction des épaisseurs de CA.

A faible épaisseur, les points expérimentaux correspondent globalement bien aux simulations. Une discordance existe au niveau du plateau. Les résultats numériques indiquent que le courant devrait diminuer avec un épaississement de la CA de PCDTBT, or les valeurs empiriques restent stable sur le plateau précédemment identifié. Une explication possible est que pour ces points-ci, nos cellules s'éloignent du cas idéal présenté dans la section 5.4.1. Avec l'augmentation de l'épaisseur de PCDTBT, le FF diminue et le courant de la tandem s'éloigne du courant plancher de la plus faible sous-cellule : l'excès de charge généré par une des sous-cellules force son passage en imposant un potentiel non nul à l'autre (voir chapitre 5.4.1).

L'autre aspect marquant de cette comparaison simulation / expérience se situe au niveau de l'optimum à forte épaisseur. Là, les valeurs expérimentales tombent nettement en deçà (jusqu'à 3 mA.cm^{-2}) des prédictions numériques. Cela confirme ce qui avait été déjà déduit des observations expérimentales, c'est-à-dire le poids des pertes électriques dans les CA trop massives.

Les simulations positionnaient les deux optimums aux coordonnées (75 nm P2 / 95 nm PCDTBT) et (240 nm/ 130 nm). Aucun point expérimental n'est venu sonder le courant au premier optimum. Il y a deux raisons à cela : au moment de l'expérience, le programme de simulation n'avait pas encore atteint sa pleine maturité et, à cause d'approximations, désignait d'autres coordonnées pour les optimums. De plus, les expériences préliminaires de mise au point des cellules tandems utilisaient le couple d'épaisseurs proches de (P2

= 80 nm / PCDTBT = 80 nm), et les courants délivrés à ces occasions atteignaient 6.5 mA.cm^{-2}dans les meilleurs cas. Rester aux alentours de ces épaisseurs paraissait donc moins intéressant que d'explorer d'autres régions.

Toutefois, les points dont nous disposons laissent envisager la présence de l'optimum en (75 nm / 95 nm). Néanmoins, il n'est pas clair qu'il aurait émergé distinctement du reste du haut plateau. Quant au deuxième optimum, les points à 200 nm de CA de P2 annonçaient dès leur obtention la futilité de le chercher plus loin. Cela n'a donc pas été fait.

La figure 8.13 superpose les valeurs expérimentales de courant aux valeurs des courants maximaux simulés pour différentes EQI en fonction de l'épaisseur de P2.

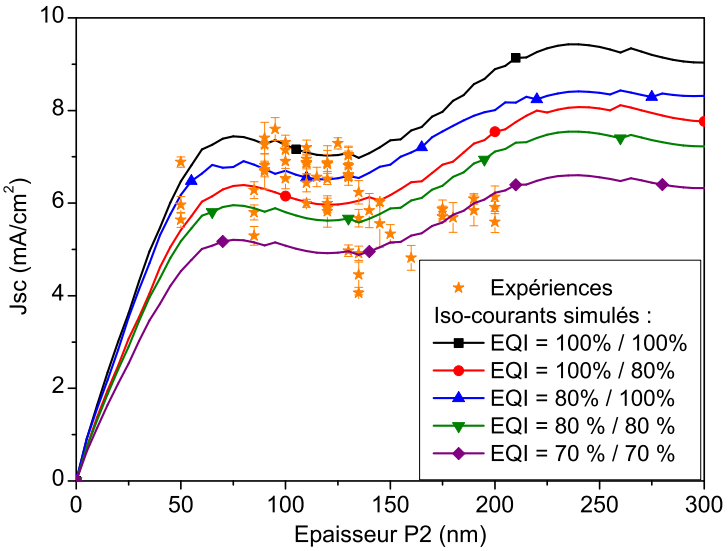


FIGURE 8.13 – Courant des cellules tandems en fonction de l'épaisseur de P2. Comparaison entre les points expérimentaux et les valeurs simulées pour différentes valeurs d'EQI (ordre des EQI : PCDTBT / P2).

Comme aux chapitres précédents, aux faibles épaisseurs, les points expérimentaux suivent la courbe des EQI égales ou proches de (100 % / 100 %). Dès que les dimensions de la CA s'accroissent au-delà de 120 nm, les expériences correspondent à des EQI de plus en plus basses. Malgré cela, la forme générale des courbes est suivie par les points expérimentaux : ceux-ci remontent légèrement au-delà de 150 nm. Par ailleurs, l'existence de J_{sc} expérimentaux dépassant la valeur maximale théorique nous rappelle la nécessité fondamentale de disposer d'indices optiques le plus exacts possibles pour chaque couche. Les défauts des jeux d'indices dont nous nous sommes servis ont été ici mis en lumière. Enfin, les conséquences entrainées par une variations de l'EQI diffèrent notablement selon qu'elles affectent la cellule supérieure ou inférieure : la simulation pour des EQI valant 80 % pour le PCDTBT et 100 % pour le P2 prédisent des courants plus de 0.5 mA.cm^{-2}supérieurs à ceux obtenurs pour le couple symétrique (EQI(PCDTBT) = 100 % et EQI(P2) = 80 %).

Dans la même logique, la figure 8.14 souligne l'impératif de bien déterminer les EQI des sous-cellules pour que les simulations puissent prédire avec succès la position d'un optimum de courant. Sur cette figure, la position des iso-courants fluctue notablement selon le couple d'EQI choisi.

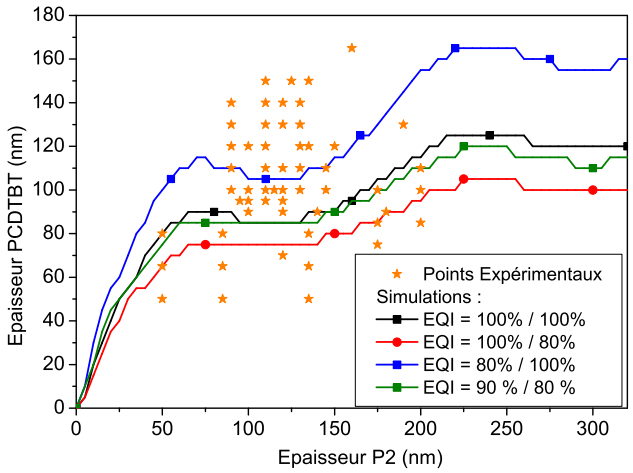


FIGURE 8.14 – Position en épaisseurs des points expérimentaux et des iso-courants simulés pour différentes valeurs d'EQI.

Dans l'idéal, pour que les simulations soient le plus exactes possibles, il faudrait que le programme puisse assortir l'EQI à chaque longueur d'onde et à chaque épaisseur de CA. À ma connaissance, seul le groupe de Janssen [34] applique cette recommandation dans une publication. Dans notre cas, cette stratégie n'a pas été mise en oeuvre car les EQE et EQI mesurées expérimentalement présentaient une qualité trop insuffisante pour avoir une contribution positive sur les simulations.

Finalement, le courant maximal possible indiqué par les simulations monte à environ 7.5 $mA.cm^{-2}$. Cette valeur est identique au courant maximal prédit en fixant les épaisseurs de CA et en variant celles de la CI. Cela indique que pour optimiser une cellule tandem en épaisseur les deux stratégies se valent. Dans notre cas, les polymères employés démontrent une forte aversion à l'augmentation d'épaisseur (alors que d'autres couches actives, comme celles à base de P3HT, n'ont pas ce souci). Si notre couche intermédiaire avait été plus performante, il aurait été nettement préférable de faire varier les épaisseurs de celle-ci et de fixer les dimensions des CA à leur optimum électrique.

8.3.4 Méthode des EQE pour la recherche de l'optimum

Il a été fait mention dans le chapitre consacré à la bibliographie des tandems d'une méthode employant les EQE pour trouver la position des iso-courants. Elle n'a pas été mise en oeuvre. Proposée par Howells [172], elle consiste à mesurer l'EQE d'une cellule tandem dans le noir puis avec un biais de lumière blanche. Le tracé du ratio pondéré des deux, ΔEQE, fait théoriquement ressortir le pic d'EQE de la sous-cellule limitante :

$$\Delta EQE = \frac{EQE_{\text{blanc}}(\lambda) - EQE_{\text{noir}}(\lambda)}{EQE_{\text{noir}}(\lambda)}$$

Cette méthode est essayée sur des cas évidents apparaissant figure 8.15

Sur ces trois cellules types, dont on sait, instinctivement et grâce aux simulations, quelle est la sous-cellule limitante, la méthode semble fonctionner : dans la sous-cellule 160 / 90,

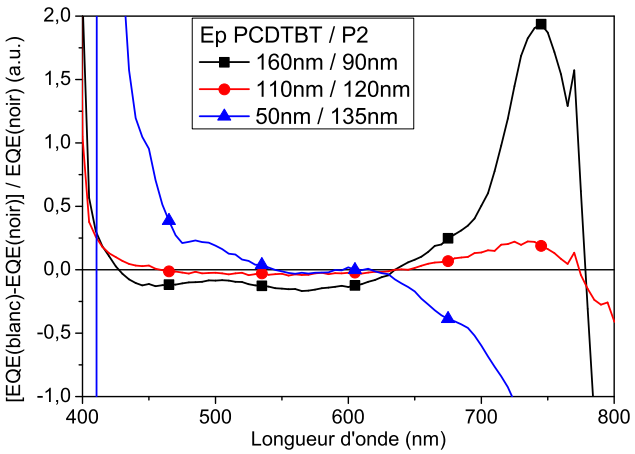


FIGURE 8.15 – Résultats de la méthode des EQE biaisés sur trois cellules types.

la sous-cellule supérieure limite le courant et c'est bien le pic d'EQE du P2, à 750 nm, qui apparait. De même pour les deux autres cellules, la tandem 110 / 120 nm est à peu près équilibrée et pour la cellule 50 / 135, le pic du PCDTBT apparait dans la courbe de l'EQE biaisée. Cependant, une expérience complémentaire visant à analyser l'influence de l'intensité du biais blanc sur les conclusions tirées de cette méthode discrédite cette dernière (figure 8.16). L'emploi de deux biais blancs d'intensité différentes sur une même cellule mène à des conclusions opposées. Les intensités « normale » et « forte » correspondent simplement à la position du potentiostat de la lampe fournissant le biais blanc (pas de valeur quantitative disponible). Nous considérons donc que cette méthode, telle que nous pouvions la mettre en oeuvre. n'est pas suffisamment fiable pour nous être utile. Il aurait fallu mener une étude de calibration avec une estimation quantitative de l'intensité du biais blanc pour trouver dans quelles conditions la méthode de Howells est valide. Elle n'a donc pas été employée dans notre étude expérimentale.

8.4 Conclusions

Ce chapitre a étudié numériquement et expérimentalement l'influence des variations d'épaisseur des couches composant une cellule tandem sur ses performances.

Dans un premier temps, ce chapitre a montré à quel point les simulations numériques peuvent être précieuses pour optimiser un système tandem, même si elles se cantonnent uniquement aux phénomènes optiques. Elles permettent d'abord de faire le tri parmi de nombreuses variables sur lesquelles jouer (ordre et nature des polymères par exemple). Mises en oeuvres à bonne escient, elles prédisent les épaisseurs (ou une zone d'épaisseurs) qui maximisent le courant délivré par la cellule, épargnant des efforts expérimentaux considérables. Cependant, ces simulations sont extrêmement sensibles à la qualité des données d'entrée, indices optiques et EQI.

Les résultats de ce chapitre ont aussi fait ressortir qu'il existe au moins deux stratégies légitimes pour optimiser les cellules tandems. La première consiste à faire varier les épais-

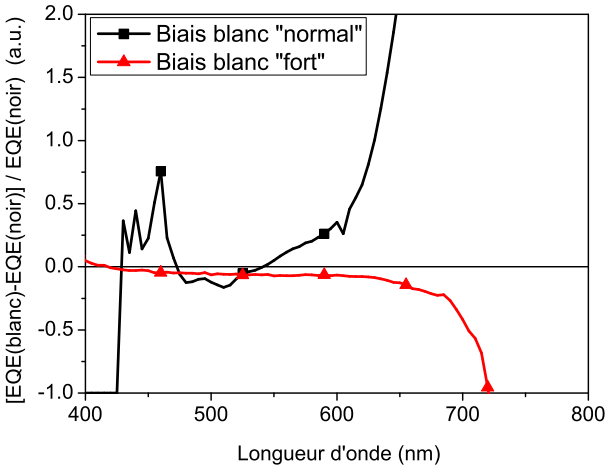


FIGURE 8.16 – Résultats de la méthode des EQE biaisés sur la même cellule pour deux intensités différentes de biais blancs.

seurs de couche active. La seconde fixe les dimensions des couches actives à leur optimum électrique et ajuste la taille de la couche intermédiaire pour maximiser le courant produit. Le choix de l'une ou l'autre de ces stratégies dépend des propriétés particulières du système étudié : quel est le coût en performances de l'épaississement de la couche intermédiaire ? Dans quelle mesure les dimensions des couches actives peuvent-elles être modifiées sans provoquer de pertes électriques ?

La discordance observée entre les points expérimentaux et les prédictions numériques ont rappelé que ces dernières s'appuient sur une hypothèse cruciale mais fausse : celle qui identifie le courant de court-circuit d'une tandem au J_{sc} de la plus faible sous-cellule. Cette supposition nous a mené à largement sous-estimer le courant pour toute une zone d'épaisseurs de CA (le fameux haut-plateau). Les simulations optiques se révèlent donc incapables de déterminer si un optimum de PCE pourrait être atteint dans une telle zone. Par ailleurs, la baisse de performances des cellules aux fortes épaisseurs nécessite d'être prise en compte pour une optimisation numérique efficace. Faire varier les EQI avec les épaisseurs serait un premier pas dans le bon sens. Néanmoins, modéliser électriquement le comportement des cellules tandems, de façon similaire à ce qui existe pour les cellules simples, constituerait un grand progrès dans la qualité de prédiction numérique de la position des optimums en épaisseur.

En ce qui concerne nos cellules tandems, ce chapitre permet de tirer plusieurs enseignements. Dans un premier temps, la variabilité expérimentale de nos résultats a été évaluée à environ 15 %. Ce chiffre résulte d'une part de la difficulté pratique à réaliser des cellules tandems, de l'autre des dérives inévitables provoquées par l'étalement dans le temps des expériences. A cause des variations, le rendement maximal atteint expérimentalement n'est que de 4.3 % alors qu'il aurait pu monter plus haut (4.6 %). Ensuite, les simulations ont rapidement montré que même dans des conditions idéales l'efficacité de nos cellules tandems se cantonnerait aux alentours des 7 %. A ce niveau de rendement, il est plus intéressant pour nous de fabriquer des cellules simples à base de PCDTBT.

Trois éléments principaux limitent les rendements possibles de nos systèmes. Tout d'abord, notre couche intermédiaire, imparfaite, émousse la principale force de nos polymères : la tension de circuit ouvert. Notre couple de polymère devrait théoriquement former des tandems avec 1600 mV de tension. Or, sur l'ensemble de la thèse, celle-ci a plafonné à 1500 mV pour les premières tandems et a ensuite constamment diminué. Dans les expériences présentées dans ce chapitre, la tension s'est restreinte à la fourchette 1000 mV - 1300 mV, signifiant dès le départ une perte de 25 % par rapport à l'idéalité. En deuxième lieu, notre système tandem a souffert de l'incapacité des polymères à fournir de bonnes performances à forte épaisseur. Cet aspect a empêché d'explorer les dimensions à forte absorption optique, seule voie qui promettait théoriquement des rendements de l'ordre de 9 %. Enfin, troisième limitation, le recouvrement des spectres d'absorption de nos polymères reste fort, limitant de fait les courants atteignables.

Au final, au cours de cette thèse, le rendement record atteint en cellules tandems est de 4.95 % (V_{oc} = 1400 mV ; J_{sc}= 6.75 mA.cm^{-2} ; FF = 52 %). Pour cette cellule, la CI mesurait 40 nm et 40 nm, et les épaisseurs de CA se montaient à 75 nm pour le PCDTBT et 80 nm pour le P2. Il a été impossible de reproduire de telles performances, notamment en termes de V_{oc}. Comme les tensions ont baissé constamment au cours du temps avant de se stabiliser à la fouchette mentionnée, nous soupçonnons un vieillissement des stocks de matériaux utilisés (les occurences de tensions supérieures à 1300 mV étaient fréquentes au début de l'étude sur les tandems et se sont ensuite raréfiées), notamment du ZnO ou de l'HTL Solar. Malheureusement, le renouvellement de ces stocks n'a pas enrayé les mauvaises V_{oc}. Toutefois, il est utile de noter que l'HTL Solar N utilisé pour la mise au point initiale de la CI (et donc ayant mené aux bonnes V_{oc}) était une version d'essai fournie par le fabricant. A cause d'instabilités dans la solution de ce matériau, le fabricant a été amené à modifier légèrement sa formulation (additifs). Le fabricant ne produit donc plus que cette deuxième génération d'HTL et il a été impossible d'obtenir de nouveaux lots de l'ancienne. L'HTL Solar de deuxième génération donne des V_{oc} oscillant autour de 1200 mV, comme l'ancienne version après son vieillissement. Un fort soupçon pèse donc sur l'HTL comme source de la baisse de tension au sein des tandems.

Même si les rendements ont été décevants, l'ensemble du travail sur les cellules tandems a tout de même permis de développer toute une panoplie d'outils ainsi que d'identifier les différentes stratégies nécessaires à l'optimisation d'un système tandem. En soignant mieux le choix initial des matériaux constituant la couche intermédiaire et les couches actives, ces éléments devraient permettre de mettre au point des tandems à haut rendement.

Troisième partie

Vieillissement

Chapitre 9

Vieillissement des cellules

L'intérêt et le succès technologiques des cellules photovoltaïques organiques reposent entre autres sur leur stabilité temporelle. L'étude de la durée de vie des cellules constitue donc un axe de recherche important.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la durée de vie des différentes cellules réalisées a cours de la thèse et tenter de déterminer l'origine des altérations observées au cours du temps.

9.1 Origines du vieillissement

9.1.1 Généralités

Comme la plupart des autres technologies photovoltaïques à couche mince (silicium amorphe [179, 180], CdTe [181, 182], CIGS [183, 184]), le PV organique souffre de durées de vie limitées : les performances des cellules se dégradent avec le temps et avec l'exposition à la lumière (comme l'effet Staebler-Wronski [185]).

Généralement, la durée de vie est définie comme le temps pendant lequel une cellule est capable de fournir au moins 80 % de son rendement initial. Actuellement, les durées de vie des meilleures cellules organiques sont de l'ordre de la dizaine de milliers d'heures, alors qu'elles se réduisaient initialement à quelques dizaines de minutes [64]. Cette amélioration notable a été possible grâce à l'identification des mécanismes de vieillissement et à l'établissement de stratégies pour en prévenir les effets.

L'évolution des rendements d'une cellule avec le temps suit généralement une courbe caractéristique établie. Dans les premières heures, la cellule connait un rodage initial (« burn-in ») qui dégrade exponentiellement ses performances. Puis, celles-ci se stabilisent et entrent dans une phase de décroissance linéaire avec le temps. Les facteurs influençant la durée et l'importance des pertes du rodage n'ont pas été clairement identifiés.

Les sources de vieillissement des cellules organiques sont multiples et peuvent se classer en plusieurs grandes familles : (in)stabilité intrinsèque des matériaux, sensibilité à la lumière, réactions avec l'oxygène ou la vapeur d'eau présents dans l'air. Toutes les couches sont susceptibles de vieillir et donc d'altérer les performances. Les paragraphes suivants dressent un tableau rapide des principaux mécanismes de vieillissement identifiés jusqu'à maintenant

pour les matériaux qui nous intéressent. Pour un passage en revue détaillé et plus général, le lecteur peut se référer aux articles [64, 186, 187].

La couche active

La couche active est sujette à deux grands phénomènes qui peuvent résulter en une baisse de performances. Tout d'abord, comme il l'a été mentionné plus haut, la morphologie du mélange donneur-accepteur est cruciale pour le bon fonctionnement des cellules. Or, le mélange D-A n'est pas thermodynamiquement stable. Au cours du temps, une ségrégation entre les deux matériaux prend place [188, 189] résultant en des domaines plus grands et une moins bonne génération de charges. Plusieurs stratégies existent pour inhiber cette ségrégation, les plus simples étant de jouer sur la longueur des polymères ou sur leurs chaînes latérales pour augmenter la viscosité du mélange [190]. D'autres techniques plus élaborées visent à figer la couche active en générant des réactions de chaînage entre ses composants [191, 192].

En deuxième lieu, des réactions chimiques peuvent provoquer des modifications dans la structure des polymères. Ces réactions se produisent soit à cause de la lumière, soit à cause de le présence d'agents oxydants comme l'oxygène ou la vapeur d'eau. Elles peuvent résulter en une perturbation de la conjugaison π des polymères, en l'ajout de groupes chimiques délétères pour les excitons, et même en la scission des chaînes de polymères [193, 194, 195]. Par ailleurs, l'oxygène agit comme dopant dans la couche active, générant des pièges électroniques [69].

Les électrodes métalliques

Les électrodes métalliques réagissent principalement avec l'oxygène et l'eau. Le meilleur exemple est l'hydrolyse du calcium dans les électrodes Ca/Al, provoquant l'apparition d'une couche isolante d'oxyde de calcium [64]. L'oxydation de l'aluminium pose également le même genre de problèmes [196]. Une bonne encapsulation des cellules permet de retarder l'accès de l'eau et de l'oxygène aux couches sensibles mais ne parvient pas à empêcher leur action à long terme. L'usage d'un métal non réactif (comme l'argent) est une alternative solide pour éviter ces désagréments. Les métaux sont également susceptibles de diffuser dans les couches inférieures, ce qui peut être particulièrement néfaste pour les excitons. L'incorporation de couches imperméables pare à ce danger.

Dégradation du PEDOT : PSS

Le PEDOT présente deux désavantages qui diminuent fortement la durée de vie des cellules qui l'emploient. En premier lieu, il est généralement très acide (pH entre 1 et 3) et attaque donc les électrodes avec lesquelles il est en contact (comme l'ITO) [197]. Il peut également réagir avec le couche active [198]. De plus, son caractère hygroscopique accélère la perméation de l'eau dans la cellule jusqu'à l'électrode opposée [60, 199]. Enfin, il a été montré que le PEDOT a une demie-vie de 55 heures à 120°C, suggérant qu'il est par nature assez peu stable [200]. De nombreux travaux se sont attachés à remplacer le PEDOT par des espèces plus stables. Les candidats ne manquent pas et les oxydes métalliques de type

P (oxydes de nickel, de vanadium, de tungstène ou de molybdène) [201, 202, 67] semblent pouvoir faire l'affaire, à condition qu'ils puissent être déposés par voie liquide.

