



HAL
open science

Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface

Loïc Bailly

► **To cite this version:**

Loïc Bailly. Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-01005188

HAL Id: tel-01005188

<https://theses.hal.science/tel-01005188>

Submitted on 12 Jun 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.

N° d'ordre : 4053

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Loïc BAILLY**

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Chimie Physique

CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES SOUPLES A GRANDE SURFACE

Soutenue le 03 septembre 2010

Mme Christine Dagon-Lartigau, Maître de conférences, IPREM/EPCP, Pau	Rapporteur
Mr Ludovic Escoubas, Professeur, IM2NP, Marseille	Rapporteur
Mr Jean-Paul Parneix, Professeur, IMS, Bordeaux	Directeur de thèse
Mme Laurence Vignau, Maître de conférences, IMS, Bordeaux	Co-directeur de thèse
Mr Patrice Gaillard, Industriel	Examineur
Mme Valérie Vigneras, Professeur, IMS, Bordeaux	Examineur
Mr Gérard Dulin, Industriel	Invité
Mr Gilles Ruffié, IMS, Bordeaux	Invité

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE.....	16
I.1. L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE : GÉNÉRALITÉS	18
I.1.1. <i>Le défi énergétique</i>	18
I.1.1.1. Besoins énergétiques mondiaux, un enjeu majeur	18
I.1.1.2. Des énergies polluantes et non-renouvelables	19
I.1.1.3. Les énergies renouvelables : un rôle à jouer	23
I.1.2. <i>L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques</i>	25
I.1.2.1 Le silicium	26
I.1.2.2 Cellules couche mince : les chalcogénures	28
I.1.2.3 Les cellules III-V multijonction	29
I.1.2.4 Les cellules nanocristallines à colorant ou cellules « de Graëtzl ».....	30
I.1.2.5 Les cellules photovoltaïques organiques	31
I.2 LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES.....	31
I.2.1 <i>Interactions photon/électron, notion de matériau conducteur, isolant, semi-conducteur</i>	31
I.2.2 <i>Cas des matériaux semi-conducteurs organiques</i>	33
I.2.3 <i>Exemple de molécules semi-conductrices organiques</i>	35
I.3 MECANISMES PHYSIQUES EN JEU DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	36
I.3.1 <i>Absorption d'un photon</i>	37
I.3.2 <i>Diffusion de l'exciton</i>	38
I.3.3 <i>Dissociation de l'exciton</i>	38
I.3.4 <i>Transport des porteurs de charges</i>	40
I.3.5 <i>Collecte des porteurs de charge</i>	40
I.4 CARACTERISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES.....	42
I.4.1 <i>Simulation du spectre solaire</i>	42
I.4.2 <i>Caractéristiques I(V)</i>	43
I.4.3 <i>Le courant de court-circuit I_{cc}</i>	44
I.4.4 <i>La tension de circuit ouvert V_{co}</i>	44
I.4.5 <i>Le facteur de forme FF</i>	45
I.4.6 <i>Rendement de conversion en puissance PCE</i>	45
I.4.7 <i>Schéma équivalent d'une cellule</i>	46
I.5 STRUCTURES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	47
I.5.1 <i>Structure monocouche (de type Schottky)</i>	47
I.5.2 <i>Structure bicouche (de type jonction PN)</i>	48
I.5.3 <i>Hétérojonction en volume (« blend heterojunction»)</i>	49
I.5.4 <i>La structure tandem</i>	50
CONCLUSION DU CHAPITRE I.....	52
CHAPITRE II : LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES SOUPLES GRANDE SURFACE	53
II.1 L'ENERGIE PHOTOVOLTAÏQUE A SONY DAX TEC	55
II.2 CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	56
II.2.1 <i>Les principales techniques industrielles d'impression</i>	56
II.2.1.1 Le spin coating	57
II.2.1.2 Le Doctor Blade	57
II.2.1.3 La sérigraphie	60
II.2.1.4 Le brush painting	61
II.2.1.5 Le jet d'encre	62
II.2.1.6 Le procédé d'impression offset	65
II.2.1.7 La flexographie	67
II.2.1.8 L'héliogravure	68
II.2.1.9 L'horizontal dipping	70
II.2.2 <i>Comparaison des différentes techniques d'enduction pour l'application photovoltaïque organique</i>	71
II.2.3 <i>De l'importance des conditions de dépôt des films sur la morphologie et donc sur les performances des cellules photovoltaïques :</i>	74
II.2.3.1 <i>Le traitement thermique post-production</i>	75

II.2.3.2 Influence de la nature du solvant	75
II.2.3.3 La vitesse de séchage.....	77
II.2.3.4 L'ajout d'un additif, cosolvant ou surfactant	78
II.2.4 Cellules et modules grandes surfaces : état de l'art	79
II.3 CELLULES REALISEES PAR HELIOGRAVURE A SONY DAX TEC.....	86
II.3.1 Le microgravure roll de Sony Dax Tec.....	86
II.3.2 L'ITO sur substrat flexible	87
II.3.2.1 Préparation des substrats.....	87
II.3.2.2 Mesure de la résistance carrée de l'ITO sur PET.....	88
II.3.3 Dépôt des couches polymères par héliogravure	92
II.3.3.1 Dépôt de la couche de PEDOT:PSS	92
II.3.3.2 Séchage et recuit de la couche de PEDOT:PSS.....	94
II.3.3.3 Dépôt du P3HT:PCBM, problèmes de séchage	94
II.3.4 Cellules photovoltaïques souples	98
II.3.4.1 Cellules de 0.1cm ²	98
II.3.4.2 Cellules de 1 cm ²	100
II.3.4.3 Cellules de 8,5 et 50 cm ²	103
II.3.4.4 Tableau récapitulatif des performances des cellules créées par héliogravure	108
II.4 MODULES CREEES PAR HELIOGRAVURE A SONY DAX TEC	109
II.4.1 Notion de module, rapport fonction/design	109
II.4.2 Modules 2 cellules.....	110
II.4.3 Modules 6 cellules.....	115
II.5 CELLULES CREEES PAR DOCTOR BLADE A L'IMS	116
II.5.1 Difficultés inhérente à la technologie Doctor Blade	117
II.5.2 Etudes menées sur la technologie Doctor Blade.....	118
II.5.2.1 Influence du solvant utilisé sur les spectres d'absorption UV-visible des couches minces de P3HT:PCBM	118
II.5.2.2 Influence de l'homogénéité de la couche active d'une cellule sur ses performances photovoltaïques.....	121
CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	124
CHAPITRE III : TRAITEMENTS MICRO-ONDE DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES	126
III.1 TRAITEMENT MICRO-ONDES : PROBLEMATIQUE DU RECUI INDUSTRIEL, BIBLIOGRAPHIE ET MONTAGE EXPERIMENTAL.....	128
III.1.1 Problématique du séchage et du recuit à l'échelle industrielle, la piste micro-onde.....	128
III.1.2 Montage expérimental	132
III.2 ETUDE PRELIMINAIRE : EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR SUBSTRAT DE VERRE	136
III.3 ETUDE DE L'EFFET DU TRAITEMENT MICRO-ONDE SUR SUBSTRAT DE VERRE	142
III.3.1 Traitements effectués à une puissance nominale de 130, 140 et 150 Watts	142
III.3.2 Traitements effectués à 90, 100 et 110 Watts	144
III.3.3 Conclusion sur l'influence de la puissance émise sur les performances photovoltaïques des cellules	148
III.4 IMPORTANCE DU MOMENT ET DE LA DUREE DU TRAITEMENT MICRO-ONDE SUR LES PERFORMANCES PHOTOVOLTAÏQUES DES CELLULES	148
III.4.1 Influence du temps de traitement micro-ondes sur les spectres UV-visible des couches minces déposées par spin coating	148
III.4.2 Influence du moment du traitement (avant ou après dépôt de la cathode) sur les performances photovoltaïques.....	150
III.5 TRAITEMENT SUR SUBSTRAT DE PET	156
III.5.1 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le toluène.....	156
III.5.2 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le chlorobenzène	158
III.5.3 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le dichlorobenzène	159
III.5.4 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le tétrahydronaphtalène	160
III.5.5 Etude au microscope électronique à transmission de couches minces déposées grâce au chlorobenzène et traitées par micro-ondes	162
CONCLUSION DU CHAPITRE III	165
CONCLUSION GENERALE	166

Table des figures

Figure 1 : Evolution de la consommation d'énergie mondiale entre 1973 et 2007 en MTEP, et répartition par source.....	19
Figure 2 : Température globale moyenne de 1850 à nos jours	20
Figure 3 : Evolution du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre dans les dernières 10000 années	21
Figure 4 : Exemples de fermes solaires - Calvià , Mallorca, Spain (image de gauche) et Lucainena de las Torres, Andalusia, Spain (image de droite).....	25
Figure 5 : Part de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2007	26
Figure 6 : Schéma de principe d'une cellule à colorant ¹³	30
Figure 7 : Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison	34
Figure 8 : Exemples de petites molécules semi-conductrices	35
Figure 9 : Exemples de polymères semi-conducteurs	36
Figure 10 : Représentation simplifiée des mécanismes physiques mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques.....	36
Figure 11 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)	37
Figure 12 : Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence LUMO _d -LUMO _a notée $\Delta\phi$	39
Figure 13 : Schéma représentant les conditions AM ₀ , AM ₁ et AM _{1,5} (gauche) et le spectre d'émission solaire aux conditions AM ₀ et AM _{1,5}	43
Figure 14 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.....	44
Figure 15 : La tension de circuit ouvert est donnée par la différence des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur.....	45
Figure 16 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque	46
Figure 17 : Influence théorique de la résistance série (R _s) et la résistance parallèle (R _{sh}) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe I(V)	47
Figure 18 : Schéma de bande d'une jonction PN (gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN.....	48
Figure 19 : Structure d'un dispositif type à hétérojonction	49
Figure 20 : Exemple de structure d'une cellule tandem.....	51
Figure 21 : Schéma de principe d'un dépôt de couche mince par spin coating.....	57
Figure 22 : Schéma de principe du Doctor Blade	58
Figure 23 : Image de couche de MDMO-PPV mélangé à du PCBM monogreffé (a), multigreffé (b) et du C60 ⁹⁶	59
Figure 24 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques de cellules créées par divers moyens et grâce à divers solvants ⁹⁶	59
Figure 25 : Schéma de principe du fonctionnement d'un appareil à sérigraphie.....	61
Figure 26 : Courbe I(V) d'une cellule créée par brush painting et d'une cellule créée par spin coating	61
Figure 27 : Courbes I(V) de cellules dont la couche de PEDOT:PSS a été déposée par spin coating (SC), par brush painting (BP) et par brush painting modifié (BP modified)	62
Figure 28 : Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif à jet d'encre continu à déflexion binaire ¹⁰⁴	63