Les oxydes métalliques transporteurs d'électrons

L'usage d'oxydes métalliques en couche transporteuse d'électrons a grandement contribué à allonger la durée de vie des cellules organiques, comparativement aux matériaux employés précédemment (LiF ou Ca). Insensibles à l'hydrolyse, les oxydes métalliques sont considérés comme stables. Ils possèdent même dans certains cas (TiO_x) des vertus de protection des autres couches contre les UV et l'oxygène [203]. Néanmoins, ils sont également sujets à certains mécanismes de vieillissement. Notamment, l'influence nuisible (mais réversible) de l'oxygène sur les propriétés de conduction du ZnO peut conduire à une dégradation des performances de cellules (cf. section 3.4.3 de la première partie). Des cellules employant du ZnO dopé à l'aluminium ont toutefois fait preuve d'une tenue dans le temps impeccable sur plus de 40 jours [204]. En général, il ressort donc de l'étude bibliographique que les oxydes métalliques de type n mènent à l'obtention de cellules photovoltaïques stables dans le temps.

9.1.2 Le cas du PCDTBT

La stabilité des cellules employant le PCDTBT a principalement été étudiée en la comparant avec celle du P3HT [87, 205]. Globalement, la couche active de PCDTBT est moins sensible aux dégradations (modifications de la morphologie et réactions chimiques) que celle de P3HT. L'étude de Peters *et al.*, du groupe de McGehee [87], prétend même que les cellules à base de PCDTBT (ITO/PEDOT/PCDTBT : $PC_{71}BM$/Ca/Al) encapsulées avec du verre ont une durée de vie proche de 7 ans, *i.e.*, elles conservent un rendement supérieur à 80 % du rendement initial pendant cette durée. Cette étude a fait grand bruit au moment de sa publication. Toutefois, la méthode employée pour calculer cette durée de vie est sujette à polémique. Comme base au calcul de la limite de 80 %, les auteurs prennent non pas le rendement de la cellule fraîchement confectionnée mais son rendement après la période de rodage, au début de la décroissance linéaire. Ils fixent la frontière entre ces deux modes à 1300 heures de vieillissement sous éclairement à 1 soleil sans UV, alors que les cellules ont déjà perdu 15 % de leur rendement initial à cet instant. Les annonces de durée de vie de cet article sont donc contestables. Leur comparaison avec le P3HT reste néanmoins valable. Au final, il reste que la couche active de PCDTBT est nettement plus stable que la couche active de P3HT.

Une étude de Street *et al.* [90] a montré que l'illumination prolongée des cellules de PCDTBT génère des états localisés profonds dans la bande interdite qui deviennent le siège de recombinaisons. D'autres facteurs comme l'élargissement des domaines dans la couche active ou le dopage accroissent la recombinaison des porteurs. Tous ces facteurs, susceptibles d'apparaître au cours du vieillissement, peuvent donc engendrer des pertes de performance.

9.1.3 Bilan

Chacune des couches constituant une cellule photovoltaïque organique est susceptible, à des degrés divers, de vieillir et d'occasionner une diminution des performances globales de la cellule. Les agents de ce vieillissement sont les mêmes pour tous les matériaux : lumière, oxygène, eau. Par ailleurs, la morphologie de la couche active évolue inéluctablement vers une ségrégation du donneur et de l'accepteur. Tous ces facteurs de vieillissement montent en puissance à des échelles de temps différentes. Allonger la durée de vie des cellules revient donc à ralentir l'apparition de ces facteurs, en se concentrant prioritairement sur les plus rapides.

Une stratégie pour éviter les dégradations consiste à trouver des matériaux stables ou non affectés par les agents réactifs, comme remplacer le calcium par un oxyde métallique. Une autre stratégie repose sur la limitation de l'exposition des cellules à ces agents. Ainsi, s'il est inévitable d'exposer les cellules à la lumière, il est possible de filtrer les longueurs d'onde néfastes de cette dernière (notamment les UV). L'encapsulation des cellules avec des matériaux barrières étale l'entrée et l'action de l'oxygène et de l'eau sur les cellules. Les contraintes sur les propriétés de perméation des matériaux employés sont imposées par la durée de vie désirée pour les cellules [206].

9.2 Étude du vieillissement des cellules à base de PCDTBT et TiO_x

9.2.1 Méthodes

Plusieurs méthodes permettent d'étudier le vieillissement des cellules sous différents angles. Une première façon consiste simplement à conserver les cellules dans le noir et sous atmosphère inerte pour vérifier s'il existe une dégradation liée à des facteurs intrinsèques.

Une deuxième méthode que nous avons mise en œuvre consiste à illuminer les cellules de façon continue sous atmosphère inerte, avec si possible un contrôle en température. Pour cela, deux protocoles différents sont employés. Pour les temps courts, les cellules sont gardées en boîte à gant, illuminées par un simulateur solaire avec lampe HMI calibrée à 100 $mW.cm^{-2}$. Leurs performances sont suivies automatiquement à intervalles réguliers. Pour les temps plus longs, les cellules sont soit encapsulées dans des sachets hermétiques, soit protégées par une lame de verre collée par-dessus la cathode. Les deux dispositifs doivent empêcher la perméation d'oxygène et de vapeur d'eau. Ces cellules sont ensuite transférées sous un simulateur solaire à l'air libre. Leurs caractéristiques J(V) sont mesurées régulièrement.

Les différences d'encapsulation, de simulateur solaire et de température ressentie par les cellules suscitent des variations dans les conditions d'exposition des cellules et donc dans leur vieillissement. Par exemple, les cellules vieillies en boîte à gant reçoivent plus d'UV que les autres. Les températures de fonctionnement des cellules varient également d'un dispositif à l'autre et ne sont pas suivies. Leur influence est donc inconnue. Il est difficile de déterminer quelle procédure de vieillissement est la plus représentative de l'usure « normale » que les cellules subiraient lors d'une utilisation dans la vie de tous les jours.

Cependant, toutes ces méthodes provoquent des dégradations des performances qu'il est possible d'étudier.

9.2.2 Stabilité intrinsèque

Une première étude détermine si les cellules sont intrinsèquement stables. Parmi toutes les cellules réalisées durant la thèse dont l'architecture est ITO / PEDOT VPAI / PCDTBT : $PC_{71}BM$/ TiO_x/ Al, deux lots de 6 cellules sont choisis aléatoirement. Ces lots ont été conservés 333 jours et 632 jours en boîte à gant, sans protection contre la luminosité ambiante mais sans exposition particulière à la lumière. Leurs performances après stockage sont mesurées et comparées à leurs performances initiales. Le tableau 9.1 compile les résultats.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Lot 1 T0	**892**	**10.3**	**58**	**5.3**
Ec. Type	4	0.4	2	0.2
Lot 1 + 333 jours	**897**	**11.2**	**58**	**5.8**
Ec. Type	4	0.2	1	0.2
Lot 2 T0	**905**	**9.6**	**60**	**5.3**
Ec. Type	11	0.5	3	0.5
Lot 2 + 632 jours	**909**	**10.3**	**59**	**5.6**
Ec. Type	11	0.4	4	0.5

Tableau 9.1 – Caractéristiques comparées des deux lots de 6 cellules, le jour de leur fabrication et après un stockage de plusieurs centaines de jours.

Entre les mesures initiales et les mesures après stockages, le simulateur solaire de référence a été changé, passant notamment d'une lampe HMI à une lampe Xenon. Même si la puissance délivrée par le simulateur est systématiquement calibrée avant mesure, les différences de spectre influent fortement sur les densités de courant mesurées. Ceci explique pourquoi le courant est notoirement supérieur (jusqu'à 1 mA.cm^{-2} supplémentaire) après le stockage. Des pertes de performance en J_{sc} peuvent donc être masquées par le changement de simulateur. Toutefois, indépendamment du courant (et du simulateur solaire), les tensions de circuit ouvert et les facteurs de forme sont identiques, démontrant une stabilité parfaite des cellules. Seuls deux lots sont donnés en exemple ici. La même stabilité a été observée sur au moins 4 autres lots de cellules identiques à celles-ci, répartis à travers la durée de la thèse. Ces résultats permettent de conclure que les cellules à base de PCDTBT sont parfaitement stables quand elles sont conservées à l'abri des agents oxydants de l'atmosphère (oxygène, eau) et de la lumière directe du soleil (UV).

9.2.3 Exposition à la lumière

Une étude de vieillissement sur 9800 heures a été menée sur 6 cellules. Les cellules étaient encapsulées en sachets et exposées à la lumière d'une lampe HMI régulièrement recalibrée à 100 mW.cm^{-2}. En raison d'aléas expérimentaux, l'illumination des cellules a été interrompue pendant 4300h après le point à 300h d'exposition. Pendant ce temps, les cellules sont

restées dans le noir sous atmosphère inerte. Puis, l'illumination a repris sans discontinuer entre les points 300h et 9800 h. Les observations du paragraphe précédent nous autorisent à ignorer cette interruption.

Entre les points à 450h et à 9800h (= 13 mois), les cellules sont restées stockées dans le même sachet. En conséquence ce dernier a jauni et, après plusieurs mois d'exposition, absorbait complètement toutes les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Par ailleurs, ce vieillissement l'a aussi rendu plus perméable ; de la vapeur d'eau et de l'oxygène sont susceptibles d'avoir atteint les cellules. Le tableau 9.2 et la figure 9.1 présentent l'évolution des performances à différentes étapes du vieillissement.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	R_{oc}	R_{sc}	R_s	R_{sh}
T0	**910**	**11.3**	**61**	**6.3**	**9**	**800**	**12**	**3350**
Ec. Type	8	0.3	3	0.3	1	300	4	2200
450 h	**846**	**11.0**	**47**	**4.4**	**20**	**307**	**21**	**490**
Ec. Type	29	0.3	5	0.7	3	71	1	350
9800 h	**570**	**10.3**	**34**	**2.0**	**63**	**214**	**400**	**1071**
Ec. Type	25	0.3	1	0.2	4	40	90	686

Tableau 9.2 – Caractéristiques initiales, puis après 450 h et 9800 h d'illumination d'une série de 6 cellules simples de PCDTBT. Toutes les résistances sont données en $\Omega.cm^{-2}$.

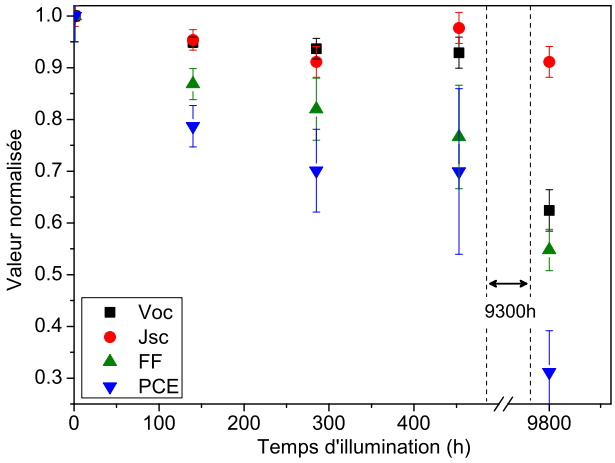
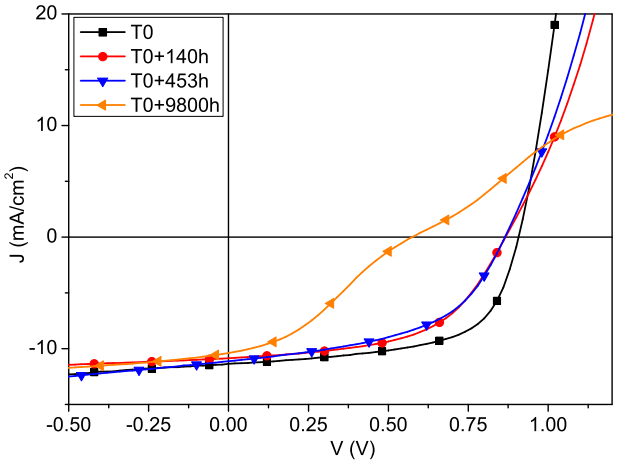
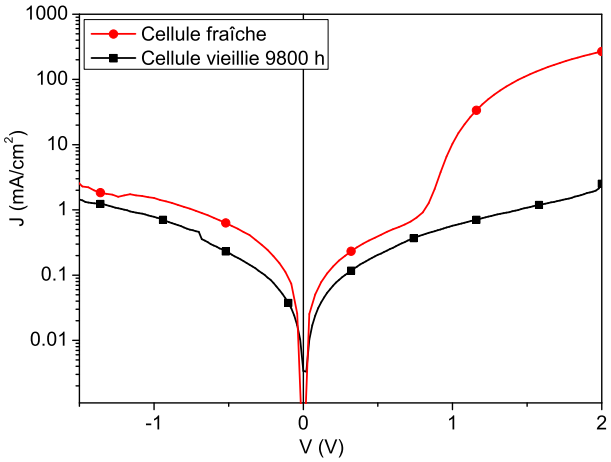


FIGURE 9.1 – Évolution des performances en fonction du temps d'exposition à la lumière.

La V_{oc} diminue petit à petit entre T0 et 450 h, puis perd un tiers de sa valeur entre 450h et 9800h. Le facteur de forme se dégrade lui aussi de façon considérable. Cette dégradation est provoquée notamment par un accroissement des résistances séries. A 9800h, la résistance série atteint près de 34 fois sa valeur initiale et une forme en S (ou contre-diode) apparait dans la courbe J(V) (figure 9.2). Ces deux observations concomitantes suggèrent qu'une barrière faiblement conductrice s'est formée à l'une des électrodes. Un suspect probable



(a) Courbes J(V) représentatives



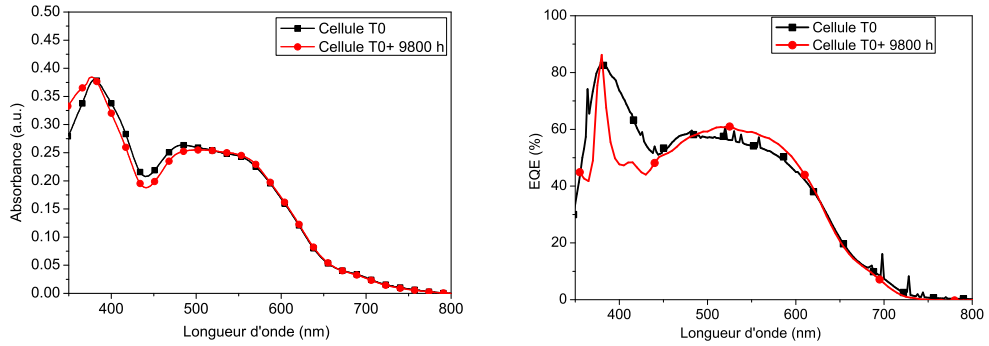
(b) Courbes J(V) dans le noir

FIGURE 9.2 – Évolution des courbes J(V) sous illumination et dans le noir en fonction du temps d'exposition à la lumière.

est l'oxydation de l'aluminium à son interface avec le TiO_x [111, 196].

La courbe J(V) obtenue à 9800 h explique la division par quatre de la R_{sh} par une moins bonne extraction du courant. La comparaison des courbes dans le noir de cellules fraîche et vieillie 9800h témoigne de l'absence de fuites supplémentaires dans la cellule vieillie. Par contre, il semble qu'après vieillissement il n'y ait plus d'injection de charges à tension positive, suggérant que les couches interfaciales se sont dégradées.

Extraordinairement, le J_{sc}, lui, n'a quasiment pas faibli. Il peut même être avancé que la capacité de la couche active à générer des charges est inchangée par le vieillissement, car à faible tension négative les courbes se rejoignent. La comparaison du spectre d'absorption et de l'EQE de la même cellule avant et après vieillissement (figure 9.3) confirme cette affirmation : les courbes sont quasiment identiques. Un petit affaiblissement de l'absorption est peut être remarquable en-deça de 500 nm de longueur d'onde. Les appareillages de mesure des spectres d'absorption et d'EQE ont été changés au cours de l'expérience. La différence de comportement des EQE entre 350 nm et 420 nm est attribuée avec certitude à ce changement.



(a) Spectre d'absorption (b) EQE

FIGURE 9.3 – Spectres d'absorption et d'EQE d'une même cellule de PCDTBT avant et après 9800h d'illumination.

En conclusion, après 9800 heures d'exposition à une lumière AM 1.5 (et 4300 heures de stockage dans le noir), les cellules conservent 30 % de leur rendement initial. Au cours de cette épreuve, la couche active reste intacte. Les pertes de performance sont uniquement provoquées par une dégradation des couches d'interface et des électrodes.

9.2.4 Caractérisation

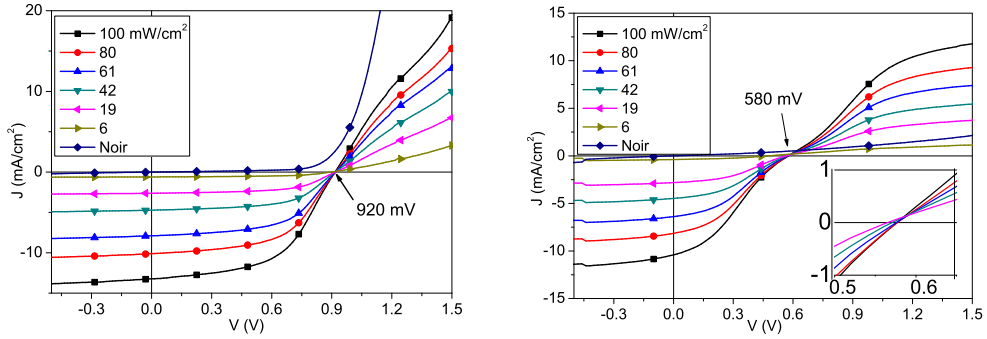
Origine de la baisse de tension

Afin de déterminer l'origine de la baisse de tension, des mesures J(V) à intensité variable (MIV) sont réalisées afin de comparer le potentiel de bandes plates des cellules vieillies avec celui de cellules fraîches. Des cellules fraîches ont donc été fabriquées à l'identique de celles qui ont été vieillies 9800h afin que les comparaisons soient légitimes. Les caractérisations sont réalisées sur une cellule représentative de chaque lot dont les performances sont

données dans le tableau 9.3. Les courbes J(V) apparaissent en figure 9.4.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Cellule fraîche	891	13.5	57	6.8
Cellule vieillie 9800h	551	10.4	33	1.91

Tableau 9.3 – Caractéristiques des cellules employées pour les mesures MIV.



(a) Cellule fraîche

(b) Cellule vieillie 9800h

FIGURE 9.4 – Détermination de la tension de bande plate : mesure du courant photogénéré sous diverses puissances d'illumination.

Les mesures MIV établissent que le potentiel de bande plate (V_{bp}) de la cellule fraîche vaut 920 mV, cette cellule délivrant 890 mV de V_{oc}. Après vieillissement, le potentiel de bande plate passe à 580 mV alors que la V_{oc} de la cellule tombe à 550 mV. L'erreur sur les valeurs de V_{bp} est de l'ordre de 15 mV. La baisse identique et simultanée de ces deux tensions laisse penser que, dans nos cellules, la décroissance de la V_{oc} serait dictée par une diminution du potentiel de bande plate.

Origine de la baisse du potentiel de bande plate

L'expérience suivante cherche à identifier la source de la baisse de tension de bande plate. La cellule fraîche identifiée au paragraphe précédent (tableau 9.3) est vieillie à son tour pendant 140h, en boîte à gant (les autres cellules du lot ont été également étudiées pour vérifier la représentativité). La figure 9.5 compare les vieillissements de ces cellules, le « lot 140 », aux précédentes (identifiées « lot 9800 »). Il apparait que les cellules du lot 140 ont vieilli beaucoup plus vite, notamment parce que le rodage se stabilise 20 % plus bas. Cette sénescence accélérée, reproductible, est attribuée au spectre plus riche en UV du simulateur solaire employé. Les courbes J(V) avant et après vieillissement sont comparées, figure 9.6.

Les courbes J(V) des cellules montrent que le lot 140 connait un vieillissement similaire au lot 9800, dont la caractéristique principale est une diminution forte de la V_{oc} et de la R_{sh}. La courbe J(V) du lot 140 vieilli ne présente pas de forme en S ni de résistance série très élevée. Cette absence est cohérente avec l'attribution de ces caractéristiques à la présence d'une couche isolante d'oxyde d'aluminium au sein des cellules du lot 9800. La cathode du

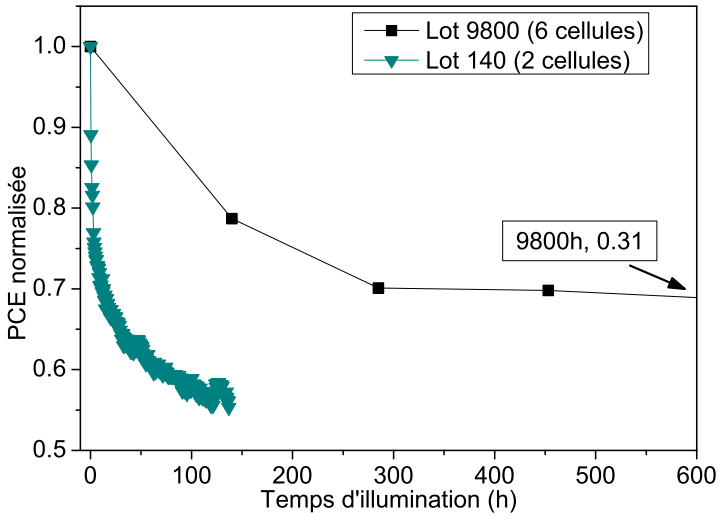


FIGURE 9.5 – PCE normalisée en fonction de la durée d'illumination du lot de 2 cellules vieillies en BAG et des 6 cellules vieillies 9800h.

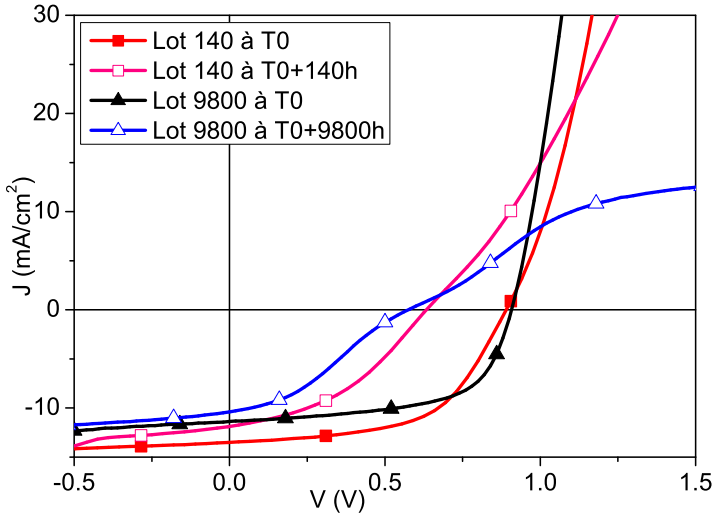


FIGURE 9.6 – Courbes J(V) avant et après vieillissement de 140h et 9800h des lots 140 et 9800.

lot 140 n'a pas eu l'occasion de s'oxyder au cours de son vieillissement à cause du temps plus court et de l'atmosphère contrôlée (boîte à gant). L'étude du V_{bp} des cellules du lot 140 donne un résultat très proche de celui du lot 9800. Pour une V_{oc} initiale de 891 mV, le potentiel de bandes plates mesuré pour les cellules du lot 140 est égal à 920 mV. Après 140h de vieillissement, la V_{oc} passe à 660 mV et le V_{bp} à 680 mV. Le lien trouvé ici entre V_{oc} et V_{bp} est rigoureusement identique à celui observé pour le lot 9800.

Des substrats de verre / ITO sur lesquels étaient déposées séparément chacune des couches constituant les cellules ont été mis à vieillir en même temps et dans les mêmes conditions que les cellules du lot 140. D'autres échantillons identiques ont été réalisés en même temps et conservés dans le noir en atmosphère inerte. Les travaux de sortie de ces échantillons ont été mesurés par KPFM calibré. Les échantillons n'ont jamais été exposés à l'air durant l'intégralité de l'expérience. Le tableau 9.4 donne les résultats :

Matériau	Travail de sortie **T0** (eV)	Travail de sortie **140h**	Variation
PEDOT sur ITO	5.1	4.97	- 0.13
TiO_x sur ITO	4.64	4.92	+0.28

Tableau 9.4 – Travaux de sortie (en eV) des matériaux avant et après vieillissement de 140 heures. L'erreur sur les valeurs est de 0.05 eV.

Les travaux de sortie varient notablement avec le vieillissement. Le PEDOT perd 0.13 eV et le TiO_x augmente de 0.28 eV. Les valeurs obtenues pour ce dernier sont surprenantes : son travail de sortie devrait plutôt se situer à 4.3 eV, valeur mesurée par UPS. Une seconde expérience de vieillissement pour ce matériau a donc été menée sur un substrat de verre. Le travail de sortie est encore une fois mesuré à 4.6 eV et de plus, la dégradation au bout de 160 heures de vieillissement se cantonne à 0.06 eV. Comme le TiO_x est très peu conducteur, il est difficile de mesurer son travail de sortie par KPFM. En conséquence, nous considérons ici que les travaux de sortie du TiO_x ne doivent être pris qu'en valeur relative. Par ailleurs, la dégradation observée sur verre est considérée comme la plus représentative, puisqu'en cellule le TiO_x n'est pas en contact avec l'ITO. Or, celui-ci peut avoir un rôle actif lors de l'exposition lumineuse. Il faut toutefois noter que le deuxième vieillissement a eu lieu avec un spectre solaire différent de la première expérience, notablement moins riche en UV. Les UV paraissent donc avoir un rôle dans l'altération des propriétés du TiO_x.

Cette expérience permet donc de remarquer une modification des travaux de sortie des matériaux d'interface allant dans le sens de la diminution du V_{bi}. L'addition des deux variations correspond à une réduction de 0.18 eV du V_{bi}, proche des 230 mV de V_{oc} et des 240 mV de V_{bp} perdus par les cellules. La discordance de 50 mV entre les variations de V_{bi} et celles des autres tensions est de l'ordre de l'erreur de mesure. Il est donc possible d'affirmer que la diminution de la V_{oc} et du V_{bp} sont liées à une réduction du V_{bi} provoquée par une modification des travaux de sortie des couches d'interface lors du vieillissement.

Recombinaisons

Avec la variation de l'illumination des cellules, il est également possible de déterminer les recombinaisons. En effectuant des démarches similaires à celles réalisées dans la partie 1 4.1.3, les coefficients d'idéalité suivants sont trouvés : 1.21 pour les cellules neuves, 1.25

pour les cellules vieillies 140 heures, et enfin 0.95 pour les cellules vieillies 9800 heures. L'erreur est de l'ordre de 0.1 pour chacune de ces valeurs.

Dans la partie 1, le coefficient d'idéalité des cellules neuves oscillait autour de 1.5, tandis que le coefficient d'idéalité mesuré sur d'autres cellules neuves au cours de la thèse fluctuait autour de 1.3. Il existe donc une variabilité assez forte d'une expérience à l'autre. Celle-ci dépend beaucoup des points aux très faibles intensités qui influent notablement sur la pente de la régression linéaire (et donc sur le coefficient d'idéalité).

En omettant la variabilité, ces résultats indiquent que les proportions relatives de chaque type de recombinaison n'évoluent pas ou peu avec le vieillissement. Cette indication renforce encore les arguments en faveur d'une parfaite stabilité de la couche active de PCDTBT : $PC_{71}BM$ au cours du vieillissement. Enfin, l'absence de recombinaisons monomoléculaires simultanément à la forte dégradation des interfaces dans les cellules vieillies 9800 heures renforce l'idée que ce type de recombinaisons est facilité par les interfaces.

En conclusion, nos cellules à base de PCDTBT présentent une stabilité temporelle intéressante. Leur rendement chute d'abord de 30 % au cours de la période de rodage, qui dure environ 300 heures. Cette perte est importante, et il serait intéressant d'en réduire l'ampleur. Cependant, il faut attendre 9500 heures supplémentaires pour que le rendement perde encore 40 % de sa valeur initiale. Une fois dans le régime de décroissance linéaire, les performances sont donc très stables. Les dégradations principales proviennent des couches d'interface, PEDOT et TiO_x, signifiant que le coeur de la cellule est particulièrement robuste.

9.3 Vieillissement spontané des cellules PCDTBT à base de ZnO

Le sous-chapitre ci-dessus a montré qu'une source de dégradation des performances des cellules à base de PCDTBT provient du TiO_x. Or, le ZnO représente une bonne alternative au TiO_x en termes de performances. Permet-il également aux cellules de mieux vieillir ? L'architecture des cellules étudiées dans ce chapitre est rappelée dans le tableau 9.5.

Aluminium
ZnO (40 nm)
PCDTBT : $PC_{71}BM$
PEDOT
ITO
Verre

Tableau 9.5 – Architecture des cellules simples de PCDTBT employant le ZnO.

9.3.1 Observations expérimentales

De même que pour les cellules utilisant du TiO_x, la première étude de vieillissement consiste à conserver les cellules dans le noir sous atmosphère inerte et contrôler leur évolution dans

ces conditions. Contrairement aux cellules de TiO_x, les cellules à base de ZnO sont très instables. La figure 9.7 compare les courbes J(V) d'une même cellule à base de ZnO mesurée immédiatement après l'évaporation de l'aluminium et après 12 heures de stockage dans le noir sous atmosphère inerte en boîte à gant. Toutes les performances sont dégradées, notamment parce qu'une forme en S fait son apparition. Celle-ci s'accentue avec le temps. Comme un tel comportement n'est pas observé pour les cellules employant le TiO_x, c'est bien le ZnO qui en est responsable.

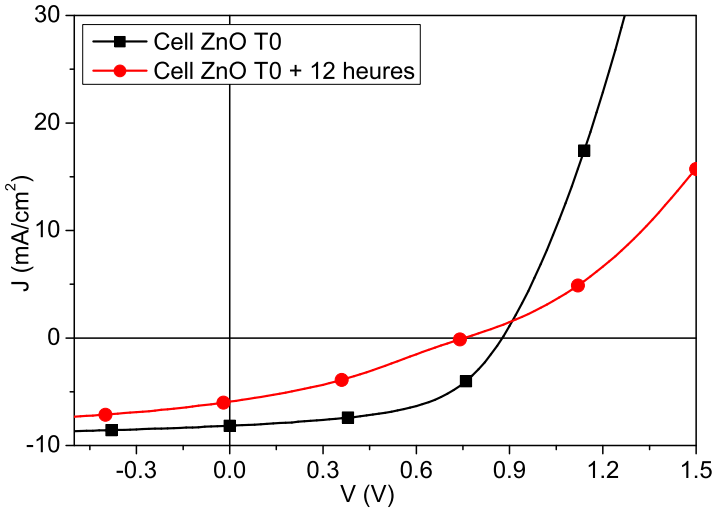


FIGURE 9.7 – Courbes J(V) d'une cellule de PCDTBT avec du ZnO interfacial, immédiatement après complétion de la cellule (T0) et 12h après stockage en conditions inertes.

9.3.2 Hypothèses sur l'origine de la forme en S

Une forme en S dans la courbe J(V) est le signe d'une accumulation localisée de charges. Comme le ZnO en est responsable, celle-ci doit avoir lieu aux alentours de cette couche. Il existe donc trois lieux possibles :

1. au sein du ZnO à cause d'oxygène adsorbé [207, 74]
2. à l'interface entre la couche active et le ZnO
3. à l'interface entre l'aluminium et le ZnO

Des expériences successives permettent de discriminer ces hypothèses. Dans le premier cas, de nombreux articles scientifiques [72, 73, 74, 75, 208] relatent la présence de formes en S dans les courbes J(V) à cause d'oxygène adsorbé à la surface du ZnO. Normalement, cet artéfact disparait lorsque les cellules sont soumises à un rayonnement UV. Dans notre cas, la forme en S persiste même après 45 minutes d'exposition aux UV. De plus, cette hypothèse est hautement improbable étant donné que la forme en S, inexistante initialement, apparait après un stockage court en atmosphère exempte d'oxygène.

Pour éprouver la deuxième hypothèse, l'expérience suivante est réalisée : deux lots de cellules identiques ITO / PEDOT / PCDTBT / ZnO sont confectionnés simultanément. La cathode d'aluminium est évaporée à T0 uniquement sur le premier lot de cellules. Après douze heures d'attente, l'électrode d'aluminium est évaporée sur le second lot. Les courbes J(V) de cellules représentatives sont données en figure 9.8.

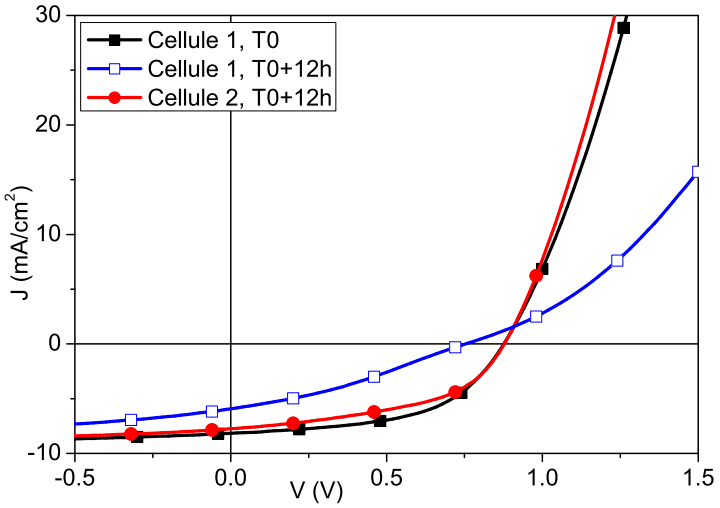


FIGURE 9.8 – Courbes J(V) d'une cellule du lot 1 à T0, puis après 12 heures de stockage, et d'une cellule du lot 2 immédiatement après l'évaporation de sa cathode.

Douze heures après évaporation de l'électrode d'aluminium, les cellules du lot 1 ont développé une forme en S, tandis que pour le même temps de contact entre la couche active et le ZnO, les cellules du lot 2 en sont exemptes. Cette expérience prouve que le vieillissement ne se produit pas à l'interface entre la couche active et le ZnO, ni même au sein du ZnO, mais bien plutôt à l'interface entre le ZnO et l'aluminium (l'hypothèse 3).

L'hypothèse 3 est confirmée par une expérience simple dont le résultat apparaît sur la figure 9.9 : de l'HTL Solar N est incorporé entre le ZnO et l'aluminium. La courbe J(V) reste inchangée 12 heures après et dans les jours qui suivent (la différence de courant vient du fait que le soleil n'a pas été calibré pour la mesure à T0 + 12 heures).

Ainsi, ces expériences successives démontrent que la forme en S survenant dans les courbes J(V) des cellules à base de ZnO après 12 heures de stockage résulte d'une accumulation de charges localisée à l'interface entre le ZnO et l'aluminium. Ce qui nous mène à la question suivante : quel mécanisme conduit à cette accumulation ?

La modification drastique des courbes J(V) après 12 heures de stockage apporte un élément de réponse : la R_s augmente. Ceci suggère que l'accumulation de charges est produite par l'apparition d'une couche isolante entre le ZnO et l'aluminium. L'oxyde d'aluminium se trouve immédiatement suspecté. Le potentiel chimique du couple ZnO/Zn se situe à -0.44 V tandis que celui du couple Al_2O_3/Al se trouve à -2.39 V. Avec presque deux volts d'écart, la réaction d'oxydation de l'aluminium par le ZnO est extrêmement favorable. Un mécanisme possible pour l'apparition de l'accumulation de charges est donc que le ZnO

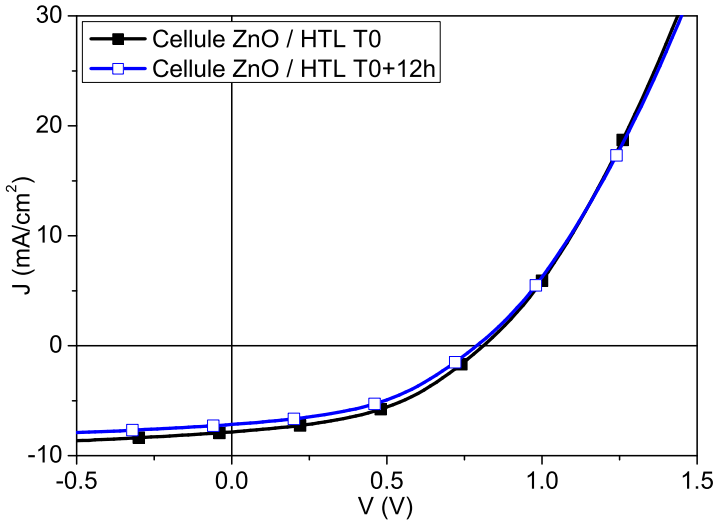


FIGURE 9.9 – Courbes J(V) d'une cellule incorporant de l'HTL entre le ZnO et l'aluminium, à T0 et 12 heures après.

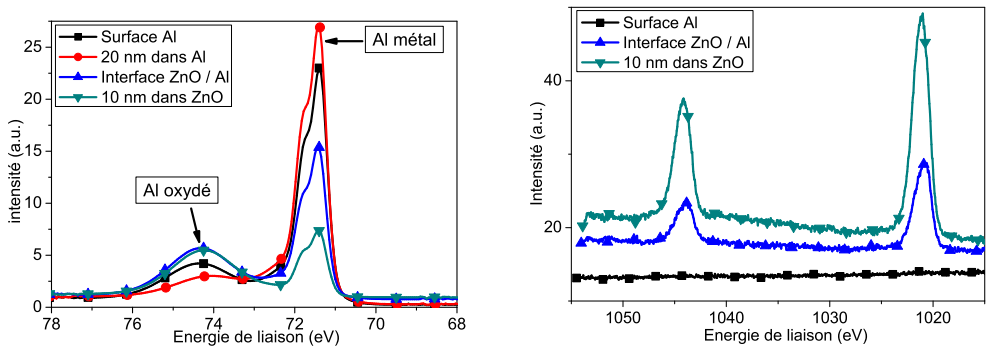
oxyderait l'aluminium, produisant de l'oxyde d'aluminium qui bloquerait le passage des charges. Une force de cette hypothèse tient à ce qu'elle ne repose sur aucune intervention d'élément extérieur à la cellule, ce qui respecte la contrainte imposée par le stockage dans le noir en atmosphère inerte.

9.3.3 Démonstration expérimentale

Afin d'écarter définitivement l'autre mécanisme pouvant mener à une accumulation de charges - une modification des niveaux d'énergie créant une barrière énergétique - les travaux de sortie de l'aluminium frais et de la surface d'aluminium exposée au ZnO sont comparés. De l'aluminium est évaporé sur plusieurs substrats de verre, puis du ZnO en nanoparticules (40 nm) est immédiatement déposé par-dessus la moitié d'entre eux. Tous les échantillons sont en permanence conservés en atmosphère inerte, dans une même enveloppe hermétiquement scellée. Après une semaine d'attente, le ZnO est nettoyé avec de l'isopropanol (le dégagement effectif des nanoparticules est constaté par microscopie électronique à balayage). Sans jamais quitter l'atmosphère inerte, les travaux de sortie des échantillons d'aluminium exposés ou non au ZnO sont mesurés. Une différence de 0.15± 0.05 eV est constatée, cohérente avec la présence prononcée d'oxyde d'aluminium sur l'aluminium exposé au ZnO (plus haut en énergie que l'aluminium frais) [209, 210, 211]. Par rapport à l'ampleur de la forme en S observée en cellule au bout d'une semaine (aplatissement sur plus de 1 V), cette maigre différence de travaux de sortie exclut la culpabilité d'une barrière énergétique et conforte l'hypothèse de la couche isolante d'oxyde d'aluminium.

Pour prouver définitivement l'apparition d'oxyde d'aluminium à l'interface ZnO/Al, une couche de ZnO en nanoparticules est déposée sur du verre. Par-dessus, 40 nm d'aluminium sont évaporés. Après une semaine d'attente sous atmosphère inerte (une cellule complète,

fabriquée simultanément dans les mêmes conditions, confirme que la forme en S est apparue dans ce laps de temps), cet échantillon est étudié par XPS. Jocelyne Leroy a accompli les mesures XPS au sein du CEA-DSM/IRAMIS/SPCSI à Saclay. Une petite zone au centre de l'échantillon est creusée par bombardement ionique et des caractérisations XPS sont réalisées au fur et à mesure de l'avancée. La figure 9.10 montre l'évolution des pics des orbitales Al2p et Zn2p de l'aluminium et du zinc.



(a) Orbitales Al2p (b) Orbitales Zn2p

FIGURE 9.10 – Mesures XPS de l'échantillon ZnO / Alu à différentes profondeurs à partir de la surface.

En surface, l'aluminium est recouvert d'une mince couche d'oxyde d'aluminium, présente à cause d'impuretés dans l'atmosphère inerte. Il n'y a pas de zinc. Au milieu de la couche d'aluminium (20 nm), seul de l'aluminium métallique est présent. A l'interface entre le ZnO et l'aluminium (dont la position est confirmée par l'apparition des pics du Zn), une très forte proportion de l'aluminium est oxydée, beaucoup plus qu'en surface. C'est cette forte différence (+35 % relatifs) qui permet d'affirmer qu'il y a bien une oxydation supplémentaire de l'aluminium en contact avec le ZnO. Enfin, à 10 nm dans la couche de Zn, il reste des traces d'aluminium (pénétration de l'Al entre les nanoparticules lors de l'évaporation sous vide) dont la plus grande part est oxydée.

Ces mesures XPS confirment qu'au sein d'une cellule, le ZnO oxyde très rapidement la cathode d'aluminium, produisant à leur interface commune une strate d'oxyde d'aluminium. Cette interface bloquante pour les charges provoque leur accumulation, révélée par une forme en S dans les courbes J(V) des cellules et une augmentation de plus en plus importante de la R_s. En conséquence, le rendement de la cellule se trouve considérablement réduit,

9.4 Conclusion

L'étude du vieillissement des cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ a montré que la couche active elle-même est particulièrement stable. Ainsi, elle peut délivrer un courant quasiment constant au cours de 9800 heures d'illumination continue. Cette durée représente deux ans et quart d'un usage dans la vie courante avec l'hypothèse de 12 heures d'illumination par jour.

En revanche, les couches interfaciales de transport de charges se dégradent au cours du temps, ce qui engendre des pertes de rendement. Ces dégradations se traduisent notamment par une diminution de la V_{oc} et du facteur de forme.

Parallèlement, la cathode d'aluminium est particulièrement sensible à l'oxydation. Celle-ci peut être provoquée par la couche inférieure, comme c'est le cas avec le ZnO. L'usage de l'aluminium impose donc des contraintes supplémentaires dans le choix des matériaux avec lesquels il se trouve en contact.

La durée de vie des cellules photovoltaïques organiques est donc actuellement limitée par les matériaux d'interface, pour lesquels il existe de nombreuses alternatives. Puisque la couche active reste, elle, inchangée après 10 000 heures d'illumination, les cellules organiques semblent avoir largement le potentiel d'atteindre des stabilités remplissant les critères de commercialisation.

9.5 Vieillissement des cellules à base de Polymère 2

Le vieillissement du polymère 2 a été très peu étudié par la communauté scientifique. En juillet 2013, un seul article traitait véritablement du sujet selon Scopus. Celui-ci expose des cellules constituées de ITO/ZnO/ P2 : $PC_{71}BM$/ MoO_3 / Ag à une lumière riche en UV dans l'air. La dégradation principale des performances provient de la photo-oxydation de la couche active par l'action conjointe de l'atmosphère et des UV, qui se produit en moins de 30 minutes. Le P2 vieillit donc très vite lorsqu'il est exposé à l'air ambiant. Un autre article très récent se contente d'observer qu'après 60 jours de stockage dans le noir et sous azote, des cellules de P2 avec calcium - aluminium perdent 10 % de leur rendement initial.

A notre échelle, la sensibilité du P2 à la photo-oxydation a été vérifiée très simplement : une couche active de ce polymère sur du verre laissée à l'air sous une lumière de 1 soleil passe en quelques heures de sa teinte verte habituelle à une coloration marron foncée.

Dans notre cas, le vieillissement des cellules simples à base de P2 est étudié de manière similaire à ce qui a été fait pour le PCDTBT. Toutefois, à cause de problèmes expérimentaux et de reproductibilité, les données disponibles pour ces cellules sont moins complètes. Tous les vieillissements présentés ci-dessous ont eu lieu en boîte à gantavec un simulateur solaire riche en UV.

Les cellules étudiées possèdent la structure suivante : ITO / PEDOT VPAI ou HTL Solar N / P2 : $PC_{71}BM$/ TiO_x / Al. Les deux types de PEDOT sont comparés : le PEDOT VPAI pour fournir une comparaison avec les cellules de PCDTBT et l'HTL Solar N parce que c'est ce PEDOT qui est employé en tandems.

9.5.1 Vieillissement en stockage

La stabilité des cellules à base de P2 lorsqu'elles sont stockées en atmosphère inerte et sous éclairage ambiant (lumière d'une pièce) est d'abord évaluée. Les performances de deux lots de six et huit cellules respectivement sont comparées le jour de fabrication des cellules et après 362 jours de stockage. Le tableau 9.6 compile les résultats.