Figure 29: Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif à jet d'encre continu à déflexion analogique ¹⁰⁴	64
Figure 30 : Courbe I(V) de cellules créées par impression jet d'encre grâce à deux formulations distinctes ¹⁰⁶	65
Figure 31 : Images AFM d'une couche de P3HT:PCBM déposée par impression jet d'encre en solution à base de THN (gauche) et d'o-DCB/mésitylène (droite) ¹⁰⁶	65
Figure 32 : Schéma de principe du fonctionnement d'un procédé d'impression offset.....	66
Figure 33 : Schéma de principe des moyens de démixtion employés sur les plaques polymères classiques et « waterless »	67
Figure 34 : Schéma de principe d'un procédé de flexographie	67
Figure 35 : Schéma de principe d'un procédé d'héliogravure	69
Figure 36 : Illustrations des défauts inhérents au procédé d'impression héliogravure	69
Figure 37 : Schéma de principe d'un procédé de dépôt de couches minces par horizontal dipping ¹⁰⁷	70
Figure 38 : Tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques de cellules couchés en solution chloroforme avec différentes concentration d'éthanol ¹⁰⁷	70
Figure 39 : Différences de morphologies de couche MDMO-PPV:PCBM observées au microscope électronique à balayage en fonction du solvant utilisé (chlorobenzène pour a et b, toluène pour c et d), pour des ratios de 1:2 et 1:4 (reproduit de la référence 131).....	76
Figure 40 : Spectres UV-visible de films P3HT:PCBM séchés vite (lignes noires) ou lentement (lignes rouges), sans recuit thermique (lignes pleines) ou avec recuit thermique (lignes hachées) ¹³⁶	77
Figure 41 : Changement des propriétés photovoltaïques en fonction du temps de séchage de la couche active ¹³⁶	78
Figure 42 : Courbes I(V) d'une cellule de 25mm ² (cell 5) et d'une cellule de 175mm ² (cell 2) ¹⁴²	80
Figure 43 : Tableau récapitulatif des performances de cellules carrées, longues et larges pour deux substrats verre/ITO aux résistances carrées différentes ⁹⁷	81
Figure 44 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'aire des cellules ¹⁴³ ...	81
Figure 45 : Evolution de la densité de courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert en fonction de l'aire du dispositif testé ¹⁴⁴	82
Figure 46 : Schéma de cellules dont la superficie est limitée par la cathode -structure îlot représenté en (a)- ou par l'anode -structure « électrode du dessous » représentée en (b)- ¹⁴⁵ ..	83
Figure 47 : Evolution de la résistance série et du facteur de forme de cellules "îlot" et "électrode du dessous" en fonction de la surface active ¹⁴⁵	83
Figure 48 : Courbes I(V) de cellules "îlot" et "électrode du dessous" de 0,64 et 4,08 cm ² ¹⁴⁵	84
Figure 49 : Courbes I(V) d'une cellule de 0,13 cm ² (gauche) et d'une cellule de 7 cm ² (droite) ¹⁴⁶	85
Figure 50 : Schéma de principe du procédé microgravure, dérivé du procédé héliogravure...	86
Figure 51 : Photo du Tabletop Mini Labo de Yasui de Sony Dax Tec	87
Figure 52 : Dimensions de l'échantillon dont on mesure la résistance carrée.....	88
Figure 53 : Schéma de principe de la mesure quatre pointes	89
Figure 54 : Schéma détaillant la structure des cellules mesurées et de la prise de contact utilisée	91
Figure 55 : Profil du courant de court-circuit sur un échantillon de 5 cellules déposées sur un même substrat.....	91
Figure 56 : Image de microscopie optique en lumière polarisée mettant en valeur les trous dans la couche de PEDOT:PSS déposée par microgravure roll.....	93
Figure 57 : Photographie d'un échantillon dont la vitesse de séchage de la couche active a été volontairement rendue inhomogène	96