A cause du changement de simulateur solaire (lampe Xenon au lieu de HMI) entre les points

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
PEDOT VPAI T0	**715**	**12.7**	**50**	**4.6**
Ecart type	5	0.4	3	0.4
PEDOT VPAI 362j	**718**	**14.4**	**46**	**4.7**
Ecart type	5	0.3	1	0.2
HTL Solar T0	**680**	**13.1**	**49**	**4.4**
Ecart type	31	0.6	5	0.8
HTL Solar 362j	**577**	**13.4**	**40**	**3.0**
Ecart type	31	0.7	2	0.4

Tableau 9.6 – Caractéristiques moyennes de cellules à base de P2 le jour de leur fabrication et 362 jours après.

de mesure, les J_{sc} ne sont pas comparables. Toutefois, les cellules employant le PEDOT VPAI démontrent une stabilité temporelle proche de celle des cellules à base de PCDTBT : aucune perte en V_{oc} et une faible diminution de FF. Celle-ci peut d'ailleurs simplement être une conséquence mécanique de l'augmentation du courant.

A contrario, les cellules incorporant de l'HTL Solar vieillissent mal. La V_{oc} perd 100 mV, et le facteur de forme 10 % absolus. Le courant est identique malgré le changement de lampe donc la capacité de génération des cellules s'est probablement affaiblie.

Ces résultats indiquent que les cellules de P2 employant le PEDOT VPAI sont à peu près aussi stables que celles de PCDTBT. Par contre, les cellules à base d'HTL Solar s'altèrent au cours du temps, même en atmosphère inerte et sans illumination particulière. Il faut donc s'attendre à ce que ces cellules soient également moins stables sous illumination. Cela sera probablement également le cas pour les cellules tandems.

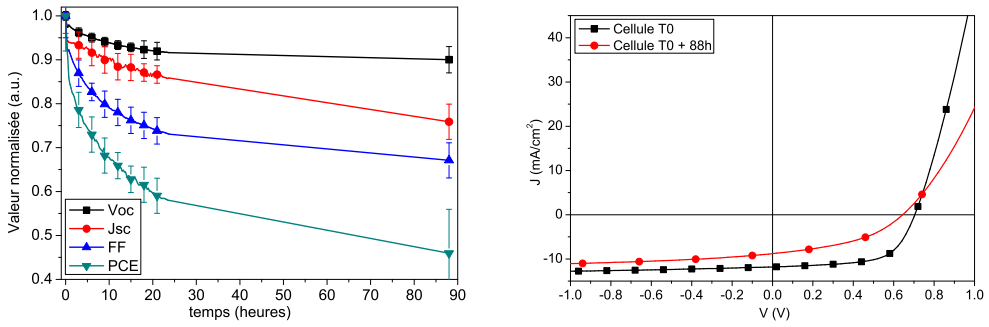
9.5.2 Vieillissement sous illumination des cellules avec le PEDOT VPAI

Dans une première expérience, les cellules avec le PEDOT VPAI sont étudiées. La figure 9.11 expose l'évolution moyenne normalisée des performances de 5 de ces cellules au cours de 88 heures d'illumination, tandis que le tableau 9.7 en détaille les valeurs absolues.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Cellules fraîches	**710**	**11.2**	**60**	**4.8**
Ecart type	7	0.4	3	0.4
Cellules vieilies 88h	**640**	**8.5**	**40**	**2.21**
Ecart type	18	0.3	2	0.2

Tableau 9.7 – Caractéristiques moyennes des 4 cellules avant et après 88 heures de vieillissement.

Après 88 heures de vieillissement, les cellules de P2 ne conservent en moyenne que 45 % de leur rendement initial. Dans des conditions identiques de vieillissement, les cellules de PCDTBT gardaient, elles, 60 % de leur efficacité d'origine. Les cellules de P2 vieillissent donc plus vite. Étant composées des mêmes électrodes, elles souffrent des mêmes maux : une

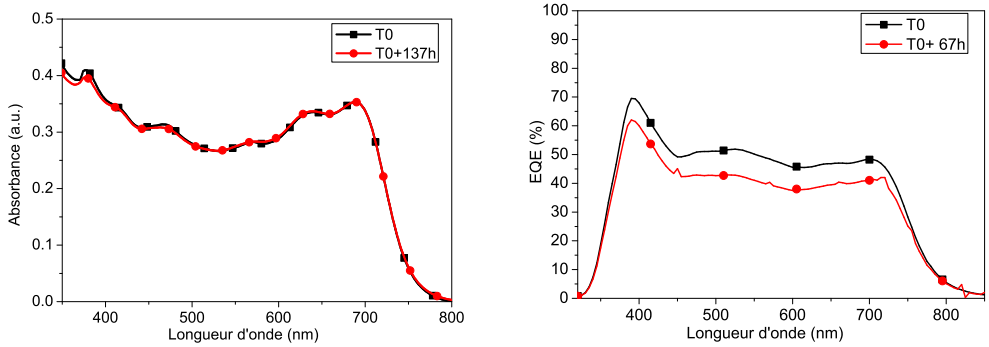


(a) Performances moyennes normalisées (b) Courbes J(V) caractéristiques

FIGURE 9.11 – Evolution des performances de 4 cellules de P2 en fonction du temps.

baisse de la V_{oc}, que l'on peut lier à une réduction du potentiel de bande plate concomitante à une variation des travaux de sortie des électrodes.

Cependant, la baisse de la V_{oc} ne suffit pas à expliquer l'ampleur de la déliquescence des performances des cellules de P2. Contrairement aux cellules de PCDTBT, le J_{sc} (qui perd 2.7 $mA.cm^{-2}$) et le FF (-20%) sont également très affectés. Les courbes J(V) (figure 9.11) indiquent qu'à une polarisation négative de 1 V, la cellule vieillie atteint à peine le courant de court-circuit de la cellule neuve. Or, les spectres d'absorption du P2 avant et après vieillissement (figure 9.12) sont rigoureusement identiques. La photo-oxydation rapportée par [212] n'a donc pas lieu sous atmosphère inerte. De son côté, l'EQE accuse un aplatissement généralisé mais conserve la même allure. Cela signifie que c'est l'extraction de charge qui se dégrade et non leur production. Il semble donc que la couche active n'évolue pas au cours du vieillissement. Pour en avoir la certitude, il faudrait caractériser sa morphologie (taille des domaines) en plus du spectre d'absorption. Cela n'a pas été fait.

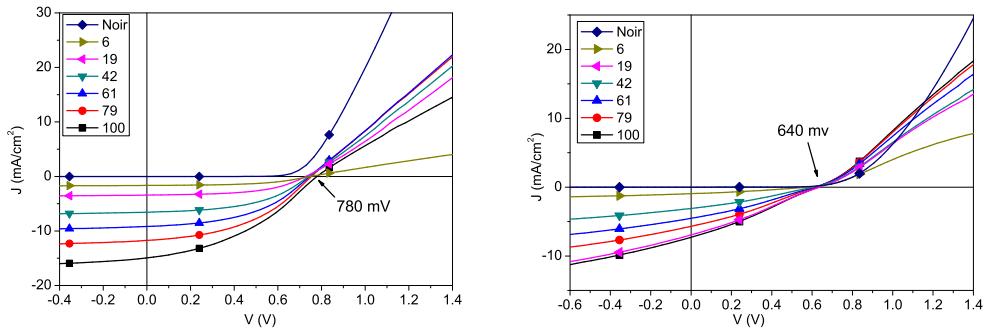


(a) Spectres d'absorption (b) EQE

FIGURE 9.12 – Spectres d'absorption et EQE d'une cellule de P2 neuve, puis vieillie 67 heures sous illumination.

La figure 9.13 illustre la mesure du potentiel de bandes plates d'une cellule de P2 avant et après vieillissement. La cellule mesurée ici n'appartient pas au lot précédent. Elle a été

vieillie dans des conditions identiques mais pour un temps un peu plus court. Elle affiche à T0 un V_{bp} de 780 mV pour une V_{oc} de 710 mV ; et un V_{bp} de 640 mV après 67 heures d'illumination pour une V_{oc} de 620 mV Les travaux de sortie des différents matériaux n'ont pas été mesurés lors de cette expérience. Ainsi, la diminution de la tension de circuit ouvert peut encore une fois être liée à une réduction du potentiel de bandes plates. Toutefois, ici les variations de ces deux grandeurs sont différentes.



(a) Cellule P2 à T0

(b) Cellule P2 vieillie 67 heures

FIGURE 9.13 – Mesure expérimentale du potentiel de bandes plates sur des cellules de P2 avant et après vieillissement de 67 heures.

Donc, de même que pour les cellules de PCDTBT, les couches interfaciales vieillissent. Une partie de la diminution du J_{sc} et du FF peut leur être imputée, si l'on suppose que leur altération se traduit par une moins bonne capacité à extraire les charges. Toutefois, il existe probablement une autre source de dégénérescence, puisque le J_{sc} continue à se dégrader entre 20 heures et 88 heures d'illumination alors même que la V_{oc} semble se stabiliser dans ce laps de temps. Cette autre source n'a pas été identifiée.

En conclusion, les performances des cellules à base de P2 diminuent plus rapidement que celles à base de PCDTBT, mais pour des raisons largement similaires. La modification des travaux de sortie des matériaux interfaciaux (PEDOT et TiO_x) altère le fonctionnement des cellules. L'extraction des charges est également affectée. La couche active en elle-même semble être stable sous atmosphère inerte.

Remarque sur les potentiels de bande plate

Il est remarquable que le potentiel de bandes plates mesuré pour la cellule de P2 neuve, à 780 mV, est très différent des 920 mV mesurés pour la cellule neuve de PCDTBT, alors même que les électrodes et les matériaux interfaciaux sont identiques (ITO/PEDOT VPAI d'un coté, TiO_x/Al de l'autre). Cette disparité montre une fois encore que dans les matériaux organiques, le potentiel de bandes plates se distingue du potentiel de diffusion. L'altérité entre ces deux notions provient notamment de la non-planéité des bandes au sein de la couche organique [16].

Notons de plus que l'écart de 140 mV entre les potentiels de bandes plates des deux cellules correspond, à l'erreur de mesure près, aux 150 mV d'écart existant entre les LUMO des

deux polymères. Pour rappel, les niveaux d'énergie des polymères s'établissent à -3.20 eV et à -3.35 eV de LUMO pour le PCDTBT et le P2 respectivement, tandis que leurs HOMO se situent toutes deux à -5.1 eV. L'entièreté des autres composants est identique d'une cellule à l'autre.

L'hypothèse que la différence d'énergie des LUMO entre le P2 et le PCDTBT induit des différences dans la manière dont les niveaux d'énergie des couches actives s'alignent avec ceux des matériaux interfaciaux pourrait expliquer pourquoi une même altération du travail de sortie du TiO_x provoque une grosse dégradation de l'extraction de charges au sein des cellules de P2 et non dans celles de PCDTBT.

Il aurait été particulièrement intéressant d'approfondir cette question de l'alignement des niveaux d'énergie en coordonnant les vieillissements avec des observations de l'évolution de ces niveaux dans chaque matériau, ainsi que par la mesure des niveaux de Fermi (par UPS ou par spectroscopie d'impédance par exemple).

9.5.3 Vieillissement sous illumination de cellules avec l'HTL Solar N

La stabilité des cellules simples employant l'HTL Solar N est comparée à la stabilité des cellules équivalentes utilisant le PEDOT VPAI. Ici, les résultats s'appuient sur un nombre restreint d'échantillons et d'expériences. Les conclusions ne sont donc qu'indicatives.

Trois lots de deux cellules sont vieillis simultanément pendant 137 heures sous illumination en boîte à gant. Les architectures des cellules sont les suivantes :
– Lot 1 : ITO / **PEDOT VPAI** / **PCDTBT : $PC_{71}BM$** / TiO_x/ Al.
– Lot 2 : ITO / **HTL Solar** / **PCDTBT : $PC_{71}BM$** / TiO_x/ Al.
– Lot 3 : ITO / **HTL Solar** / **P2 : $PC_{71}BM$** / TiO_x/ Al.
Il aurait été intéressant de disposer également du lot de cellules groupant PEDOT VPAI et couche active de P2, mais celui-ci a été victime de déficiences. Il a donc été exclu. La figure 9.14 montre l'évolution caractéristique du rendement de ces trois lots en fonction du temps d'illumination, tandis que les performances initiales et finales sont résumées dans le tableau 9.8.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
Lot 1 T0	**885**	**13.6**	**56**	**6.7**
Ecart type	8	0.2	1	0.1
Lot 1 T0 + 137 h	**648**	**11.9**	**42**	**3.22**
Ecart type	21	0.1	1	0.2
Lot 2 T0	**590**	**13.2**	**48**	**3.7**
Ecart type	1	0.1	1	0.1
Lot 2 T0 + 137 h	**318**	**8.85**	**34**	**1.0**
Ecart type	1	0.2	1	0.2
Lot 3 T0	**452**	**12.5**	**37**	**2.1**
Ecart type	12	0.1	1	0.1
Lot 3 T0 + 137 h	**337**	**3.22**	**25**	**0.25**
Ecart type	20	0.1	2	0.1

Tableau 9.8 – Caractéristiques moyennes des trois lots avant et après vieillissement.

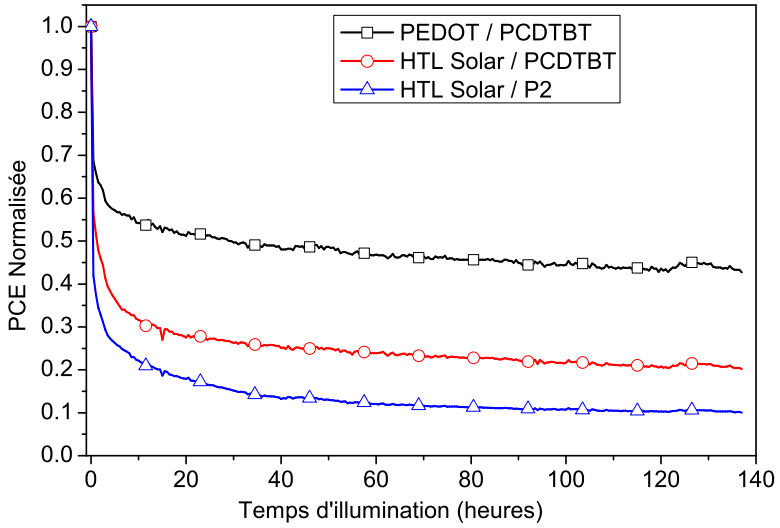


FIGURE 9.14 – Évolution caractéristique du rendement des trois lots de cellules simples en fonction du temps.

Globalement, les cellules pourvues d'HTL vieillissent plus mal que leurs homologues avec du PEDOT. La dégradation initiale (exponentielle) est beaucoup plus marquée pour l'HTL que pour le PEDOT VPAI, mais une fois stabilisées les performances évoluent similairement. Pourtant, le travail de sortie de l'HTL Solar N ne varie pas au cours de l'illumination (il reste constant à 4.9 eV), alors qu'il a été observé que celui du PEDOT VPAI varie légèrement (0.1 eV). L'explication de la différence de vieillissement se trouve donc ailleurs. La déliquescence des cellules de P2 avec HTL Solar est catastrophique. Ces cellules commençaient avec une mauvaise V_{oc}, la question de leur représentativité se pose donc.

Dans tous les cas, c'est surtout la baisse du courant qui constitue la majeure partie des pertes de rendements. Indépendamment du travail de sortie (qui ne varie pas), de nombreux phénomènes pourraient expliquer ces observations. Par exemple, il se pourrait qu'à l'interface entre l'HTL et la couche active les molécules changent d'orientation au cours du temps et que la nouvelle configuration soit défavorable au passage des charges pour que le courant diminue nettement. Une autre source possible est une altération de l'interface entre l'ITO et l'HTL Solar, qui n'a pas du tout été examiné.

Malheureusement, le vieillissement des cellules à base d'HTL Solar n'a pas été suffisamment étudié pour qu'il soit possible de déterminer la représentativité des dégradations observées, ni de les expliquer. Nous nous bornerons donc à remarquer que les cellules à base d'HTL Solar sont moins stables que celles à base de PEDOT VPAI.

9.6 Cellules tandems PCDTBT / P2

La stabilité des cellules tandems en stockage sous atmosphère inerte a déjà été examinée au cours de la partie 2 (8.3.2). Cet examen avait montré qu'il est difficile de quantifier les pertes exactes des cellules à cause du changement de simulateur solaire. Néanmoins, le fait que la

V_{oc} et le FF se détériore indique que les tandems ne sont pas très stables intrinsèquement. Ce résultat est peu surprenant, étant donné que les cellules simples employant l'HTL Solar sont elles-mêmes instables dans les conditions de stockage. Ce sous-chapitre s'intéresse maintenant à la stabilité sous éclairement.

9.6.1 Stabilité sous éclairement

Un lot représentatif de 6 cellules tandems à l'architecture ITO / PEDOT VPAI / PCDTBT : $PC_{71}BM$/ ZnO / HTL Solar / P2 : $PC_{71}BM$/ TiO_x/ Al est vieilli en boîte à gant sous illumination continue pendant 65 heures. Les épaisseurs des couches actives mesurent respectivement 150 nm et 135 nm. Les moyennes avant et après vieillissement sont données dans le tableau 9.9, les évolutions des performances apparaissent en figure 9.15 et les courbes J(V) caractéristiques dans la figure 9.16.

	V_{oc} mV	Jsc mA.cm^{-2}	FF %	PCE %	$R_{oc}\Omega.cm^{-2}$	$R_{sc}\Omega.cm^{-2}$
Tandems T0	**1296**	**6.3**	**41**	**3.4**	**84**	**1040**
Ecart type	14	0.1	2	0.3	13	180
Cellules vieilies 66h	**1160**	**5.5**	**36**	**2.3**	**108**	**585**
Ecart type	18	0.2	1	0.1	10	24

Tableau 9.9 – Caractéristiques moyennes des 6 cellules tandems avant et après 65 heures de vieillissement.

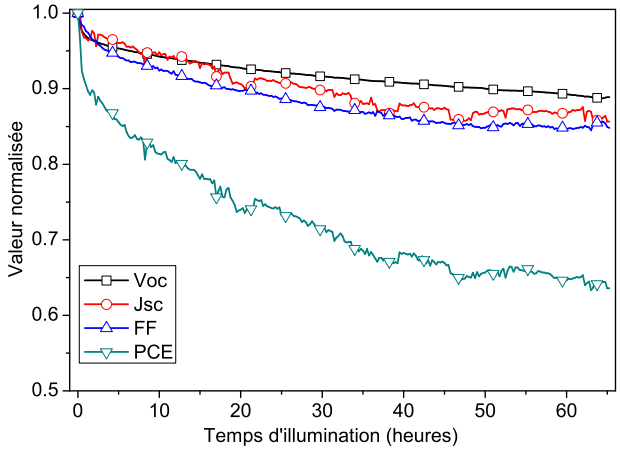


FIGURE 9.15 – Évolution des caractéristiques d'une cellule tandem représentative en fonction du temps d'illumination.

Les cellules tandems de cette expérience accusent des pertes de 140 mV de V_{oc}, 0.8 mA.cm^{-2} en J_{sc} et 5 % de FF lors du vieillissement, conservant ainsi 67 % de leur rendement initial. Comparativement, pour un vieillissement de cette durée, les cellules simples de PCDTBT perdaient 40 % de leur rendement en boîte à gant, et 10 % en extérieur, tandis que le rendement des cellules simples de P2 (avec PEDOT VPAI) s'enfonçaient de 45 %. Les cellules tandems étudiées ici font donc preuve d'une meilleure stabilité.

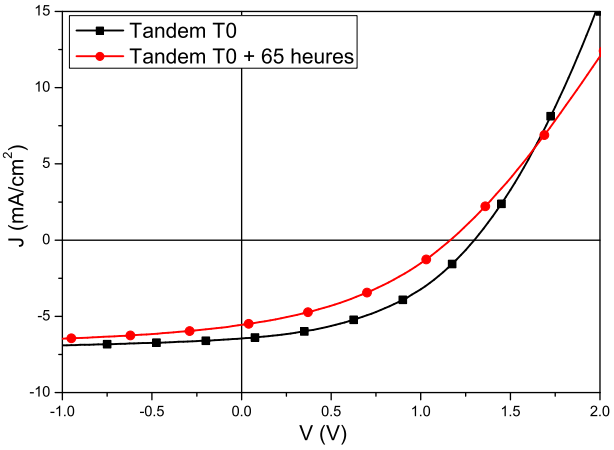


FIGURE 9.16 – Courbes J(V) caractéristiques d'une cellule tandem, fraîche et vieillie 65 heures sous illumination.

Toutefois, il existe une grande variation des résultats du vieillissement de cellules tandems. Par exemple, le tableau 9.10 et la figure 9.17 présentent les variations de performances d'un autre lot de 4 cellules tandems ayant la même architecture que précédemment mais des épaisseurs de CA différentes (environ 80 nm et 80 nm pour chaque CA). Ce lot a été vieilli en boîte à gant sous illumination continue pendant 20 heures.

	V_{oc} mV	J_{sc} mA.cm^{-2}	FF %	PCE %
T0	**1393**	**6.0**	**48**	**4.0**
Ecart type	25	0.2	2	0.2
T0 + 20 h	**1085**	**5.27**	**41**	**2.3**
Ecart type	24	0.1	1	0.1

Tableau 9.10 – Caractéristiques moyennes d'un lot de 4 tandems vieilli 20 heures.

Même si la durée d'exposition à la lumière était beaucoup plus courte dans cette expérience que dans l'autre, la baisse de performances a été plus prononcée (et donc plus rapide). Les courbes J(V) exhibent la même altération après vieillissement : délabrement de l'extraction de charges, résistances séries en augmentation et surtout abaissement de la V_{oc}. Celle-ci diminue de 315 mV pour le lot de cellules vieillies 20 heures, tandis qu'elle ne baisse que de 140 mV pour le lot vieilli 65 heures présenté ci-dessus.

Enfin, lors d'une troisième expérience, deux cellules tandems (même architecture que précédemment) d'épaisseurs 70 nm (PCDTBT) et 120 nm (P2) étaient conservées sous illumination continue en boîte à gant pendant 137 heures. Elles ont vu leur V_{oc} moyenne passer de 1210 mV à T0, à 575 mV après 20 heures d'éclairement, et ont fini à 450 mV après 137 heures.