Figure 58 : Spectres d'absorption UV-visible d'une couche P3HT:PCBM déposée par héliogravure et séchée rapidement (haut) et lentement (bas)	97
Figure 59: Schéma de la structure de cellules de 0,1 cm ²	98
Figure 60 : Courbe I(V) d'une cellule de 0,1 cm ² réalisée au microgravure roll.....	99
Figure 61 : Schéma de la structure de 12 cellules de 1 cm ² sur un même substrat	100
Figure 62: Courbe I(V) de la première cellule de 1 cm ² réalisée au microgravure roll	101
Figure 63 : Courbe I(V) de la meilleure cellule de 1 cm ² réalisé au microgravure roll	102
Figure 64 : Schéma de la structure d'une cellule de 8,5 cm ²	103
Figure 65 : Courbe I(V) (échelle logarithmique) de la première cellule photovoltaïque fonctionnelle de 8,5 cm ² produite par microgravure roll à Sony Dax Tec.....	104
Figure 66 : Courbe I(V) de la meilleure cellule de 8,5cm ² réalisée au microgravure roll	106
Figure 67 : Courbe I(V) d'une cellule de 50 cm ² réalisée au microgravure roll.....	107
Figure 68 : Courbes I(V) d'une cellule illuminée sous masque (triangle) et d'une cellule illuminée sans masque (rond) ¹⁴⁸	109
Figure 69 : Résumé du procédé de fabrication des cellules photovoltaïques organiques mises en série.....	111
Figure 70 : Courbe I(V) d'une cellule seule et d'un module de deux cellules.....	112
Figure 71 : Courbe I(V) du meilleur module de deux cellules réalisée à Sony Dax Tec.....	114
Figure 72 : Courbe I(V) du meilleur module de six cellules produit à Sony Dax Tec.....	115
Figure 73 : Spectre d'absorption UV-visible de films polymères réalisés en solution chlorobenzène et ortho-dichlorobenzène	119
Figure 74 : Spectre d'absorption UV-visible de films polymères réalisés en solution toluène et tétrahydronaphtalène	120
Figure 75 : Courbes I(V) d'une cellule fabriquée au Doctor Blade présentant une surface homogène et d'une cellule présentant une surface irisée.....	122
Figure 76 : Evolution des paramètres photovoltaïques de cellules soumises à un recuit micro-onde ¹⁵⁰	130
Figure 77 : Evolution de la température sur les couches constitutives d'une cellule photovoltaïque en fonction du temps de recuit micro-onde ¹⁵⁰	131
Figure 78 : Evolution du rendement quantique externe de cellules photovoltaïques polymères en fonction du temps de recuit micro-onde ¹⁵⁰	131
Figure 79 : Evolution du spectre rayon X de couches P3HT:PCBM non-recuite ou recuites thermiquement ou par micro-onde ¹⁵⁰	132
Figure 80 : Photographie du montage comprenant une source solide 30W et une cavité résonante rectangulaire.....	133
Figure 81 : Représentation de l'évolution du champ électrique dans un guide rectangulaire, mode fondamental TE ₁₀	135
Figure 82 : Courbes I(V) de cellules non recuites, et recuites thermiquement à 175°C pendant 30 minutes avant et après évaporation de la cathode	137
Figure 83 : Cliché pris en microscopie optique montrant l'état de la couche mince de P3HT:PCBM recuite avant l'évaporation d'Aluminium.....	139
Figure 84 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement thermique de 30 minutes à 170°C avant dépôt de la cathode (bas).....	141
Figure 85 : Courbes I(V) de cellules traitées à 130, 140 et 150 W pendant 10 minutes.....	143
Figure 86 : Courbes I(V) de cellules traitées à 90, 100 et 110 W pendant 10 minutes.....	145
Figure 87 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 10 minutes à 110 Watts (bas)	147
Figure 88 : Spectre UV-visible de couches minces de P3HT:PCBM non traitée, traitées à 150W 5 minutes et 15 minutes (substrat verre).....	149

Figure 89 : Courbes I(V) de cellules traitées à 110 W pendant 10 minutes, avant et après dépôt de la cathode.....	151
Figure 90 : Courbes I(V) de cellules traitées à 110 watts pendant 20 minutes, avant et après le dépôt de la cathode.....	153
Figure 91 : Clichés pris en microscopie optique montrant l'état des couches minces de P3HT:PCBM traitées à 110W pendant 20mn	155
Figure 92 : Spectres UV-visible d'une couche mince de P3HT:PCBM déposée au Doctor Blade en solution toluène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10 W	157
Figure 93 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution chlorobenzène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10W	158
Figure 94 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution dichlorobenzène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10 W	160
Figure 95 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution tétrahydronaphtalène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10W	161
Figure 96 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM déposé sur PET/ITO n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 5 minutes à 10 Watts (bas).....	163
Figure 97 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM déposé sur PET/ITO n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 5 minutes à 10 Watts (bas).....	164

Table des tableaux

Tableau 1 : Performances photovoltaïques d'une cellule de 0,13 cm ² et de deux cellules de 7 cm ² , l'une avec et l'autre sans bus bars ¹⁴⁶	85
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 0,1cm ²	99
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la première cellule de 1cm ²	102
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la meilleure cellule de 1cm ²	103
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la meilleure cellule de 8,5cm ²	106
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 50cm ²	107
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques des cellules créées par microgravure	108
Tableau 8 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 1cm ² seule et d'un module de deux cellules de 1 cm ²	112
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) du meilleur module de deux cellules de 1cm ²	114
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) du meilleur module de six cellules de 1cm ²	116
Tableau 11 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 1 cm ² à la couche active homogène et d'une cellule de 1 cm ² à la couche active inhomogène.....	122
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement.....	137
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence de la puissance du traitement entre 130 et 150W	143
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence de la puissance du traitement entre 90 et 110 W	146
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques des cellules traitées à 90, 100, 110, 130, 140 et 150 W	148
Tableau 16 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement dans le cas d'un traitement micro-ondes de 10 minutes à 110 W.....	151
Tableau 17 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement dans le cas d'un traitement micro-ondes de 20 minutes à 110 W.....	153

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis de nombreuses années l'Humanité fait face à une demande en énergie croissante. Cette croissance, qui n'est que la conséquence directe de la croissance démographique mondiale et la mutation progressive des nombreuses économies primaires (basées sur l'agriculture) vers des économies secondaires (basées sur la production) dans les pays en voie de développement, entraîne une raréfaction des ressources naturelles utilisées pour répondre à ce besoin en énergie. Une très grande partie de ces ressources sont aujourd'hui fossiles : pétrole, charbon, gaz naturel. Bien que diversifiées et très abondantes, ces ressources ne sont pas inépuisables et l'exploitation qui en est aujourd'hui faite ne pourra durer plus d'un siècle. Mais la sûreté énergétique à long terme des pays du monde n'est pas le seul péril que fait encourir le recours aux énergies fossiles. Leur utilisation génère considérablement de dioxyde de carbone, gaz en parti responsable de l'effet de serre. Cet effet de serre met en péril de nombreuses populations de part le monde et la stabilité géopolitique même de certaines régions du globe pourrait être mise à mal par des phénomènes climatiques majeurs.

Pour répondre à ces préoccupations, de plus en plus d'états mettent en place des politiques incitant à l'économie de l'énergie, mais aussi à la production d'énergie grâce à d'autres moyens souvent qualifiés de « propres » en référence au fait qu'il ne génère pas de dioxyde de carbone. Ces moyens de production sont principalement issus des énergies renouvelables, c'est-à-dire dont les ressources sont inépuisables par nature. Parmi celles-ci on peut citer l'énergie éolienne (issue du vent), marémotrice (issue du ressac, des vagues et des mouvements des marées) ou encore l'énergie « solaire ». Ce dernier terme recouvre en réalité de nombreuses technologies, parmi lesquelles l'énergie photovoltaïque. Il s'agit ici de transformer directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur.

L'énergie photovoltaïque a connu un développement formidable en l'espace de 50 ans. La recherche spatiale a permis de financer les recherches initiales. La compréhension des phénomènes physiques qui a découlée de ces recherches a permis à de nombreux matériaux d'être développés avec succès par la suite, et petit à petit, avec la baisse du coût des matières utilisées et une meilleure maîtrise de la technologie, les panneaux photovoltaïques ont quitté l'espace pour être utilisés sur la Terre. Les

Introduction générale

politiques d'incitation gouvernementales ont permis l'essor de cette filière arrivée à maturité qui connaît depuis maintenant 20 ans des taux de croissance à deux chiffres.

Les matériaux utilisés dans un premier temps par ces cellules photovoltaïques étaient essentiellement inorganiques : aujourd'hui encore le matériau le plus couramment utilisé reste le silicium, malgré la concurrence toujours plus rude des tellures de cadmium, des chalcogénures et autres Arséniure de Gallium.

Cependant dès le début des années 80, un nouveau type de matériau voit le jour : l'effet photovoltaïque peut en effet être obtenu à partir de molécules organiques. Ces nouveaux matériaux portent de grands espoirs : ils sont peu onéreux à fabriquer en grande quantité et ouvrent la voie à des volumes de production bien plus importants que leurs cousins inorganiques.

C'est dans ce contexte de développement des semi-conducteurs organiques pour les applications photovoltaïques et avec pour objectif de toujours valoriser l'avantage de ces derniers sur leurs homologues inorganiques (une grande vitesse de production rendue possible par le dépôt en voie humide en continu) que ce travail a été initié par la société Sony et plus particulièrement son site de Dax nommé Dax Tec.

Afin d'obtenir une approche où l'aspect industriel du projet est soutenu par les connaissances académiques et les capacités analytiques du monde de la recherche, ce travail portant sur les cellules photovoltaïques souples grande surface est décrit en trois chapitres :

En Chapitre I, l'énergie photovoltaïque dans son ensemble est présentée. Les tenants et aboutissants de son développement sont détaillés dans une première partie, ainsi que ses filières technologiques. Les semi-conducteurs organiques et les mécanismes physiques mis en jeu dans la production d'électricité d'origine photovoltaïque sont ensuite présentés dans une deuxième partie et troisième partie. Les grandeurs électriques associées aux cellules photovoltaïques ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques sont enfin détaillées dans une quatrième et cinquième partie.

En Chapitre II, les dispositifs réalisés dans le cadre de ce travail sur les cellules photovoltaïques organiques sont présentés. Les différentes techniques de dépôt de

Introduction générale

couches minces, aussi bien celles permettant la production en masse que celles permettant la production à petite échelle sont présentées. Cette présentation s'accompagne d'une recherche qui se veut exhaustive des publications relatant l'utilisation de ces techniques d'impression afin de créer des dispositifs photovoltaïques organiques. Une comparaison de ces différentes techniques est menée afin de déterminer les modes de production pertinents. L'importance de la qualité d'enduction est mise en exergue et une étude bibliographique complète menée sur les cellules « grande surface ». Nous présenterons ensuite les cellules et modules réalisés à Sony Dax Tec, le site industriel à l'initiative de ce travail, grâce au procédé pilote d'enduction par héliogravure. Une dernière partie permettra d'exposer le travail réalisé sur un autre procédé, le « doctor blade », cette fois-ci au laboratoire IMS à Bordeaux.

En Chapitre III, la problématique du séchage et du recuit des couches minces déposées en continu est posée, et le traitement micro-onde proposé comme solution. Le mode d'action du traitement micro-onde et le matériel utilisé pour ce faire est présenté dans une troisième partie. L'étude de l'efficacité du traitement en fonction de la puissance et du temps d'exposition des dispositifs est ensuite présentée. Enfin, l'importance du moment auquel est effectué le traitement micro-onde dans le processus menant à la création du dispositif est étudié.

En Conclusion, à la vue des résultats expérimentaux et des observations réalisées, un bilan sera établi :

- Sur la faisabilité au terme de ce travail de cellules photovoltaïques organiques souples grande surface,
- Sur les verrous encore à lever pour la production de dispositifs fonctionnels performants et à grande durée de vie en continu.