L'étude des cellules simples a démontré que ce sont surtout les couches interfaciales qui vieillissent avec l'illumination. Dans les exemples qui précèdent, la V_{oc} diminue d'autant plus que les couches actives sont minces : au bout de 20 heures, la V_{oc} a peu bougé pour les

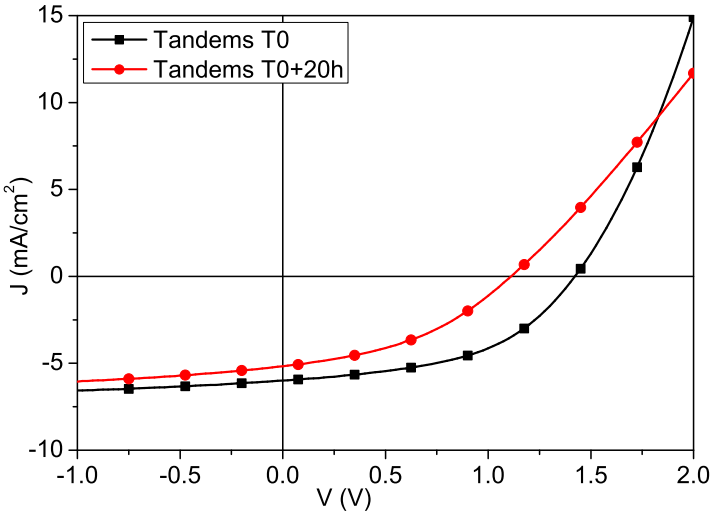


FIGURE 9.17 – Courbes J(V) caractéristiques d'une cellule tandem fraîche et vieillie 20 heures sous illumination.

cellules dont la couche active de PCDTBT est épaisse de 150 nm. Elle diminue de 315 mV quand le PCDTBT mesure 80 nm et de 575 mV quand il mesure 70 nm d'épaisseur. Or, les couches actives filtrent une partie de la lumière. La baisse de V_{oc} semble donc pouvoir être corrélée à l'intensité de l'exposition lumineuse des couches d'interface.

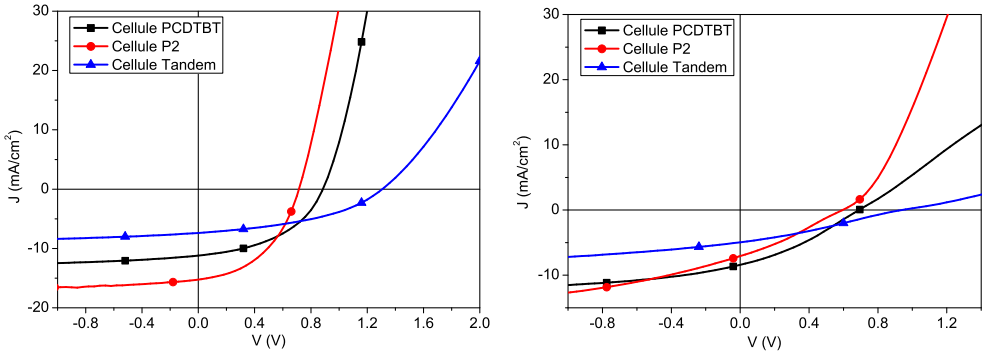
9.6.2 Variation des différents potentiels au cours de l'illumination

Une expérience complémentaire a consisté à illuminer pendant 65 heures des tandems, dont les épaisseurs de couche active étaient 150 nm pour le PCDTBT et 125 nm pour le P2. Étaient illuminées en même temps les cellules simples correspondantes et des échantillons représentant les couches intermédiaires : verre / ZnO / HTL et verre / HTL / ZnO. Ici, à cause de problèmes expérimentaux, le rayonnement était très riche en UV mais la puissance de la lampe était inférieure à 100 $mW.cm^{-2}$.

Les courbes J(V) des cellules tandems et simples avant et après vieillissement apparaissent figure 9.18. Encore une fois, toutes les cellules perdent en tension et les facteurs de forme se dégradent. Les courants diminuent aussi fortement.

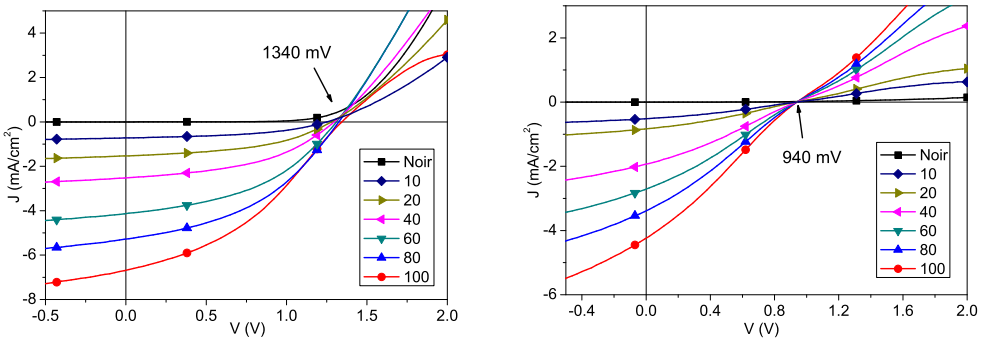
De même que précédemment, les potentiels de bande plate ont été mesurés pour toutes les cellules avant et après vieillissement. A titre d'exemple, les courbes correspondant aux mesures pour les cellules tandems sont données en figure 9.19. Le tableau 9.11 dresse le bilan des variations moyennes de V_{oc} et de V_{bp} pour chaque type de cellules (entre 2 et 4 cellules pour chaque type, les écarts types sont de l'ordre de 10 mV). Enfin, les travaux de sortie des échantillons représentant la couche intermédiaire ont été mesurés et les résultats donnés dans le tableau 9.12.

L'étude des différentes tensions révèle plusieurs choses. Tout d'abord, il existe le même écart entre la V_{oc} des cellules tandems et la somme des V_{oc} des cellules simples qu'entre



(a) Avant vieillissement (b) Après 65 heures d'illumination

FIGURE 9.18 – Courbes J(V) des cellules tandem et simples avant et après vieillissement. Les échelles sont différentes d'une courbe à l'autre.



(a) Avant vieillissement (b) Après vieillissement

FIGURE 9.19 – Mesure du potentiel de bandes plates de cellules tandems avant et après 65 heures d'illumination.

	V_{oc} à T0	V_{bp} à T0		V_{oc} à T0+65h	V_{bp} à T0+65h
Cell. PCDTBT	887	930		720	750
Cell. P2	716	750		595	600
Somme Cell. simples	1603	1680		1315	1350
Cell. tandems	1298	1350		918	940
Différence	305	330		397	410

Tableau 9.11 – Comparaisons des tensions des circuit ouvert et de bandes plates (en mV) des cellules simples et tandem avant et après 65 heures de vieillissement. La dernière ligne fait la différence entre les valeurs obtenues pour les cellules tandems et la sommes des valeurs des cellules simples.

	W_f à T0 (eV)	W_f à T0+65h (eV)
HTL Solar	4.9	4.9
ZnO	4.3	3.8

Tableau 9.12 – Comparaisons des travaux de sortie de la couche supérieure des échantillons représentant la couche intermédiaire.

le V_{bp} des tandems et la somme des V_{bp} des cellules simples. Cet écart est de l'ordre de 300 mV quand les cellules sont neuves, et d'environ 400 mV après vieillissement. Ensuite, la V_{oc} se dégrade de la même façon que le V_{bp} lors du vieillissement. La première perd 390 mV alors que l'autre diminue de 410 mV. Il existe donc un lien entre ces deux tensions.

La mesure des travaux de sortie des couches constituant la CI montre à nouveau que le travail de sortie de l'HTL Solar est stable dans le temps tandis que celui du ZnO évolue et diminue d'environ 0.5 eV. Cette diminution ressemble à celle de la V_{oc} des cellules tandems (400 mV) mais ne lui est pas exactement égale. Il est cependant légitime d'estimer qu'une partie de la perte de V_{oc} des tandems est dûe au changement de travail de sortie du ZnO.

Au final, pour les tandems comme pour les cellules simples, l'altération des couches interfaciales semble être la cause principale de la diminution de performances des cellules lors de leur vieillissement sous illumination. D'autres facteurs doivent probablement être pris en compte mais n'ont pas été étudiés. Des expériences plus rigoureuses et plus systématiques permettraient de désigner avec certitude les causes du vieillissement. Elles devraient s'intéresser entre autres à la mobilité des charges, aux densités d'état dans chaque matériau et à l'influence de certaines parties du spectre lumineux (UV).

9.7 Conclusions

Ce chapitre a étudié la stabilité dans le noir et sous éclairement des différentes cellules élaborées au cours de cette thèse. Les résultats diffèrent grandement.

Les cellules PEDOT VPAI / PCDTBT / TiO_x sont les plus stables. Sous illumination, elles perdent 30 % de leurs performances initiales au cours de la période de rodage, mais les pertes fortement une fois le régime de décroissance linéaire atteint. Ces cellules ont été vieillies au total 9800 heures, durée au cours de laquelle leur rendement a chuté de 70 %. Cette dégradation est essentiellement provoquée par l'altération des couches d'interface, PEDOT et TiO_x, qui voient une modification de leurs travaux de sortie, ainsi que par l'oxydation de l'aluminium. La couche active, elle, reste intacte au cours de cette épreuve.

Les cellules avec la même architecture mais à base de P2 ne présentent pas la même stabilité que celle de PCDTBT. Dans un premier temps, les couches interfaciales se dégradent de la même façon et avec les mêmes conséquences. Toutefois, l'extraction des charges est considérablement plus affectée, sans qu'il soit possible d'en déterminer l'origine. La couche active elle-même semble ne pas subir de détérioration tant qu'elle n'est pas exposée à l'oxygène ou à la vapeur d'eau.

Enfin, il est remarquable que le rendement de ces cellules reste parfaitement constant lorsqu'elles sont conservées en atmosphère inerte et sous éclairage ambiant.

Lorsque le ZnO remplace le TiO_x, il a été démontré qu'une réaction d'oxydation se produit en quelques heures entre ce matériau et la cathode d'aluminium. En conséquence, l'efficacité des cellules réduit comme peau de chagrin. Cette combinaison de matériaux doit donc être évitée.

L'emploi de l'HTL Solar en remplacement du PEDOT VPAI modifie considérablement la donne. Pour commencer, les performances des cellules avec l'HTL s'altèrent même lorsqu'elles sont en stockage. Sous illumination, leur rendement se dégrade très rapidement, atteignant 80 % de perte dans les dix premières heures. Cela provient peut-être de l'absence de recuit de l'HTL.

Enfin, les cellules tandems ne sont pas non plus très stables dans le noir, probablement à cause de l'HTL. Sous illumination, la vitesse à laquelle elles se détériorent dépend notablement de l'épaisseur des couches actives. Cela traduit l'influence de la quantité de lumière reçue par les couches interfaciales sur la dégradation de ces dernière. De même que pour les cellules simples, une modification des travaux de sortie et par conséquence des potentiels de bandes plates et de diffusion sont observables au cours de l'illumination. Seuls des temps de vieillissements de l'ordre de la centaine d'heure ont été étudiés.

La durée de vie des cellules simples et tandems est très clairement limitée par l'instabilité des couches d'interface lors de l'illumination. Pour l'allonger, les efforts doivent donc se porter sur ces couches. Tous les mécanismes d'altération de ces couches devraient d'abord être identifiés. Il serait intéressant de déterminer les longueurs d'onde du spectre lumineux les plus néfastes. Enfin, si l'inconstance des propriétés des couches d'interface ne peut être éliminée par des modifications du protocole de fabrication, il sera nécessaire de les remplacer par d'autres matériaux.

Une autre étude importante à mener concerne le régime de rodage. Nous avons observé que ce régime a une durée variable et qu'il résulte en des détériorations de degrés différents selon les cellules et même les conditions. Quelles facteurs influencent la durée et l'intensité de ce régime ? Quelles différences existent entre celui-ci et le régime de dégradation linéaire ? Surtout, est-il possible de le limiter ?

L'amélioration des couches d'interface et la réduction de l'importance de la période de rodage devraient permettre d'élaborer des cellules simples et tandems à durée de vie de l'ordre de plusieurs milliers d'heure. Une telle stabilité couplée à un bon procédé d'encapsulation devrait leur permettre de remplir les critères de commercialisation.

Quatrième partie

Conclusion

Conclusion et perspectives

Bilan général

Au début de ces travaux, les cellules tandems ont été présentées comme une voie d'amélioration des rendements des cellules photovoltaïques organiques, avec la perspective symbolique d'atteindre les 10 % en toile de fond. Pour cette raison, l'objectif de cette thèse était d'étudier la confection des cellules tandems par voie liquide à travers l'éclaircissement de plusieurs points : comment choisir les matériaux devant constituer les différentes couches de la cellule tandem ? Comment prédire et maximiser les performances ? À quelle durée de vie s'attendre ?

La démarche adoptée a consisté à étudier dans un premier temps les facteurs influençant les performances et la durée de vie des cellules simples. Les leçons tirées de cette étude ont, dans un deuxième temps, guidé l'élaboration des cellules tandems. Pour étudier les cellules simples, le meilleur polymère disponible en début de thèse, le PCDTBT, a été choisi. Une grande gamme de conditions expérimentales a été passée en revue : nature des couches d'interface, composition de la couche active, solvants, épaisseurs et recuits de chacun de ces dépôts. Des cellules au rendement supérieur à 7 % ont ainsi été obtenues, avec une efficacité record de 7.4 %.

Les cellules simples à base de PCDTBT ont été caractérisées par diverses techniques dont la spectroscopie d'impédance. Cela a permis de mieux comprendre le rôle des couches d'interface et d'établir qu'au sein de la couche active de PCDTBT, les électrons sont les porteurs dominants. Nous avons également établi que selon la nature des couches d'interface, le comportement des cellules peut s'interpréter tantôt selon le modèle métal-isolant-métal, tantôt selon le modèle d'une jonction de Schottky. Enfin, ces études ont rappelé qu'au sein des cellules organiques, le potentiel de bandes plates et le potentiel de diffusion sont des notions distinctes et présentent des valeurs différentes.

Une fois la fabrication de cellules simples de PCDTBT maîtrisée, l'étude des cellules tandems a débuté par le choix des polymères devant constituer les deux couches actives. Le couple PCDTBT (haute bande interdite) et polymère 2 (faible bande interdite) a été choisi parce que ces deux polymères offrent tous deux des rendements élevés et que le recouvrement de leurs spectres d'absorption est parmi les plus faibles des couples dont nous disposions.

La complémentarité des spectres constitue le critère de sélection le plus important, mais il faut également considérer les performances maximales permises par chacun des polymères.

De plus, il est impératif de prendre en compte les spécificités de leur mise en oeuvre expérimentale. Ainsi, le choix du polymère PCDTBT pour la sous-cellule inférieure excluait le recours à tout recuit supérieur à 100 °C pour les couches subséquentes. De même, le P2 atteint ses meilleures performances lorsqu'il est déposé en atmosphère saturée en solvant. Or, ce procédé est incompatible expérimentalement avec la fabrication de cellules tandems et n'a pu être utilisé. Ces deux restrictions ont résulté en une baisse des performances atteignables par la cellule tandem. **Hautes efficacités, complémentarité des spectres d'absorption et des conditions expérimentales de mise en oeuvre constituent donc les critères de choix du couple de couches actives pour les cellules tandems.**

Il a également été nécessaire de déterminer la composition de la couche intermédiaire devant relier électriquement les deux sous-cellules. Le manque de matériaux suffisamment conducteurs a dicté le recours à une connexion en série des sous-cellules. Nos travaux ont montré que l'élaboration de la couche intermédiaire doit se faire en parallèle du choix des polymères : une incompatibilité entre les matériaux de la CI et de la CA peut grandement diminuer les performances de la cellule tandem résultante, comme ç'eût été le cas si nous eussions employé le PCDTBT en sous-cellule supérieure. Par ailleurs, la mise au point d'une couche intermédiaire fonctionnelle n'est pas triviale non plus. Nous avons démontré que les critères de composition de la couche intermédiaire tels qu'ils sont couramment énoncés par la communauté scientifique ne sont pas suffisants pour prédire du bon fonctionnement ou non d'une couche intermédiaire donnée. Des pistes pouvant mener aux critères manquants ont été identifiées.

En conséquence, **Nous avons établi une méthodologie pour déterminer la composition des couches actives et de la couche intermédiaire**. Ainsi, il est d'abord nécessaire d'optimiser les cellules simples de chaque couche active indépendamment. Puis, la compatibilité entre les couches actives et les matériaux de la couche intermédiaire doit être examinée en intégrant pas-à-pas dans chacune des sous-cellules les matériaux devant constituer la couche intermédiaire. En suivant cette méthode, nous avons sélectionné le bi-couche ZnO / HTL Solar N comme couche intermédiaire. Toutefois, notre couche intermédiaire n'est pas parfaite et provoque des pertes de tension.

Enfin, **il a été nécessaire d'optimiser les épaisseurs de la cellule tandem pour en maximiser les performances. Cette optimisation doit être à la fois optique et électrique.** Dans notre cas, les matériaux choisis, tant pour les couches actives que pour la couche intermédiaire, interdisaient le recours à des épaisseurs trop élevées à cause des pertes électriques que cela provoque. Les contraintes électriques établies ont guidé ensuite l'optimisation optique. Pour cela, **un programme de simulation optique a été mis au point.** Il a permis avec succès d'identifier les gammes d'épaisseurs menant aux meilleurs courants de court-circuit pour les cellules tandems. Les prédictions des simulations et leurs limites ont été vérifiées expérimentalement. A l'avenir, ce programme pourra également servir à affiner le choix du couple de polymère des tandems.

Le rendement maximal atteint en cellules tandems est de 4.95 %. Plusieurs facteurs ont empêché d'obtenir de meilleurs rendements. Tout d'abord, les matériaux de base se sont gâtés avec le temps. En conséquence, lorsque l'optimum en épaisseur a été identifié, les autres paramètres étaient moins bons. Les rendements auraient théoriquement dû atteindre

5.8 %. Ensuite, notre couche intermédiaire n'est pas idéale et engendre des pertes. En omettant ces pertes, les rendements auraient pu atteindre 7 %.

Une dernière partie de cette thèse s'est attachée à l'étude succincte de la durée de vie des cellules simples et tandems. Ces travaux ont d'abord montré que les cellules employant le PEDOT VPAI gardent un rendement constant pendant plusieurs années lorsqu'elles sont conservées sous atmosphère inerte sans illumination particulière.

Ces études ont également révélé que les couches actives, tant de PCDTBT que de P2, sont particulièrement stables lorsqu'elles sont illuminées sous atmosphère inerte. Dans le cas du PCDTBT, cette constance a été observée après une illumination de 9800 heures. Toutefois, les cellules perdent plus de 20 % de leur rendement initial après une illumination de quelques dizaines à quelques centaines d'heures. Il a été montré qu'une majeure partie de cette détérioration vient de la dégradation des propriétés des couches d'interface. Les travaux de sortie de ces couches évoluent et affectent la V_{oc}. Leur capacité d'extraction des charges diminue, et leur résistivité augmente. Toutes ces modifications contribuent à la baisse de rendement des cellules.

Les cellules à base d'HTL Solar au lieu de PEDOT VPAI vieillissent beaucoup plus vite. Il n'a pas été possible d'établir l'origine de cette instabilité. Il est possible que le protocole employé, qui ne recuit pas la couche d'HTL, soit responsable.

Par ailleurs, il a été observé que les cellules dont la cathode est composée de ZnO en conjonction à l'aluminium voient leurs performances se dégrader en quelques heures en stockage dans le noir et en atmosphère inerte. Nous avons démontré que cette déliquescence vient de la génération d'une couche isolante d'oxyde d'aluminium à l'interface entre le ZnO et l'aluminium par une réaction d'oxydation.

En dernier lieu, la stabilité des cellules tandems a été examinée, tant en conservation dans le noir que sous illumination. Dans les deux cas, les rendements diminuent. Les causes sont similaires à celles des cellules simples : les couches interfaciales se dégradent. La couche intermédiaire se détériore également et son travail de sortie est modifié. Il semble qu'il y ait un lien entre quantité de lumière reçue par la couche intermédiaire et ampleur de la perte d'efficacité.

En conclusion, les grandes étapes de l'élaboration des cellules simples et des cellules tandems ont été abordées. Nous avons établi une méthode pour concevoir et optimiser des cellules tandems. Ce faisant, nous avons montré que la fabrication de ces cellules est compatible avec un procédé de fabrication par voie liquide. Par ailleurs, les cellules tandems vieillissent pour des raisons similaires aux cellules simples. Elles devraient donc atteindre des durées de vie proches de celles-cil. Enfin, s'il ne nous a pas été possible de réaliser des cellules tandems plus performantes que nos cellules simples, d'autres groupes au sein de la communauté scientifique ont montré qu'elles en étaient capables. Notamment, la barrière des 10 % de rendement a été franchie [102].

Les cellules tandems photovoltaïques possèdent donc tous les atouts pour atteindre de très bons rendements en conservant les avantages et les durées de vies liées aux matériaux organiques. Elles devraient permettre au photovoltaïque organique d'avoir un impact technologique et commercial important sur nos sociétés.

Perspectives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions appartenant à deux grandes tendances : l'amélioration des performances, ou l'approfondissement de la compréhension du fonctionnement de ces cellules.

La première et plus immédiate de ces directions est la fabrication de cellules tandems à base d'autres couches actives. De nombreux polymères performants à faible bande interdite sont apparus au cours des dernières années, multipliant d'autant les possibilités de couplage pour les cellules tandems. Appliquer à ces nouveaux polymères la méthodologie élaborée ici devrait permettre d'atteindre rapidement de bons rendements.

Alternativement, nous avons vu que les couches d'interface constituent une source importante de limitations des performances et de la durée de vie, tant pour les cellules simples que pour les cellules tandems. Cette thèse s'est concentrée essentiellement sur le PEDOT et le TiO_x. Cependant plusieurs alternatives à ces matériaux existent, alternatives qu'il serait intéressant d'explorer : MoO_3, V_2O_5, WO_3, etc. Outre l'espoir d'une amélioration des rendements et de la stabilité, l'usage de nouveaux matériaux pour les couches interfaciales offrirait l'opportunité d'approfondir certaines questions sur le fonctionnement des cellules : quelles propriétés dirigent la structure de bande adoptée par la couche active au contact d'un matériau ? L'une de ces structures est-elle nécessaire à l'obtention de rendements élevés ? Quel est le lien entre potentiel de bandes plates et potentiel de diffusion ? Et à quoi correspond la tension déterminée par l'analyse de Mott-Schottky ?

Par ailleurs, notre couche intermédiaire n'est pas parfaite et nécessite des améliorations. Une étude plus approfondie des propriétés des matériaux constituant la CI pourrait permettre l'identification des critères de composition manquants. À ce sujet, les premiers paramètres à examiner sont probablement les mobilités des charges ainsi que les densités d'états et de porteurs. De plus, l'ignorance des critères de composition de la CI met en valeur la méconnaissance des mécanismes précis se produisant au sein de cette couche.

Enfin, il serait également utile de développer des tandems connectées en parallèle, de comparer leurs performances à des cellules connectées en série et d'identifier les paramètres qui rendent l'une ou l'autre de ces configurations la plus intéressante.