Chapitre I : L'ÉNERGIE
PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Dans ce premier chapitre, le contexte énergétique mondial sera présenté pour mettre en lumière l'attrait de l'énergie photovoltaïque. Les différentes filières technologiques permettant de produire de l'électricité grâce à la lumière solaire seront proposées. Nous présenterons ensuite l'énergie photovoltaïque organique plus en détail puisqu'elle fait l'objet de ce travail. Nous définirons d'abord la notion de semi-conducteur organique et présenterons quelques exemples parmi les plus connus de ces matériaux qui sont la base des applications photovoltaïques organiques. Les mécanismes physiques associés à cette production d'énergie seront ensuite présentés, puis les moyens de caractériser et quantifier cette production. Enfin, nous finirons par les différentes structures connues de cellules photovoltaïques organiques.

I.1. L'ÉNERGIE PHOTOVOLTAÏQUE : GÉNÉRALITÉS

I.1.1. Le défi énergétique

I.1.1.1. Besoins énergétiques mondiaux, un enjeu majeur

Dans le scénario de référence proposé dans son World Energy Outlook 2009, l'International Energy Agency¹ montre qu'un accroissement de 40% des besoins en énergie surviendra entre aujourd'hui et 2030 si aucune politique gouvernementale forte n'est mise en place. Plus d'un tiers de cette croissance de demande serait alors soutenu par l'usage de charbon.

La période de 1973 à nos jours a connu un doublement de la consommation d'énergie dans le monde (passant de 6115 à 12029 MTEP, voir Figure 1), alors que la consommation dans l'Organisation de Coopération et de Développement Economique n'a augmenté que de 50% (passant de 3724 à 5433 MTEP). Cette différence de croissance tient au développement exponentiel des économies des pays émergents, petits consommateurs d'énergie aujourd'hui, mais grands consommateurs de demain du fait de leur forte croissance et de leur industrialisation.

A ces disparités de croissance de la demande énergétique s'ajoutent des disparités dans le mix énergétique. On désigne par mix énergétique la répartition par source de la production d'énergie dans un pays. Les pays émergents ont en effet largement plus

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

recours aux énergies fossiles que les pays de l'OCDE, qui ont misé pour certains d'entre eux sur l'énergie nucléaire, et commencent à se tourner vers les énergies renouvelables.

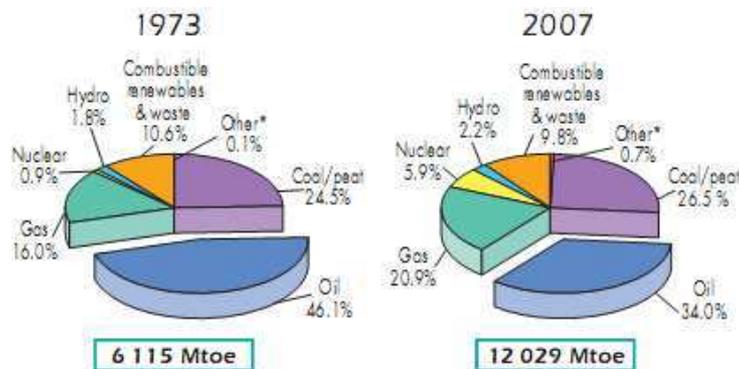


Figure 1 : Evolution de la consommation d'énergie mondiale entre 1973 et 2007 en MTEP, et répartition par source

La croissance de la demande en énergie demandera des réponses fortes de la part des états. Produire 73% d'énergie en plus qu'aujourd'hui d'ici à 2030 demandera des investissements énormes que le monde sera amené à fournir. Mais la question se pose plutôt en terme de mix énergétique : vers quelles sources d'énergie les états se tourneront-ils afin de répondre à la hausse de la demande ? A ces questions s'ajoutent des facteurs géopolitiques complexes : choix politiques (énergie nucléaire, encouragement de telle ou telle source d'énergie via des subventions...) mais aussi situation géographique (accès à l'énergie géothermique, hydroélectrique, gisement éolien important...) et enfin des choix stratégiques (indépendance énergétique).

1.1.1.2. Des énergies polluantes et non-renouvelables

L'Homme sait depuis des millénaires tirer de la Terre toutes sortes de matériaux, dont certains lui ont servi et lui servent encore à produire de l'énergie. Par essence non-renouvelables, ces ressources commencent à s'épuiser et le scénario d'une pénurie mondiale de certaines d'entre elles ne fait plus partie de la science-fiction. Mais nombre des sources d'énergie utilisées par l'homme possède des contreparties importantes.

- L'énergie nucléaire :

Les accidents d'exploitation de centrales nucléaires de Tchernobyl en Ukraine et de Three Miles Island aux Etats-Unis (même si ce dernier à été confiné) ont jeté une ombre

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

sur cette technologie que les progrès en terme de fiabilité et de sécurité ont du mal à dissiper.

Le problème de la gestion des déchets reste entier : on enfouit aujourd'hui des déchets radioactifs dont la durée de demi-vie est de l'ordre de 10000 ans, et d'un million d'années pour certains². Qu'advient-il d'eux dans un siècle, ou un millénaire ? La stabilité géologique d'une région est-elle assurée sur d'aussi longues périodes ?

Le point positif de cette technologie est qu'elle ne rejette pas de gaz à effet de serre autre que la vapeur d'eau dans l'atmosphère. Les opinions publiques dans les pays occidentaux restent donc divisées sur son utilisation car le risque est parfois jugé trop grand pour le bénéfice obtenu.

- Les énergies fossiles et leur impact sur le climat :

Le cas des énergies fossiles est aujourd'hui au centre de nombreux débats au niveau mondial. Ce sont le charbon, le pétrole et le gaz trouvés dans des gisements souterrains issus de la décomposition d'organismes vieux de millions d'années.

L'ensemble des données et graphiques présentées dans cette partie sont issus de Climate Change 2007: The Physical Science Basis, publication du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat³.

On observe depuis le début du 20e siècle un réchauffement climatique global. Entre cette date et la fin du 20e siècle la température moyenne globale a en effet augmenté de près de 1°C (Figure 2).

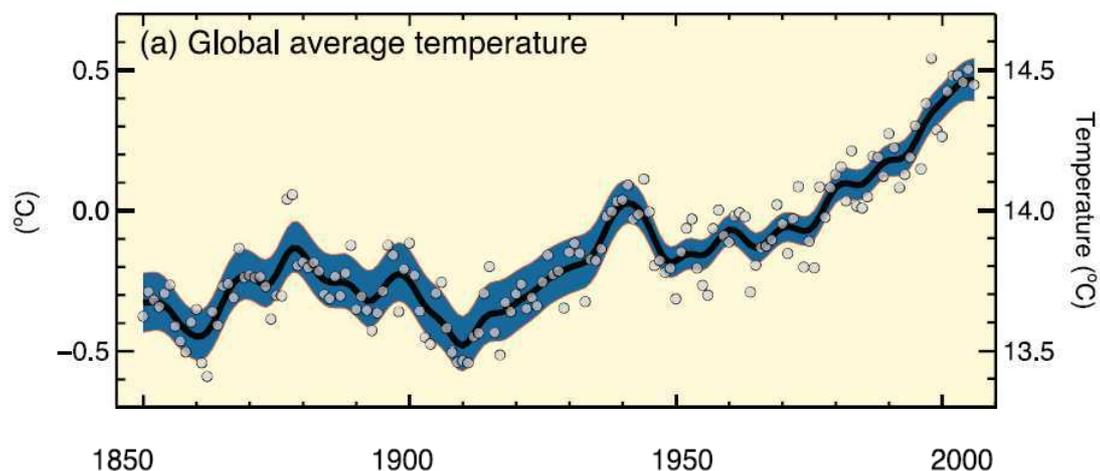


Figure 2 : Température globale moyenne de 1850 à nos jours

Ce réchauffement est en corrélation avec une hausse du taux de CO₂ dans l'atmosphère, hausse attribuée par une majorité de scientifiques aux activités humaines (Figure 3). Ce CO₂ participe à l'effet de serre, soit le confinement des rayonnements solaires dans l'atmosphère terrestre. Au lieu d'être réfléchi dans l'espace, certains rayonnements émis par le sol sont captés par le CO₂, participant ainsi au réchauffement global de l'atmosphère.

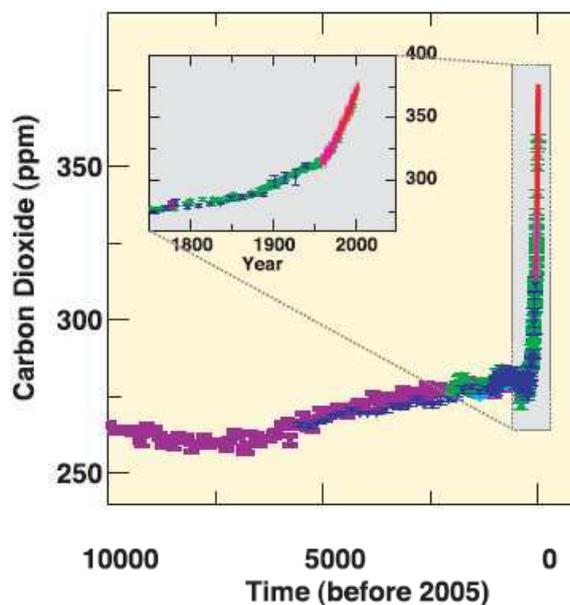


Figure 3 : Evolution du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre dans les dernières 10000 années

Ce réchauffement a de plus entraîné une fonte des calottes polaires et un réchauffement global des océans, entraînant une hausse du niveau des mers de près de 15 cm dans ce même laps de temps. La fonte des glaces participe également en soi au réchauffement climatique. Les rayons normalement réfléchis par la glace et la neige sont absorbés par les océans mis à nus. Le réchauffement climatique s'accélère donc par ce biais.

On peut prévoir la nature des conséquences de ce réchauffement mais difficilement leur ampleur.

L'Organisation Internationale des Migrations a publié un rapport en 2008⁴ qui souligne le développement des flux migratoires dus au changement climatique. D'ici à 2050, ces migrations devraient concerner 200 millions de personnes. Le Rapport met cependant

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

en garde sur les disparités dans les chiffres présentés par les experts, le chiffre des émigrants se situant entre 50 et 800 millions de personnes selon les études prises en compte. Ces migrations seront causées par l'engloutissement des atolls dont l'altitude par rapport au niveau de la mer est trop faible, ou encore des populations fuyant les zones côtières trop souvent frappées par les phénomènes météorologiques violents, qui ont doublés en deux décennies. Ces personnes pourraient entraîner des instabilités au niveau régional, national voir international en créant des déséquilibres démographiques, et en venant s'ajouter aux migrations économiques.

La croissance du nombre de catastrophes naturelles liées au climat entraîne également des coûts de plus en plus importants pour réparer les habitations et infrastructures détruites. On peut citer l'exemple du cyclone Gonu en 2007. Outre le fait que ce cyclone frappa une région peu habituée à ce genre d'évènement météorologique, il battit alors tous les records pour la mer d'Oman en terme de vitesse de vent (plus de 240 km/h), et on estime le coût total de ses dévastations à plus de 200 millions de dollars US.