Parallèlement, de nombreuses questions restent encore ouvertes sur le fonctionnement des cellules tandems. Quel est le lien entre les propriétés des sous-cellules et les propriétés de la tandem résultante ? Par exemple, quelle est la mobilité globale des porteurs de charge au sein des cellules tandems ? Est-ce que la nature du porteur dominant des deux sous-cellules a une influence sur le comportement des tandems ? Ces quelques questions sont des exemples et ouvrent la porte à de nombreuses autres. Une première source potentielle de réponse serait d'appliquer aux tandems les caractérisations employées sur les cellules simples de PCDTBT.

Le stade ultime des cellules tandems est la réalisation de cellules multi-jonctions efficaces. En théorie celles-ci autoriseraient des rendements bien plus élevés que la limite théorique 15 % des tandems. Au-delà des cellules multi-jonctions, une autre piste intéressante est de

combiner au sein d'une même couche active des matériaux absorbeurs complémentaires. De tels mélanges, appelés mélanges ternaires, commencent à être examinés [213]. Une solution de ce genre, si elle fonctionne et qu'elle est stable, balaierait tous les problèmes liés à la couche de recombinaison et aux difficultés de mise en oeuvre expérimentale.

Ainsi, nous pouvons considérer que les cellules tandems ne sont qu'une étape vers l'élaboration de cellules photovoltaïques organiques encore plus efficaces.

Bibliographie

[1] Henry Letheby. On the physiological properties of nitrobenzole and aniline. *Proceedings of the Royal Society of London*, 12 :550–559, January 1862.

[2] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (ch). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 578–580, 1977.

[3] C. K. Chiang, Jr. Fincher, C. R., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39(17) :1098–1101, October 1977.

[4] Nieves Espinosa, Rafael Garcia-Valverde, Antonio Urbina, and Frederik C. Krebs. A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5) :1293–1302, May 2011.

[5] Edmond Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus*, 9 :561–567, 1839.

[6] Albert Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322 :132–148, 1905.

[7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.

[8] NREL PV record efficiency chart http ://www.nrel.gov/ncpv/.

[9] G. Dennler, M.C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C.J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction tandem solar cells towards 15 *Advanced Materials*, 20(3) :579–583, 2008.

[10] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2) :183–185, 1986.

[11] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells : Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243) :1789–1791, December 1995.

[12] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087) :1474–1476, November 1992.

[13] G. a. H. Wetzelaer, L. J. a. Koster, P. W. M. Blom, and M. Kuik. Validity of the einstein relation in disordered organic semiconductors. *Physical Review Letters*, 107(25) :256805, December 2011.

[14] P.W.M. Blom, V.D. Mihailetchi, L.J.A. Koster, and D.E. Markov. Device physics of polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 19(12) :1551–1566, 2007.

[15] Chang Hyun Kim, Omid Yaghmazadeh, Denis Tondelier, Yong Bin Jeong, Yvan Bonnassieux, and Gilles Horowitz. Capacitive behavior of pentacene-based diodes : Quasistatic dielectric constant and dielectric strength. *Journal of Applied Physics*, 109(8) :083710, 2011.

[16] M. Mingebach, C. Deibel, and V. Dyakonov. Built-in potential and validity of the mott-schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 84 :153201, 2011.

[17] M. Limpinsel, A. Wagenpfahl, M. Mingebach, C. Deibel, and V. Dyakonov. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 81(8) :085203–, February 2010.

[18] M Lenes, L J A Koster, V D Mihailetchi, and P W M Blom. Thickness dependence of the efficiency of polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88 :243502, 2006.

[19] Juan Bisquert and Germa Garcia-Belmonte. On voltage, photovoltage, and photocurrent in bulk heterojunction organic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(15) :1950–1964, July 2011.

[20] Germa Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Eva M Barea, Juan Bisquert, Irati Ugarte, and Roberto Pacios. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, 9(5) :847–851, October 2008.

[21] Jongjin Lee, Jaemin Kong, Heejoo Kim, Sung-Oong Kang, and Kwanghee Lee. Direct observation of internal potential distributions in a bulk heterojunction solar cell. *Applied Physics Letters*, 99(24) :243301, 2011.

[22] Mark T Greiner, Michael G Helander, Wing-Man Tang, Zhi-Bin Wang, Jacky Qiu, and Zheng-Hong Lu. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat Mater*, 11(1) :76–81, January 2012.

[23] Christoph J Brabec, Antonio Cravino, Dieter Meissner, N Serdar Sariciftci, Thomas Fromherz, Minze T Rispens, Luis Sanchez, and Jan C Hummelen. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11(5) :374–380, 2001.

[24] Axel Donges. The coherence length of black-body radiation. *European Journal of Physics*, 19(3) :245, 1998.

[25] Heylal Mashaal and Jeffrey M. Gordon. Efficiency limits for the rectification of solar radiation. *Journal of Applied Physics*, 113(19) :193509, 2013.

[26] J. Clerk Maxwell. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155 :459–512, 1865.

[27] Leif A A Pettersson, Lucimara S Roman, Olle Inganas, and I Introduction. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(1) :487–496, 1999.

[28] D J D Moet, P De Bruyn, J D Kotlarski, and P W M Blom. Enhanced efficiency in double junction polymer : Fullerene solar cells. *Organic Electronics : physics, materials, applications*, 11(11) :1821–1827, 2010.

[29] Gilles Dennler, Karen Forberich, Tayebeh Ameri, Christoph Waldauf, Patrick Denk, Christoph J. Brabec, Kurt Hingerl, and Alan J. Heeger. Design of efficient organic tandem cells : On the interplay between molecular absorption and layer sequence. *Journal of Applied Physics*, 102(12) :123109, 2007.

[30] Ning Li, Tobias Stubhan, Derya Baran, Jie Min, Haiqiao Wang, Tayebeh Ameri, and Christoph J. Brabec. Design of the solution-processed intermediate layer by engineering for inverted organic multi junction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3 :301–307, October 2013.

[31] George F. Burkhard, Eric T. Hoke, and Michael D. McGehee. Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells. *Advanced Materials*, 22(30) :3293–3297, 2010.

[32] Maryam Namvar, Mohsene Hatami, and Mahmud Borhani. Absorption properties of organic tandem solar cells for different wavelengths by computational simulation. *physica status solidi (a)*, 209(6) :1184–1191, 2012.

[33] Gon Namkoong, Patrick Boland, Keejoo Lee, and James Dean. Design of organic tandem solar cells using pcpdtbt :pc[sub 61]bm and p3ht :pc[sub 71]bm. *Journal of Applied Physics*, 107(12) :124515, 2010.

[34] Sandra Kouijzer, Serkan Esiner, Corné H. Frijters, Mathieu Turbiez, Martijn M. Wienk, and René a. J. Janssen. Efficient inverted tandem polymer solar cells with a solution-processed recombination layer. *Advanced Energy Materials*, 2 :945–949, April 2012.

[35] Douglas W. Sievers, Vishal Shrotriya, and Yang Yang. Modeling optical effects and thickness dependent current in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100(11) :114509, 2006.

[36] Jenny Nelson, Joe J. Kwiatkowski, James Kirkpatrick, and Jarvist M. Frost. Modeling charge transport in organic photovoltaic materials. *Accounts of Chemical Research*, 42(11) :1768–1778, 2009. PMID : 19848409.

[37] Stéphane Altazin, Raphael Clerc, Romain Gwoziecki, Damien Boudinet, Gérard Ghibaudo, Georges Pananakakis, Isabelle Chartier, and Romain Coppard. Analytical modeling of the contact resistance in top gate/bottom contacts organic thin film transistors. *Organic Electronics*, 12(6) :897–902, June 2011.

[38] Ji Sun Moon, Jang Jo, and Alan J. Heeger. Nanomorphology of pcdtbt :pc70bm bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(3) :304–308, March 2012.

[39] Tiziano Agostinelli, Samuele Lilliu, John G. Labram, Mariano Campoy-Quiles, Mark Hampton, Ellis Pires, Jonathan Rawle, Oier Bikondoa, Donal D. C. Bradley, Thomas D. Anthopoulos, Jenny Nelson, and J. Emyr Macdonald. Real-time investigation of crystallization and phase-segregation dynamics in p3ht :pcbm solar cells during thermal annealing. *Advanced Functional Materials*, 21(9) :1701–1708, 2011.

[40] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. *Advanced Materials*, 19(17) :2295–2300, 2007.

[41] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz. P3ht :pcbm, best seller in polymer photovoltaic research. *Advanced Materials*, 23(31) :3597–3602, 2011.

[42] Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupre, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, , Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %. *Nature Photonics*, 3(April) :297–302, May 2009.

[43] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, and P. W. M. Blom. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(9) :093511, 2006.

[44] Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Shaoqing Zhang, Yongye Liang, Guanwen Yang, Yang Yang, Luping Yu, Yue Wu, and Gang Li. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nature Photonics*, 3(11) :649–653, October 2009.

[45] Youjun He and Yongfang Li. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 :1970–1983, 2011.

[46] Pavel A. Troshin, Harald Hoppe, Joachim Renz, Martin Egginger, Julia Yu. Mayorova, Andrey E. Goryachev, Alexander S. Peregudov, Rimma N. Lyubovskaya, Gerhard Gobsch, N. Serdar Sariciftci, and Vladimir F. Razumov. Material solubility-photovoltaic performance relationship in the design of novel fullerene derivatives for bulk heterojunction solar cells. *Advanced Functional Materials*, 19(5) :779–788, 2009.

[47] Guangjin Zhao, Youjun He, and Yongfang Li. 6.5poly(3-hexylthiophene) and indene-c60 bisadduct by device optimization. *Advanced Materials*, 22(39) :4355–4358, 2010.

[48] D.M. de Leeuw, M.M.J. Simenon, A.R. Brown, and R.E.F. Einerhand. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synthetic Metals*, 87(1) :53 – 59, 1997. <ce :title>International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals</ce :title>.

[49] Shinuk Cho, Jung Hwa Seo, Sung Heum Park, Serge Beaupré, Mario Leclerc, and Alan J. Heeger. A thermally stable semiconducting polymer. *Advanced Materials*, 22(11) :1253–1257, 2010.

[50] Nicolas Blouin, Alexandre Michaud, David Gendron, Salem Wakim, Emily Blair, Rodica Neagu-Plesu, Michel Belletete, Gilles Durocher, Ye Tao, and Mario Leclerc. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(2) :732–742, 2008.

[51] S Wakim, S Beaupré, N Blouin, B.-R. Aich, S Rodman, R Gaudiana, Y Tao, and M Leclerc. Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 19(30) :5351–5358, 2009.

[52] Ta-Ya Chu, Salima Alem, Pierre G. Verly, Salem Wakim, Jianping Lu, Ye Tao, Serge Beaupre, Mario Leclerc, Francis Belanger, Denis Desilets, Sheila Rodman, David Waller, and Russell Gaudiana. Highly efficient polycarbazole-based organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 95(6) :063304, 2009.

[53] Wei Zhao, Wanzhu Cai, Ruixia Xu, Wei Yang, Xiong Gong, Hongbin Wu, and Yong Cao. Novel conjugated alternating copolymer based on 2,7-carbazole and 2,1,3-benzoselenadiazole. *Polymer*, 51(14) :3196 – 3202, 2010.

[54] Jhong-Sian Wu, Yen-Ju Cheng, Martin Dubosc, Chao-Hsiang Hsieh, Chin-Yen Chang, and Chain-Shu Hsu. Donor-acceptor polymers based on multi-fused heptacyclic structures : synthesis, characterization and photovoltaic applications. *Chem. Commun.*, 46 :3259–3261, 2010.

[55] Suhee Song, Youngeup Jin, Sung Heum Park, Shinuk Cho, Il Kim, Kwanghee Lee, Alan J. Heeger, and Hongsuk Suh. A low-bandgap alternating copolymer containing the dimethylbenzimidazole moiety. *J. Mater. Chem.*, 20 :6517–6523, 2010.

[56] S. Berson, R. de Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez. Poly(3-hexylthiophene) fibers for photovoltaic applications. *Advanced Functional Materials*, 17(8) :1377–1384, 2007.

[57] Natalie Banerji, Sarah Cowan, Mario Leclerc, Eric Vauthey, and Alan J Heeger. Exciton formation, relaxation, and decay in pcdtbt. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49) :17459–17470, 2010.

[58] M Tong, N E Coates, D Moses, A J Heeger, S Beaupré, and M Leclerc. Charge carrier photogeneration and decay dynamics in the poly(2,7-carbazole) copolymer pcdtbt and in bulk heterojunction composites with pc70 bm. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(12), 2010.

[59] Hwajeong Kim, Sungho Nam, Hyena Lee, Sungho Woo, Chang-Sik Ha, Moonhor Ree, and Youngkyoo Kim. Influence of controlled acidity of hole-collecting buffer layers on the performance and lifetime of polymer :fullerene solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(27) :13502–13510, 2011.

[60] Eszter Voroshazi, Bregt Verreet, Andrea Buri, Robert Müller, Daniele Di Nuzzo, and Paul Heremans. Influence of cathode oxidation via the hole extraction layer in polymer :fullerene solar cells. *Organic Electronics*, 12(5) :736 – 744, 2011.

[61] Wei-Hsuan Tseng, Mei-Hsin Chen, Jeng-Yu Wang, Chun-Tse Tseng, Hung Lo, Po-Sheng Wang, and Chih-I Wu. Investigations of efficiency improvements in poly(3-hexylthiophene) based organic solar cells using calcium cathodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12) :3424 – 3427, 2011.

[62] Pankaj Kumar and Suresh Chand. Recent progress and future aspects of organic solar cells. *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, 20(4) :377–415, June 2012.

[63] Matthew T. Lloyd, Dana C. Olson, Ping Lu, Erica Fang, Diana L. Moore, Matthew S. White, Matthew O. Reese, David S. Ginley, and Julia W. P. Hsu. Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 19(41) :7638, 2009.

[64] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, Suren A. Gevorgyan, Thomas Tromholt, Birgitta Andreasen, and Frederik C. Krebs. Stability of polymer solar cells. *Advanced Materials*, 24(5) :580–612, 2012.

[65] Jingbi You, Chun-Chao Chen, Letian Dou, Seiichiro Murase, Hsin-Sheng Duan, Steven a Hawks, Tao Xu, Hae Jung Son, Luping Yu, Gang Li, and Yang Yang. Metal oxide nanoparticles as an electron-transport layer in high-performance and stable inverted polymer solar cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(38) :5267–72, October 2012.

[66] Song Chen, Jesse R. Manders, Sai-Wing Tsang, and Franky So. Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(46) :24202, 2012.

[67] Jong Hyeok Park, Tae-Woo Lee, Byung-Doo Chin, Dong Hwan Wang, and O Ok Park. Roles of interlayers in efficient organic photovoltaic devices. *Macromolecular rapid communications*, 31(24) :2095–108, December 2010.

[68] Arkadiusz Karpinski, Solenn Berson, Hélène Terrisse, Maryline Mancini-Le Granvalet, Stéphane Guillerez, Luc Brohan, and Mireille Richard-Plouet. Anatase colloidal solutions suitable for inkjet printing : Enhancing lifetime of hybrid organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116 :27–33, September 2013.

[69] H.T. Nicolai, M. Kuik, G.H. Wetzelaer, B. de Boer, C. Campbell, C. Risko, J.L. Brédas, and P.W.M. Blom. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. *Nature materials*, 11(10) :882–7, October 2012.

[70] Roland Steim, Stelios A. Choulis, Pavel Schilinsky, and Christoph J. Brabec. Interface modification for highly efficient organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 92(9) :093303, 2008.

[71] H. Schmidt, K. Zilberberg, S. Schmale, H. Fluidgge, T. Riedl, and W. Kowalsky. Transient characteristics of inverted polymer solar cells using titaniumoxide interlayers. *Applied Physics Letters*, 96(24) :243305, 2010.

[72] Yizheng Jin, Jianpu Wang, Baoquan Sun, James C. Blakesley, and Neil C. Greenham. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal zno nanoparticles. *Nano Letters*, 8(6) :1649–1653, 2008. PMID : 18459745.

[73] Frank Verbakel, Stefan C. J. Meskers, and Rene A. J. Janssen. Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material. *Applied Physics Letters*, 89(10) :102103, 2006.

[74] Assaf Manor, Eugene A. Katz, Thomas Tromholt, and Frederik C. Krebs. Enhancing functionality of zno hole blocking layer in organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98(0) :491 – 493, 2012.

[75] Mathilde R. Lilliedal, Andrew J. Medford, Morten V. Madsen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. The effect of post-processing treatments on inflection points in current–voltage curves of roll-to-roll processed polymer photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12) :2018 – 2031, 2010.

[76] S. Chambon, E. Destouesse, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz. Towards an understanding of light activation processes in titanium oxide based inverted organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 112(9) :094503, 2012.

[77] Balthazar Lechene, Gerard Perrier, Konstantinos Emmanouil, Stella Kennou, Benjamin Bouthinon, and Remi de Bettignies. Design of intermediate layers for solution-processed tandem organic solar cells : Guidelines from a case study on tiox and zno. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (0) :–, 2013.

[78] Shinuk Cho, Jung Hwa Seo, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger. Enhanced performance of fullerene n-channel field-effect transistors with titanium sub-oxide injection layer. *Advanced Functional Materials*, 19(9) :1459–1464, 2009.

[79] Tracey M. Clarke, Jeff Peet, Andrew Nattestad, Nicolas Drolet, Gilles Dennler, Christoph Lungenschmied, Mario Leclerc, and Attila J. Mozer. Charge carrier mobility, bimolecular recombination and trapping in polycarbazole copolymer :fullerene (pcdtbt :pcbm) bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 13(11) :2639–2646, November 2012.

[80] Kevin K H Chan, S W Tsang, Harrison K H Lee, Franky So, and S K So. Charge injection and transport studies of poly(2,7-carbazole) copolymer pcdtbt and their relationship to solar cell performance. *Organic Electronics*, 13(5) :850–855, May 2012.

[81] Nichole Cates Miller, Eunkyung Cho, Roman Gysel, Chad Risko, Veaceslav Coropceanu, Chad E. Miller, Sean Sweetnam, Alan Sellinger, Martin Heeney, Iain McCulloch, Jean-Luc Brédas, Michael F. Toney, and Michael D. McGehee. Factors governing intercalation of fullerenes and other small molecules between the side chains of semiconducting polymers used in solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(10) :1208–1217, 2012.

[82] Nichole C. Cates, Roman Gysel, Jeremy E. P. Dahl, Alan Sellinger, and Michael D. McGehee. Effects of intercalation on the hole mobility of amorphous semiconducting polymer blends. *Chemistry of Materials*, 22(11) :3543–3548, 2010.

[83] Minh Trung Dang, Guillaume Wantz, Habiba Bejbouji, Mathieu Urien, Olivier J. Dautel, Laurence Vignau, and Lionel Hirsch. Polymeric solar cells based on

p3ht :pcbm : Role of the casting solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12) :3408 – 3418, 2011.

[84] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, Guillaume Wantz, and James D. Wuest. Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. lessons learned from the benchmark poly(3-hexylthiophene) :[6,6]-phenyl-c61-butyric acid methyl ester system. *Chemical Reviews*, 113(5) :3734–3765, 2013.

[85] Ta-ya Chu, Salima Alem, Sai-Wing Tsang, Shing-chi Tse, Salem Wakim, Jianping Lu, Gilles Dennler, David Waller, Russell Gaudiana, and Ye Tao. Morphology control in polycarbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance. *Applied Physics Letters*, 98(25) :253301, 2011.

[86] Thue T. Larsen-Olsen, Florian Machui, Balthazar Lechene, Stephane Berny, Dechan Angmo, Roar Sø ndergaard, Nicolas Blouin, William Mitchell, Steven Tierney, Tobias Cull, Priti Tiwana, Frank Meyer, Miguel Carrasco-Orozco, Arnulf Scheel, Wilfried Lövenich, Rémi de Bettignies, Christoph J. Brabec, and Frederik C. Krebs. Round-robin studies as a method for testing and validating high-efficiency ito-free polymer solar cells based on roll-to-roll-coated highly conductive and transparent flexible substrates. *Advanced Energy Materials*, 2 :1091–1094, May 2012.

[87] Craig H. Peters, John P. Kastrop, Serge Beaupré, Mario Leclerc, Michael D. McGehee, and I. T. Sachs-Quitana. High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. *Advanced Energy Materials*, 1 :491–494, July 2011.

[88] Tao Wang, Andrew J Pearson, Alan D F Dunbar, Paul A Staniec, Darren C Watters, Hunan Yi, Anthony J Ryan, Richard A L Jones, Ahmed Iraqi, and David G Lidzey. Correlating structure with function in thermally annealed pcdtbt :pc70bm photovoltaic blends. *Advanced Functional Materials*, pages n/a–n/a, 2012.

[89] Zach M Beiley, Eric T Hoke, Rodrigo Noriega, Javier Dacuña, George F Burkhard, Jonathan A Bartelt, Alberto Salleo, Michael F Toney, and Michael D McGehee. Morphology-dependent trap formation in high performance polymer bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1(5) :954–962, 2011.

[90] Robert A. Street, Alexa Krakaris, and Sarah R. Cowan. Recombination through different types of localized states in organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 22(21) :4608–4619, 2012.

[91] Nichole C. Cates, Roman Gysel, Zach Beiley, Chad E. Miller, Michael F. Toney, Martin Heeney, Iain McCulloch, and Michael D. McGehee. Tuning the properties of polymer bulk heterojunction solar cells by adjusting fullerene size to control intercalation. *Nano Letters*, 9(12) :4153–4157, 2009. PMID : 19780570.

[92] Nichole Cates Miller, Sean Sweetnam, Eric T. Hoke, Roman Gysel, Chad E. Miller, Jonathan A. Bartelt, Xinxin Xie, Michael F. Toney, and Michael D. McGehee. Molecular packing and solar cell performance in blends of polymers with a bisadduct fullerene. *Nano Letters*, 12(3) :1566–1570, 2012.

[93] Jonathan A. Bartelt, Zach M. Beiley, Eric T. Hoke, William R. Mateker, Jessica D. Douglas, Brian A. Collins, John R. Tumbleston, Kenneth R. Graham, Aram Amassian, Harald Ade, Jean M. J. Fréchet, Michael F. Toney, and Michael D. McGehee. The importance of fullerene percolation in the mixed regions of polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(3) :364–374, 2013.

[94] Ji Sun Moon, Jang Jo, and Alan J. Heeger. Nanomorphology of pcdtbt :pc70bm bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(3) :304–308, March 2012.

[95] Gon Namkoong, Jaemin Kong, Matthew Samson, In-Wook Hwang, and Kwanghee Lee. Active layer thickness effect on the recombination process of pcdtbt :pc71bm organic solar cells. *Organic Electronics*, 14(1) :74 – 79, 2013.

[96] John R Tumbleston, Yingchi Liu, Edward T Samulski, and Rene Lopez. Interplay between bimolecular recombination and carrier transport distances in bulk heterojunction organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, pages n/a–n/a, 2012.

[97] Sarah R Cowan, Natalie Banerji, Wei Lin Leong, and Alan J Heeger. Charge formation, recombination, and sweep-out dynamics in organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 22(6) :1116–1128, 2012.

[98] R. a. Street, M. Schoendorf, a. Roy, and J. H. Lee. Interface state recombination in organic solar cells. *Physical Review B*, 81(20) :205307, May 2010.

[99] Gang Fang, Jian Liu, Yingying Fu, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie, and Lixiang Wang. Improving the nanoscale morphology and processibility for pcdtbt-based polymer solar cells via solvent mixtures. *Organic Electronics*, 13(11) :2733 – 2740, 2012.

[100] Jiangang Liu, Liang Chen, Bingrong Gao, Xinxiu Cao, Yanchun Han, Zhiyuan Xie, and Lixiang Wang. Constructing the nanointerpenetrating structure of pcdtbt :pc70bm bulk heterojunction solar cells induced by aggregation of pc70bm via mixed-solvent vapor annealing. *J. Mater. Chem. A*, 1 :6216–6225, 2013.

[101] Andreas Puetz, Florian Steiner, Jan Mescher, Manuel Reinhard, Nico Christ, Dimitar Kutsarov, Heinz Kalt, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5 *Organic Electronics*, 13(11) :2696 – 2701, 2012.

[102] Jingbi You, Letian Dou, Ken Yoshimura, Takehito Kato, Kenichiro Ohya, Tom Moriarty, Keith Emery, Chun-Chao Chen, Jing Gao, Gang Li, and Yang Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nature communications*, 4 :1446, February 2013.

[103] Sai-Wing Tsang, Song Chen, and Franky So. Energy level alignment and sub-bandgap charge generation in polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 25(17) :2434–2439, 2013.

[104] Zhe Li, Him Cheng Wong, Whenggang Huang, Hongliang Zhong, Ching Hong Tan, Wing Chung Tsoi, Ji Seon Kim, James R. Durrant, and Joao T. Cabral. Performance enhancement of fullerene-based solar cells by light processing. *Nature Communications*, 4, July 2013.

[105] Pankaj Kumar, S. C. Jain, Hemant Kumar, Suresh Chand, and Vikram Kumar. Effect of illumination intensity and temperature on open circuit voltage in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 94(18) :183505, 2009.

[106] G. a. H. Wetzelaer, M. Kuik, M. Lenes, and P. W. M. Blom. Origin of the dark-current ideality factor in polymer :fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 99(15) :153506, 2011.

[107] Juan Bisquert, Germa Garcia-Belmonte, Antoni Munar, Michele Sessolo, Alejandra Soriano, and Henk J. Bolink. Band unpinning and photovoltaic model for p3ht :pcbm organic bulk heterojunctions under illumination. *Chemical Physics Letters*, 465(1-3) :57–62, November 2008.

[108] Pablo P. Boix, Germa Garcia-Belmonte, Udane Munecas, Marios Neophytou, Christoph Waldauf, and Roberto Pacios. Determination of gap defect states in organic bulk heterojunction solar cells from capacitance measurements. *Applied Physics Letters*, 95(23) :233302, 2009.

[109] Pablo P Boix, Antonio Guerrero, Luís F Marchesi, Germà Garcia-Belmonte, and Juan Bisquert. Current-voltage characteristics of bulk heterojunction organic solar cells : Connection between light and dark curves. *Advanced Energy Materials*, pages n/a–n/a, 2011.

[110] Germà Garcia-Belmonte, Pablo P Boix, Juan Bisquert, Michele Sessolo, and Henk J Bolink. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in p3ht :pcbm organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2) :366–375, February 2010.

[111] M. Glatthaar, N. Mingirulli, B. Zimmermann, T. Ziegler, R. Kern, M. Niggemann, A. Hinsch, and A. Gombert. Impedance spectroscopy on organic bulk-heterojunction solar cells. *physica status solidi (a)*, 202(11) :R125–R127, 2005.

[112] Jian V. Li, Alexandre M. Nardes, Ziqi Liang, Sean E. Shaheen, Brian a. Gregg, and Dean H. Levi. Simultaneous measurement of carrier density and mobility of organic semiconductors using capacitance techniques. *Organic Electronics*, 12(11) :1879–1885, November 2011.

[113] Gérard Perrier, Rémi de Bettignies, Solenn Berson, Noëlla Lemaître, and Stéphane Guillerez. Impedance spectrometry of optimized standard and inverted p3ht-pcbm organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101(0) :210–216, June 2012.

[114] Anil K. Thakur, Guillaume Wantz, Germà Garcia-Belmonte, Juan Bisquert, and Lionel Hirsch. Temperature dependence of open-circuit voltage and recombination processes in polymer–fullerene based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8) :2131 – 2135, 2011.

[115] Thomas Kirchartz, Wei Gong, Steven A Hawks, Tiziano Agostinelli, Roderick C I Mackenzie, Yang Yang, and Jenny Nelson. Sensitivity of the mott-schottky analysis in organic solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 :7672–7680, 2012.

[116] Chang Hyun Kim, Omid Yaghmazadeh, Yvan Bonnassieux, and Gilles Horowitz. Modeling the low-voltage regime of organic diodes : Origin of the ideality factor. *Journal of Applied Physics*, 110(9) :093722, 2011.

[117] Francisco Fabregat-Santiago, Germà Garcia-Belmonte, Iván Mora-Seró, and Juan Bisquert. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(20) :9083–118, May 2011.

[118] Salima Alem, Jun Gao, and Guillaume Wantz. Photovoltaic response of symmetric sandwich polymer cells with identical electrodes. *Journal of Applied Physics*, 106(4) :044505, 2009.

[119] S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu. Application of admittance spectroscopy to evaluate carrier mobility in organic charge transport materials. *Journal of Applied Physics*, 99(1) :013706, 2006.

[120] José M. Montero, Juan Bisquert, Germà Garcia-Belmonte, Henk J. Bolink, and Eva M. Barea. Interpretation of capacitance spectra and transit times of single carrier space-charge limited transport in organic layers with field-dependent mobility. *Physica Status Solidi (a)*, 204(7) :2402–2410, July 2007.

[121] Jose M Montero and Juan Bisquert. Trap origin of field-dependent mobility of the carrier transport in organic layers. *Solid-State Electronics*, 55(1) :1–4, January 2011.

[122] Kevin K. H. Chan, S. W. Tsang, Harrison K. H. Lee, F. So, and S. K. So. Charge transport study of semiconducting polymers and their bulk heterojunction blends by capacitance measurements. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 51(8) :649–658, April 2013.

[123] S. Nespurek, O. Zmeskal, and J. Sworakowski. Space-charge-limited currents in organic films : Some open problems. *Thin Solid Films*, 516(24) :8949 – 8962, 2008. <ce :title>The Tenth European Conference on Organised Films (ECOF-10)</ce :title>.

[124] P N Murgatroyd. Theory of space-charge-limited current enhanced by frenkel effect. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 3(2) :151, 1970.

[125] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :510–519, 1961.

[126] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—towards 10 *Advanced Materials*, 18(6) :789–794, 2006.

[127] René A. J. Janssen and Jenny Nelson. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. *Advanced Materials*, 25(13) :1847–1858, 2013.

[128] Studiosus Kirchhoff. Ueber den durchgang eines elektrischen stromes durch eine ebene, insbesondere durch eine kreisförmige. *Annalen der Physik*, 140(4) :497–514, 1845.

[129] Tayebeh Ameri, Gilles Dennler, Christoph Lungenschmied, and Christoph J. Brabec. Organic tandem solar cells : A review. *Energy & Environmental Science*, 2(4) :347–363, 2009.

[130] Mahbube Khoda Siddiki, Jing Li, David Galipeau, and Qiquan Qiao. A review of polymer multijunction solar cells. *Solar Cells*, 3 :867–883, 2010.

[131] Srinivas Sista, Ziruo Hong, Li-Min Chen, and Yang Yang. Tandem polymer photovoltaic cells—current status, challenges and future outlook. *Energy & Environmental Science*, 4(5) :1606, 2011.

[132] Jan Gilot. *Polymer Tandem Solar cells*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven,, http ://alexandria.tue.nl/extra2/675513.pdf, 2010.

[133] Masahiro Hiramoto, Minoru Suezaki, and Masaaki Yokoyama. Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell. *Chemistry Letters*, 19(3) :327–330, 1990.

[134] A Yakimov and S R Forrest. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 80 :1667, 2002.

[135] Barry P. Rand, Peter Peumans, and Stephen R. Forrest. Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters. *Journal of Applied Physics*, 96(12) :7519–7526, 2004.

[136] Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand, Stephen R. Forrest, and Forrest Stephen R. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(23) :5757, 2004.

[137] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N.S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi. Organic p-i-n solar cells. *Applied Physics A*, 79(1) :1–14, 2004.

[138] Jan Meiss, Torben Menke, Karl Leo, Christian Uhrich, Wolf-Michael Gnehr, Stefan Sonntag, Martin Pfeiffer, and Moritz Riede. Highly efficient semitransparent tandem organic solar cells with complementary absorber materials. *Applied Physics Letters*, 99(4) :043301, 2011.

[139] Gilles Dennler, Hans-Jurgen Prall, Robert Koeppe, Martin Egginger, Robert Autengruber, and Niyazi Serdar Sariciftci. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 89(7) :073502–073502, 2006.

[140] V Shrotriya, E.H.-E. Wu, G Li, Y Yao, and Y Yang. Efficient light harvesting in multiple-device stacked structure for polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(6) :064104, 2006.

[141] Kenji Kawano, Norihiro Ito, Taisuke Nishimori, and Jun Sakai. Open circuit voltage of stacked bulk heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(7) :073514, 2006.

[142] A Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B.B. Kooistra, J.C.C. Hummelen, M.M. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, and P.W.M. Blom. Solution-processed organic tandem solar cells. *Advanced Functional Materials*, 16(14) :1897–1903, 2006.

[143] Jan Gilot, Martijn M. Wienk, and Rene A. J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Applied Physics Letters*, 90(14) :143512, 2007.

[144] Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Nelson E Coates, Daniel Moses, Thuc-Quyen Nguyen, Mark Dante, and Alan J Heeger. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 317(5835) :222–225, July 2007.

[145] Jan Gilot, Ionut Barbu, Martijn M. Wienk, and Renee a. J. Janssen. The use of zno as optical spacer in polymer solar cells : Theoretical and experimental study. *Applied Physics Letters*, 91 :113520, 2007.

[146] Ronny Timmreck, Selina Olthof, Karl Leo, and Moritz K. Riede. Highly doped layers as efficient electron–hole recombination contacts for tandem organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108(3) :033108, 2010.

[147] D. J. D. Moet, P. de Bruyn, and P. W. M. Blom. High work function transparent middle electrode for organic tandem solar cells. *Applied Physics Letters*, 96(15) :153504, 2010.

[148] By Mi-hyae Park, Juo-hao Li, Ankit Kumar, Gang Li, and Yang Yang. Doping of the metal oxide nanostructure and its influence in organic electronics. *Synthesis*, pages 1241–1246, 2009.

[149] Srinivas Sista, Mi-Hyae Park, Ziruo Hong, Yue Wu, Jianhui Hou, Wei Lek Kwan, Gang Li, and Yang Yang. Highly efficient tandem polymer photovoltaic cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 22(3) :380–3, January 2010.

[150] Jun Yang, Rui Zhu, Ziruo Hong, Youjun He, Ankit Kumar, Yongfang Li, and Yang Yang. A robust inter-connecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(30) :3465–3470, August 2011.

[151] Jun Yang, Jingbi You, Chun-Chao Chen, Wan-Ching Hsu, Hai-ren Tan, Xing Wang Zhang, Ziruo Hong, and Yang Yang. Plasmonic polymer tandem solar cell. *ACS Nano*, 5(8) :6210–6217, July 2011.

[152] Ole Hagemann, Morten Bjerring, Niels Chr. Nielsen, and Frederik C. Krebs. All solution processed tandem polymer solar cells based on thermocleavable materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11) :1327 – 1335, 2008.

[153] Thue T. Larsen-Olsen, Eva Bundgaard, Kristian O. Sylvester-Hvid, and Frederik C. Krebs. A solution process for inverted tandem solar cells. *Organic Electronics*, 12(2) :364 – 371, 2011.

[154] Vincent C. Tung, Jaemyung Kim, and Jiaxing Huang. Graphene oxide :single-walled carbon nanotube-based interfacial layer for all-solution-processed multijunction solar cells in both regular and inverted geometries. *Advanced Energy Materials*, 2(3) :299–303, March 2012.

[155] X Guo, F Liu, W Yue, Z Xie, Y Geng, and L Wang. Efficient tandem polymer photovoltaic cells with two subcells in parallel connection. *Organic Electronics*, 10(6) :1174–1177, 2009.

[156] Srinivas Sista, Ziruo Hong, Mi-Hyae Park, Zheng Xu, and Yang Yang. High-efficiency polymer tandem solar cells with three-terminal structure. *Advanced Materials*, 22(8) :E77–E80, 2010.

[157] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Advanced Materials*, 18(21) :2884–2889, 2006.

[158] J. Peet, J.Y. Kim, N. E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, and Guillermo C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6 :497–500, 2007.

[159] Patrick Boland, Keejoo Lee, James Dean, and Gon Namkoong. Design of organic tandem solar cells using low- and high-bandgap polymer : Fullerene composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12) :2170–2175, December 2010.

[160] Letian Dou, Jingbi You, Jun Yang, Chun-Chao Chen, Youjun He, Seiichiro Murase, Tom Moriarty, Keith Emery, Gang Li, and Yang Yang. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. *Nature Photonics*, 6(3) :180–185, February 2012.

[161] Letian Dou, Wei-Hsuan Chang, Jing Gao, Chun-Chao Chen, Jingbi You, and Yang Yang. A selenium-substituted low-bandgap polymer with versatile photovoltaic applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(6) :825–31, February 2012.

[162] Veronique S Gevaerts, Alice Furlan, Martijn M Wienk, Mathieu Turbiez, and René A J Janssen. Solution processed polymer tandem solar cell using efficient small and wide bandgap polymer :fullerene blends. *Advanced Materials*, 24 :2130–2134, March 2012.

[163] Chih-Yu Chang, Lijian Zuo, Hin-Lap Yip, Yongxi Li, Chang-Zhi Li, Chain-Shu Hsu, Yen-Ju Cheng, Hongzheng Chen, and Alex K.-Y. Jen. A versatile fluoro-containing low-bandgap polymer for efficient semitransparent and tandem polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*, pages n/a–n/a, 2013.

[164] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jae Won Shim, Talha M. Khan, and Bernard Kippelen. High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5 :9827–9832, 2012.

[165] Jan Meiss, Martin Hermenau, Wolfgang Tress, Christoph Schuenemann, Franz Selzer, Markus Hummert, Joerg Alex, Gerhard Lackner, Karl Leo, and Moritz Riede. Tetrapropyl-tetraphenyl-diindenoperylene derivative as a green absorber for high-voltage stable organic solar cells. *Phys. Rev. B*, 83 :165305, Apr 2011.

[166] Won-Suk Chung, Hyunjung Lee, Wonmok Lee, Min Jae Ko, Nam-Gyu Park, Byeong-Kwon Ju, and Kyungkon Kim. Solution processed polymer tandem cell utilizing organic layer coated nano-crystalline tio2 as interlayer. *Organic Electronics*, 11(4) :521 – 528, 2010.

[167] Jiangman Sun, Yongxiang Zhu, Xiaofeng Xu, Linfeng Lan, Lianjie Zhang, Ping Cai, Junwu Chen, Junbiao Peng, and Yong Cao. High efficiency and high voc inverted polymer solar cells based on a low-lying homo polycarbazole donor and a hydrophilic polycarbazole interlayer on ito cathode. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(27) :14188–14198, 2012.

[168] A Hadipour, B de Boer, and P W M Blom. Device operation of organic tandem solar cells. *Organic Electronics : physics, materials, applications*, 9(5) :617–624, 2008.

[169] Jan Gilot, Martijn M Wienk, and René A J Janssen. Optimizing polymer tandem solar cells. *Advanced Materials*, 22(8) :E67–71, February 2010.

[170] W. Eerenstein, L.H. Slooff, S.C. Veenstra, and J.M. Kroon. Optical modeling as optimization tool for single and double junction polymer solar cells. *Thin Solid Films*, 516(20) :7188 – 7192, 2008. <ce :title>Proceedings on Advanced Materials and Concepts for Photovoltaics {EMRS} 2007 Conference, Strasbourg, France</ce :title>.

[171] Young Min Nam, June Huh, and Won Ho Jo. A computational study on optimal design for organic tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4) :1095 – 1101, 2011.

[172] Thomas Howells, Edward New, Paul Sullivan, and Tim S. Jones. An external quantum efficiency technique to directly observe current balancing in tandem organic photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 1(6) :1085–1088, November 2011.

[173] Patrick Boland, Keejoo Lee, and Gon Namkoong. Device optimization in pcpdtbt :pcbm plastic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(5) :915 – 920, 2010.

[174] Jian Li, Qin-Ye Bao, Huai-Xin Wei, Zai-Quan Xu, Jin-Peng Yang, Yan-Qing Li, Shuit-Tong Lee, and Jian-Xin Tang. Role of transition metal oxides in the charge recombination layer used in tandem organic photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13), 2012.

[175] Ankit Kumar, Srinivas Sista, and Yang Yang. Dipole induced anomalous s-shape i-v curves in polymer solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105(9) :094512, 2009.

[176] A Wagenpfahl, D Rauh, M Binder, C Deibel, and V Dyakonov. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Phys. Rev. B*, 82(11) :115306, September 2010.

[177] J C Wang, X C Ren, S Q Shi, C W Leung, and Paddy K L Chan. Charge accumulation induced s-shape j-v curves in bilayer heterojunction organic solar cells. *Organic Electronics*, 12(6) :880–885, June 2011.

[178] Wolfgang Tress, Karl Leo, and Moritz Riede. Influence of hole-transport layers and donor materials on open-circuit voltage and shape of i–v curves of organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(11) :n/a—-n/a, June 2011.

[179] Hellmut Fritzsche. Development in understanding and controlling the staebler-wronski effect in a-si :h. *Annual Review of Materials Research*, 31(1) :47–79, 2001.

[180] Baojie Yan, Guozhen Yue, Jessica M. Owens, Jeffrey Yang, and Subhendu Guha. Light-induced metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 85(11) :1925–1927, 2004.

[181] Kevin D. Dobson, Iris Visoly-Fisher, Gary Hodes, and David Cahen. Stability of cdte/cds thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(3) :295 – 325, 2000.

[182] I. Visoly-Fisher, K.D. Dobson, J. Nair, E. Bezalel, G. Hodes, and D. Cahen. Factors affecting the stability of cdte/cds solar cells deduced from stress tests at elevated temperature. *Advanced Functional Materials*, 13(4) :289–299, 2003.

[183] M Schmidt, D Braunger, R Schäffler, H.W Schock, and U Rau. Influence of damp heat on the electrical properties of cu(in,ga)se2 solar cells. *Thin Solid Films*, 361–362(0) :283 – 287, 2000.

[184] Takeshi Yanagisawa, Takeshi Kojima, and Tadamasa Koyanagi. Behavior of cu(in,ga)se2 solar cells under light/damp heat over time. *Microelectronics Reliability*, 44(2) :229 – 235, 2004.

[185] D. L. Staebler and C. R. Wronski. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous si. *Applied Physics Letters*, 31(4) :292–294, 1977.

[186] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7) :686 – 714, 2008.

[187] Nadia Grossiord, Jan M. Kroon, Ronn Andriessen, and Paul W.M. Blom. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, 13(3) :432 – 456, 2012.

[188] Xiaoniu Yang, Jeroen K. J. van Duren, René A. J. Janssen, Matthias A. J. Michels, and Joachim Loos. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 37(6) :2151–2158, 2004.

[189] Xiaoniu Yang, Joachim Loos, Sjoerd C. Veenstra, Wiljan J. H. Verhees, Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Matthias A. J. Michels, and René A. J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5(4) :579–583, 2005.

[190] Célia Nicolet, Dargie Deribew, Cedric Renaud, Guillaume Fleury, Cyril Brochon, Eric Cloutet, Laurence Vignau, Guillaume Wantz, Henri Cramail, Mark Geoghegan, and Georges Hadziioannou. Optimization of the bulk heterojunction composition for enhanced photovoltaic properties : Correlation between the molecular weight of the semiconducting polymer and device performance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(44) :12717–12727, 2011.

[191] Sokha Khiev, Lionel Derue, Getachew Ayenew, Hussein Medlej, Ross Brown, Laurent Rubatat, Roger C. Hiorns, Guillaume Wantz, and Christine Dagron-Lartigau. Enhanced thermal stability of organic solar cells by using photolinkable end-capped polythiophenes. *Polym. Chem.*, 4 :4145–4150, 2013.

[192] Shoji Miyanishi, Keisuke Tajima, and Kazuhito Hashimoto. Morphological stabilization of polymer photovoltaic cells by using cross-linkable poly(3-(5-hexenyl)thiophene). *Macromolecules*, 42(5) :1610–1618, 2009.

[193] Sylvain Chambon, Matthieu Manceau, Muriel Firon, Stéphane Cros, Agnès Rivaton, and Jean-Luc Gardette. Photo-oxidation in an 18o2 atmosphere : A powerful tool to elucidate the mechanism of uv–visible light oxidation of polymers – application to the photodegradation of mdmo-ppv. *Polymer*, 49(15) :3288 – 3294, 2008.

[194] Matthieu Manceau, Agnès Rivaton, Jean-Luc Gardette, Stéphane Guillerez, and Noëlla Lemaître. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (p3ht) reconsidered. *Polymer Degradation and Stability*, 94(6) :898 – 907, 2009.

[195] Matthieu Manceau, Sylvain Chambon, Agnès Rivaton, Jean-Luc Gardette, Stephane Guillerez, and Noëlla Lemaître. Effects of long-term uv–visible light irradiation in the absence of oxygen on p3ht and p3ht :pcbm blend. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10) :1572 – 1577, 2010.

[196] M. Glatthaar, M. Riede, N. Keegan, K. Sylvester-Hvid, B. Zimmermann, M. Niggemann, A. Hinsch, and A. Gombert. Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(5) :390 – 393, 2007.

[197] 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(14) :2255–2257, 2000.

[198] Kion Norrman, Morten V. Madsen, Suren A. Gevorgyan, and Frederik C. Krebs. Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell. *Journal of the American Chemical Society*, 132(47) :16883–16892, 2010.

[199] Eszter Voroshazi, Bregt Verreet, Tom Aernouts, and Paul Heremans. Long-term operational lifetime and degradation analysis of p3ht :pcbm photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(5) :1303 – 1307, 2011.

[200] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, and S.A. Choulis. Thermal degradation mechanisms of pedot :pss. *Organic Electronics*, 10(1) :61 – 66, 2009.

[201] Sylvain Chambon, Lionel Derue, Michel Lahaye, Bertrand Pavageau, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz. Moo3 thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells. *Materials*, 5(12) :2521–2536, 2012.

[202] Jens Meyer, Sami Hamwi, Michael Kröger, Wolfgang Kowalsky, Thomas Riedl, and Antoine Kahn. Transition metal oxides for organic electronics : Energetics, device physics and applications. *Advanced Materials*, 24(40) :5408–5427, 2012.

[203] Jiguang Li, Sunhee Kim, Sean Edington, Joseph Nedy, Shinuk Cho, Kwanghee Lee, Alan J Heeger, Mool C. Gupta, and John T. Yates Jr. A study of stabilization of p3ht/pcbm organic solar cells by photochemical active tiox layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(4) :1123 – 1130, 2011.

[204] Hanna Saarenpää, Tapio Niemi, Antti Tukiainen, Helge Lemmetyinen, and Nikolai Tkachenko. Aluminum doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(8) :1379 – 1383, 2010.

[205] Dong Hwan Wang, Jung Kyu Kim, Jung Hwa Seo, O Ok Park, and Jong Hyeok Park. Stability comparison : A pcdtbt/pc71bm bulk-heterojunction versus a p3ht/pc71bm bulk-heterojunction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101(0) :249 – 255, 2012.

[206] S. Cros, R. de Bettignies, S. Berson, S. Bailly, P. Maisse, N. Lemaitre, and S. Guillerez. Definition of encapsulation barrier requirements : A method applied to organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1) :S65–S69, May 2011.

[207] Assaf Manor, Eugene A. Katz, Thomas Tromholt, and Frederik C. Krebs. Electrical and photo-induced degradation of zno layers in organic photovoltaics. *Advanced Energy Materials*, 1(5) :836–843, 2011.

[208] Takayuki Kuwabara, Chika Tamai, Yoshihiro Omura, and Takahiro Yamaguchi. Effect of uv light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells containing sol – gel zinc oxide electron collection layer. *Science And Technology*, 14 :649–656, 2013.

[209] Yu. I. Semov. Work function of oxidized metal surfaces and estimation of al2o3 film band structure parameters. *physica status solidi (b)*, 32(1) :K41–K44, 1969.

[210] Weijie Song and Michiko Yoshitake. A work function study of ultra-thin alumina formation on nial (1 1 0) surface. *Applied Surface Science*, 251(1–4) :14 – 18, 2005.

[211] Yinhua Zhou, Hyeunseok Cheun, Willliam J Potscavage, Canek Fuentes-hernandez, Sung-jin Kim, Bernard Kippelen, and Willliam J. Potscavage, Jr. Inverted organic solar cells with ito electrodes modified with an ultrathin al2o3 buffer layer deposited by atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry*, 20(29) :6189, 2010.

[212] Xiaoyan Du, Dan He, Zuo Xiao, and Liming Ding. The double-edged function of uv light in polymer solar cells with an inverted structure. *Synthetic Metals*, 162(24) :2302 – 2306, 2012.

[213] Tayebeh Ameri, Parisa Khoram, Jie Min, and Christoph J. Brabec. Organic ternary solar cells : A review. *Advanced Materials*, 25(31) :4245–4266, 2013.

Table des figures

1.1 Courbes J(V) typiques d'une cellule solaire réelle et d'une diode idéale. . . . 9

1.2 Schéma équivalent d'une cellule faisant apparaître les résistances séries et shunt. . . . 10

1.3 Spectre de référence du soleil AM 1.5 et spectres des simulateurs solaires employés au cours de cette thèse selon le type de lampe. . . . 11

1.4 Structures de bandes schématiques de couches actives organiques. (a) Modèle des bandes droites. (b) Modèle des bandes droites avec courbure aux interfaces. (c) Modèle de la jonction Schottky. . . . 12

2.1 Schéma de l'agencement des 3 milieux. . . . 20

2.2 Empilement de m couches . . . 22

2.3 Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés d'une couche de 90 nm de PCDTBT : $PC_{71}BM$ sur verre. . . . 26

2.4 Comparaison des spectres d'absorption simulés et expérimentaux d'une couche d'ITO, seul et sur du verre (figure a), ainsi que de PEDOT sur de l'ITO (figure b). . . . 27

2.5 Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et simulés d'une couche de 20 nm de TiO_x . . . 28

2.6 Comparaison des spectres d'absorption simulés et expérimentaux de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$ de plusieurs épaisseurs. . . . 28

2.7 Comparaison du programme de cette thèse avec celui du groupe de McGehee : simulation du courant de court-circuit de cellules en fonction de l'épaisseur de la couche active. . . . 29

3.1 Formule du PCDTBT . . . 32

3.2 Photo d'un substrat. Les deux haltères métalliques forment les deux cellules. Les marques de nettoyage sont visibles sur les plots en or. . . . 36

3.3 Diagramme de bande d'une cellule simple typique à base de PCDTBT. . . . 37

3.4 Spectre d'absorption d'une couche de 20 nm de V_2O_5, comparée au spectre d'absorption normalisé d'un film de PCDTBT : $PC_{71}BM$. . . . 39

3.5 Image AFM de la couche de nanoparticule de TiO_x sur la couche active. (a) : topographie (échelle verticale en nm), (b) : phase (échelle verticale en degrés). 42

3.6 Courbe J(V) de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$recuites en atmosphère inerte sous différentes conditions 43

3.7 Courbe J(V) de cellules à base de PCDTBT : $PC_{71}BM$recuites en atmosphère inerte sous différentes conditions 43

3.8 Courbes J(V) de cellules simples dont le TiOx a été recuit à l'air à des températures différentes. 44

3.9 Courbes J(V) de cellules simples dont le TiOx a été recuit à l'air pour des durées différentes. 45

3.10 Simulation du courant de court-circuit en fonction de l'épaisseur de couche active pour différentes épaisseurs de TiO_x 47

3.11 Caractérisation par AFM de la topographie d'une couche de ZnO. 49

3.12 Courbes expérimentales de transmittance du TiO_x et du ZnO comparées à un spectre d'absorption du PCDTBT : $PC_{71}BM$. 49

3.13 Courant en fonction de l'épaisseur de couche active pour différentes épaisseurs de ZnO. 50

3.14 Variation des performances des cellules de PCDTBT en fonction du ratio de $PC_{71}BM$. 53

3.15 Courbes J(V) et caractéristiques des deux meilleures cellules réalisées à plus d'un an d'intervalle dans les mêmes conditions et avec la même solution de couche active. Dans le tableau, la V_{oc} est en mV et le courant en $mA.cm^{-2}$. . 55

3.16 Spectres d'absorption normalisés de couches actives de PCDTBT : $PC_{71}BM$ réalisés à partir de solution contenant différents pourcentages de DMSO. . . 56

3.17 Courbes J(V) des cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ de différentes épaisseurs. 57

3.18 Variation des principaux paramètres des cellules en fonction de l'épaisseur de la couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$. Les points en rouge sont ceux pour lesquels les moyennes ont été faites sur 3 cellules ou moins. 58

3.19 Spectres d'absorption,d'EQE et d'EQI de cellules avec différentes épaisseurs de couche active. 59

3.20 Comparaison du J_{sc}des cellules en fonction de l'épaisseur entre les points expérimentaux et les simulations pour différentes EQI. 61

3.21 Courants simulés en fonction de l'épaisseur de couche active pour des cellules à base de PCDTBT ou de P3HT. 62

3.22 Comparaison des profils d'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde et de la position dans la cellule (échelle colorée arbitraire), pour deux cellules à base de P3HT ou de PCDTBT. La cathode d'aluminium n'est pas représentée mais elle est prise en compte dans les simulations. 63

3.23 Courbes J(V) de la cellule et du module champions de la thèse 64

4.1 Architecture des dispositifs partiels. 68

4.2 Courbes J(V), sous éclairement et dans le noir. 68

4.3 Courbes J(V) dans le noir en échelle semilogarithmique. Sur la figure (b), la courbe construite résulte de l'addition des courbes des dispositifs avec PEDOT et TiO_x séparés moins la courbe du dispositif avec couche active seule. 69

4.4 Courbes du courant photogénéré pour plusieurs intensités d'une cellule complète de PCDTBT. Le V_{bp} est mesuré à 920 mV. 70

4.5 Courbes J(V) des dispositifs partiels au moment de la mesure de leur potentiel de bandes plates 71

4.6 V_{oc} et courant photogénéré pour les 4 dispositifs partiels en fonction de l'intensité lumineuse incidente. 73

4.7 Diagramme de Nyquist typique d'une cellule solaire organique pour différentes tensions. Les demi-cercles sont caractéristiques de la réponse d'un circuit RC. La courbe à +2 V est invisible à ces échelles. 74

4.8 Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PCDTBT / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences. 76

4.9 Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PCDTBT / TiO_x / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences. 77

4.10 Diagrammes de Bode, capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PEDOT / PCDTBT / Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences. 78

4.11 Capacitance, phase et courbe de Mott-Schottky d'une cellule **ITO / PEDOT / PCDTBT / TiO_x/ Al** en fonction de la tension imposée et pour différentes fréquences. 79

4.12 Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PCDTBT / Al en fonction de la tension imposée à 1 kHz et 10 kHz. 80

4.13 Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PCDTBT / TiO_x / Al en fonction de la tension imposée à 10 kHz et 100 kHz. 81

4.14 Module et phase de l'impédance d'une cellule ITO / PEDOT / PCDTBT / Al en fonction de la tension imposée à 1 kHz et 100 kHz. 82

4.15 Structures des dispositifs pour les mesures de mobilité. Les épaisseurs de couche active sont comprises entre 75 et 110 nm. 84

4.16 Mobilités mesurées par spectroscopie d'impédance en fonction du champ électrique interne. 84

4.17 Courbe J(V) en ln-ln de la cellule trous-seuls, avec une régression linéaire de pente 2. 86

4.18 Courbe J(V) en ln-ln de la cellule trous-seuls, avec une régression suivant la loi de Murgatroyd. 86

4.19 Mobilité des électrons et des trous dans une couche de PCDTBT : $PC_{71}BM$évaluées par photo-CELIV. 87

5.1 Les deux architectures de tandems les plus classiques : connexion en série (gauche) et en parallèle (droite). A et B distinguent les types d'électrodes (anode ou cathode). 92

5.2 Architecture de la cellule tandem de Xue *et al.* [136] 94

5.3 Formules de plusieurs polymères et de deux accepteurs, le PCBM et l'ICBA.(Sources : Sigma-Alrdich et références [84][161][102][157]). 99

5.4 Courbes J(V) de sous-cellules et des cellules tandems résultantes 101

6.1 Photographies de cellules tandems fonctionnelle (gauche) et dont le dépôt de la CA supérieure a attaqué les couches inférieures (droite). 106

6.2 Courbe J(V) de cellules tandems avec différentes couches intermédiaires. Seule la CI ZnO / HTL Solar ne résulte pas en une contre-diode. 107

6.3 Courbes J(V) de cellules simples à base de PCDTBT avec HTL solar ou PEDOT VPAI en couche P. 108

6.4 Spectres d'absorption normalisés du PCDTBT, du P3HT, du PCPDTBT et du Polymère 2. 109

6.5 Exemples de dé-laminage. Le défaut 1 provoque un court-circuit fatal tandis que le défaut 2 engendre des inhomogénéités dans le fonctionnement de la cellule, visibles par électroluminescence. 111

6.6 Spectres d'absorption expérimental et simulé d'une couche de polymère 2 sur verre 113

6.7 Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des cellules. Les points violets correspondent aux séries ayant moins de 4 cellules. 114

6.8 Influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances des cellules. Les points violets correspondent aux séries ayant moins de 4 cellules. 115

6.9 Spectres d'EQE et d'EQI de cellules avec différentes épaisseurs. 116

6.10 Courbes J(V) de la première cellule tandem fonctionnelle réalisée, avec les sous-cellules correspondantes. 118

6.11 Deux cellules simples avant évaporation de la cathode d'aluminium. A gauche, P2, à droite, PCDTBT. 119

7.1 Courbes J(V) de cellules tandems dont la CI se compose de TiO_x / PEDOT VPAI avec ou non une couche intercalaire d'argent. 123

7.2 Courbes J(V) de cellules tandems dont les CI sont partielles comparées à une tandem normale et aux cellules de référence. 124

7.3 Architecture des dispositifs incorporant les CI : en-dessous de la cellule simple (gauche), au-dessus de la cellule (centre) et en sandwich entre deux électrodes. 126

7.4 Courbes J(V) de cellules simples incorporant les CI. 126

7.5 Mesures XPS des quatre échantillons de CI. 129

7.6 Zooms sur les pics XPS des orbitales 2p du Zn et du S. 129

8.1 Courbes J(V) expérimentales d'une cellule tandem telle qu'étudiée ici et de ses sous-cellules constitutives à base de PCDTBT et de P2. 134

8.2 Simulation du courant de court-circuit ($mA.cm^{-2}$) d'une tandem en fonction des épaisseurs de PEDOT et de ZnO de la CI. 135

8.3 Valeurs moyennes de différents paramètres en fonction des épaisseurs du couple ZnO / HTL formant la couche intermédiaire de tandems. 136

8.4 Simulation du Jsc ($mA.cm^{-2}$) en fonction des épaisseurs des deux CA. . . . 138

8.5 (a) et (b) : courants en fonction des épaisseurs des CA pour les deux positions possibles du couple de CA. Les croix noires marquent la position des iso-courants.(c) : comparaison de la valeur des iso-courants en fonction de l'épaisseur de la couche active supérieure. 140

8.6 Variations expérimentales de la V_{oc}. 143

8.7 Ordre dans lequel les différents points expérimentaux ont été sondés. L'échelle colorée représente le numéro de l'expérience. 144

8.8 Variation des principaux paramètres de cellules tandems en fonction des épaisseurs de couche active. 144

8.9 Variation des principaux paramètres de cellules tandems en fonction des épaisseurs de couche active. 145

8.10 Variation du facteur de forme des tandems en fonction de l'épaisseur de l'une ou l'autre des couches actives. 147

8.11 Résistances série à V_{oc} et shunt à V = 0V en fonction des épaisseurs de CA. 148

8.12 Comparaison entre les points expérimentaux (carrés) et les valeurs simulées (lignes de niveau, EQI= 100% / 100%) du J_{sc} (en $mA.cm^{-2}$) des cellules tandems en fonction des épaisseurs de CA. 149

8.13 Courant des cellules tandems en fonction de l'épaisseur de P2. Comparaison entre les points expérimentaux et les valeurs simulées pour différentes valeurs d'EQI (ordre des EQI : PCDTBT / P2). 150

8.14 Position en épaisseurs des points expérimentaux et des iso-courants simulés pour différentes valeurs d'EQI. 151

8.15 Résultats de la méthode des EQE biaisés sur trois cellules types. 152

8.16 Résultats de la méthode des EQE biaisés sur la même cellule pour deux intensités différentes de biais blancs. 153

9.1 Évolution des performances en fonction du temps d'exposition à la lumière. 162

9.2 Évolution des courbes J(V) sous illumination et dans le noir en fonction du temps d'exposition à la lumière. 163

9.3 Spectres d'absorption et d'EQE d'une même cellule de PCDTBT avant et après 9800h d'illumination. 164

9.4 Détermination de la tension de bande plate : mesure du courant photogénéré sous diverses puissances d'illumination. 165

9.5 PCE normalisée en fonction de la durée d'illumination du lot de 2 cellules vieillies en BAG et des 6 cellules vieillies 9800h. 166

9.6 Courbes J(V) avant et après vieillissement de 140h et 9800h des lots 140 et 9800. 166

9.7 Courbes J(V) d'une cellule de PCDTBT avec du ZnO interfacial, immédiatement après complétion de la cellule (T0) et 12h après stockage en conditions inertes. 169

9.8 Courbes J(V) d'une cellule du lot 1 à T0, puis après 12 heures de stockage, et d'une cellule du lot 2 immédiatement après l'évaporation de sa cathode. . 170

9.9 Courbes J(V) d'une cellule incorporant de l'HTL entre le ZnO et l'aluminium, à T0 et 12 heures après. 171

9.10 Mesures XPS de l'échantillon ZnO / Alu à différentes profondeurs à partir de la surface. 172

9.11 Evolution des performances de 4 cellules de P2 en fonction du temps. 175

9.12 Spectres d'absorption et EQE d'une cellule de P2 neuve, puis vieillie 67 heures sous illumination. 175

9.13 Mesure expérimentale du potentiel de bandes plates sur des cellules de P2 avant et après vieillissement de 67 heures. 176

9.14 Évolution caractéristique du rendement des trois lots de cellules simples en fonction du temps. 178

9.15 Évolution des caractéristiques d'une cellule tandem représentative en fonction du temps d'illumination. 179

9.16 Courbes J(V) caractéristiques d'une cellule tandem, fraîche et vieillie 65 heures sous illumination. 180

9.17 Courbes J(V) caractéristiques d'une cellule tandem fraîche et vieillie 20 heures sous illumination. 181

9.18 Courbes J(V) des cellules tandem et simples avant et après vieillissement. Les échelles sont différentes d'une courbe à l'autre. 182

9.19 Mesure du potentiel de bandes plates de cellules tandems avant et après 65 heures d'illumination. 182

Liste des tableaux

3.1 Niveaux d'énergie de différents polymères et accepteurs 32

3.2 Comparaison des meilleures performances obtenues dans les articles de Chu [52] et Wakim [51] avec le $PC_{61}BM$ et le $PC_{71}BM$en fonction du ratio (Ep. CA = épaisseur de couche active) 33

3.3 Architecture des cellules simples étudiées dans ce chapitre. 35

3.4 Tableau donnant les caractéristiques des deux lots de PCDTBT utilisés : masse moléculaire molaire moyenne (M_n), masse moléculaire massique moyenne (M_w) et indice de polydispersité (PI). Données du fournisseur. 35

3.5 Travaux de sortie des PEDOT PH 1000 et VPAI 4083 avant ou après recuit à 180 °C pendant 30 minutes. 38

3.6 Tableau des caractéristiques de cellules comparant les PEDOT PH 1000 et VPAI 4083. 38

3.7 Tableau récapitulatif des essais de dilution de la solution mère de TiO_x. . . 41

3.8 Tableau des caractéristiques des cellules correspondant à la figure 3.7. . . . 44

3.9 Caractéristiques de cellules PCDTBT : $PC_{71}BM$avec différentes épaisseurs de TiO_x. 47

3.10 Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec du TiO_x ou du ZnO en couche de transport des électrons. 50

3.11 Comparaison de cellules à base de $PC_{71}BM$ ou de $PC_{61}BM$ 51

3.12 Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$ avec 5% de DMSO en fonction du temps de maturation de la solution, pour une épaisseur moyenne de CA de 85 nm. 54

3.13 Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$avec différents pourcentages de DMSO en additif. 55

3.14 Performances de cellules de PCDTBT : $PC_{71}BM$avec 5% et 10% de DMSO en additif. 56

3.15 Courant de court-circuit expérimental et recalculé à partir de l'EQE de cellules simples en fonction de l'épaisseur de couche active. 60

4.1 Comparaison des tensions de circuit ouvert, des potentiels de bandes plates et de diffusion pour les dispositifs partiels (moyennes sur deux valeurs). Les matériaux imposant le V_{bi} apparaissent en gras. La valeur de V_{oc} bis est celle observée le jour de la caractérisation du V_{bp}. 71

4.2 Travaux de sortie des matériaux mesurés expérimentalement. Pour chacun d'entre eux, la valeur en gras est la plus courante. L'autre valeur a parfois été mesurée. 72

4.3 Mobilité et facteur de décroissance exponentiel de la loi de Poole-Frenkel pour les électrons et les trous, établis par spectroscopie d'impédance. 85

5.1 Architecture type des premières cellules tandems. 93

5.2 Rendements des cellules de l'article [134]. 93

5.3 Architecture des tandems records de Yang Yang en 2012 98

6.1 Architecture des cellules tandems modèles pour étudier la couche intermédiaire. 106

6.2 Architecture des cellules simples de polymère 2. Le calcium sera ultérieurement remplacé par du TiO_x. 110

6.3 Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de polymère 2 avec le TiO_x ou le calcium en couche N 112

6.4 Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de P2 avec le PEDOT VPAI ou l'HTL Solar N en couche P. 117

6.5 Architecture de la première cellule tandem réalisée. 117

6.6 Tableau des caractéristiques moyennes de la première série de cellules tandems et de ses sous-cellules. Les nombres de cellule par moyenne sont respectivement de haut en bas 3, 1 et 5. 118

7.1 Architecture des cellules tandems aux CI partielles et complètes. 123

7.2 Tableau des caractéristiques moyennes de cellules de l'expérience aux CI partielles 124

8.1 Architecture des cellules tandems, avec les épaisseurs des couches déjà déterminées. 133

8.2 Rendements suggérés par les simulations optiques. 139

8.3 Variation moyenne du J_{sc} des 9 lots de tandem entre leur fabrication et la re-mesure finale. 141

9.1 Caractéristiques comparées des deux lots de 6 cellules, le jour de leur fabrication et après un stockage de plusieurs centaines de jours. 161

9.2 Caractéristiques initiales, puis après 450 h et 9800 h d'illumination d'une série de 6 cellules simples de PCDTBT. Toutes les résistances sont données en $\Omega.cm^{-2}$. 162

9.3 Caractéristiques des cellules employées pour les mesures MIV. 165

9.4 Travaux de sortie (en eV) des matériaux avant et après vieillissement de 140 heures. L'erreur sur les valeurs est de 0.05 eV. 167

9.5 Architecture des cellules simples de PCDTBT employant le ZnO. 168

9.6 Caractéristiques moyennes de cellules à base de P2 le jour de leur fabrication et 362 jours après. 174

9.7 Caractéristiques moyennes des 4 cellules avant et après 88 heures de vieillissement. 174

9.8 Caractéristiques moyennes des trois lots avant et après vieillissement. 177

9.9 Caractéristiques moyennes des 6 cellules tandems avant et après 65 heures de vieillissement. 179

9.10 Caractéristiques moyennes d'un lot de 4 tandems vieilli 20 heures. 180

9.11 Comparaisons des tensions des circuit ouvert et de bandes plates (en mV) des cellules simples et tandem avant et après 65 heures de vieillissement. La dernière ligne fait la différence entre les valeurs obtenues pour les cellules tandems et la sommes des valeurs des cellules simples. 182

9.12 Comparaisons des travaux de sortie de la couche supérieure des échantillons représentant la couche intermédiaire. 183