- Des énergies aux ressources limitées :

On peut trouver différents chiffres sur les ressources disponibles en uranium (en fonction des hypothèses prises sur l'évolution du mix énergétique mondial et le cours du métal), mais le fait certain est que ces ressources sont limitées, à seulement 60 ans dans l'état actuel des connaissances et du prix du marché. De nouvelles technologies de réacteurs et surtout de nouveaux cours de la matière première pourrait rendre les ressources connues viables pour des millénaires².

Le charbon est l'énergie fossile la plus disponible. L'Agence Internationale de l'Energie estime que les réserves naturelles prouvées de charbon peuvent durer encore 137 ans au rythme de croissance actuel⁵.

Le cas du pétrole est plus inquiétant, car il ne touche pas seulement le secteur de l'industrie mais aussi celui des transports. Les références à analyser ici sont très hétéroclites. Les organismes qui les émettent sont aussi bien des ONG (GreenPeace...) que des instances internationales (Agence Internationale pour l'Energie...) ou nationales. Dans ce dernier cas, on notera l'étude publiée par le UK Energy Research Center (émanation du gouvernement anglais), qui tient compte de plus de 500 études portant sur les prévisions de consommation de l'industrie et la production du pétrole⁶.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Les conclusions de ce rapport sont les suivantes : le pic de production de pétrole arrivera certainement avant 2030, il existe un risque prononcé qu'il adienne même avant 2020. Les études éloignant ce pic au delà de 2030 sont jugées « au mieux optimistes et au pire improbables ». Contrairement à ce que l'on pourrait croire, un tel scénario ne signerait pas la fin de l'émission de gaz à effet de serre à outrance. Le rapport s'inquiète en effet, en cas de pénurie de pétrole, à un retour à une industrie tirant son énergie du charbon, et souligne l'importance d'investir dès maintenant dans des alternatives renouvelables afin d'éviter à tout prix ce scénario.

Une fois le pic de production passé, il est impossible de prédire combien de temps l'épuisement des ressources prendra. Il sera fonction principalement de la vitesse avec laquelle les industries et les transports se tourneront vers d'autres énergies et les cours du pétrole, imprévisibles du fait du manque de données sur l'offre et la demande à cette échéance de 2030.

Le gaz enfin devrait connaître son pic de production après 2030, d'après l'US Energy Information Administration⁷.

1.1.1.3. Les énergies renouvelables : un rôle à jouer

Les gisements fossiles ne sont pas les seuls à pouvoir soutenir la demande croissante du monde en énergie. De plus, l'urgence de réduire les émissions de CO₂ comme préconisé par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC) pousse les nations à développer les énergies renouvelables, peu ou pas émettrices de gaz à effet de serre. Les gisements éolien et solaire devraient être les principales sources d'énergie renouvelables dans le siècle à venir, et pourraient répondre en partie à ces problématiques.

- Le gisement éolien

L'énergie éolienne pourra jouer un rôle non négligeable dans le mix énergétique de demain. Les projections du *Scénario énergétique tendanciel à 2030 pour la France*⁸ indiquent une production éolienne de 43 GWh en 2030 en France, soit le dixième de l'énergie nucléaire dans le même scénario. Si l'énergie est mutualisée au niveau continental, les problèmes liés à l'intermittence du gisement pourraient facilement être

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

réglés. Dans le cas contraire des stations de stockage de l'électricité (par pompage, compression d'air comprimé, volants d'inerties...) deviendraient indispensables.

- Le gisement solaire

Chaque année, la Terre reçoit $1,56 \cdot 10^{18}$ kWh en énergie solaire, ce qui représente plus de 10000 fois la consommation mondiale d'électricité ! Il existe deux façons d'exploiter cet incroyable gisement : convertir le rayonnement en chaleur puis (éventuellement) en électricité (voie thermodynamique) ou convertir le rayonnement directement en électricité (voie photovoltaïque).

Dans le cas de la voie thermodynamique, on peut capter la lumière avec des matériaux absorbants (typiquement noirs) qui vont convertir la lumière en chaleur. Les ballons d'eau chaude solaires fonctionnent ainsi. Un panneau absorbant est mis sur le toit de la maison et l'énergie thermique récupérée sert à chauffer l'eau du robinet. On peut atteindre des températures comprises entre 60 et 80°C de la sorte.

Une approche plus industrielle consiste à disposer des miroirs concentrateurs autour d'un dispositif contenant un fluide caloporteur. Le fluide caloporteur, mis en contact avec un second réseau d'eau via des échangeurs thermiques fait passer celle-ci en phase vapeur, ce qui permet de faire tourner une turbine. De telles centrales existent déjà et permettent une production d'électricité de l'ordre de quelques mégawatts à plusieurs centaines de mégawatts (cas de la centrale de Luz Solar Energy en Californie). Des bacs de sels fondus permettent le stockage de l'énergie thermique excédentaire (jusqu'à plus de 550°C) et ainsi de lisser la production avec la possibilité de continuer de produire de l'électricité durant la nuit. On parle, pour ces technologies, de centrales solaires thermodynamiques.

Dans le cas de la voie photovoltaïque, on convertit directement 3 à 40% de l'énergie lumineuse incidente en courant continu. La force de cette approche est la simplicité de mise en œuvre comparée à la précédente. Les faiblesses sont les mêmes : le problème du stockage de l'énergie produite lors de la journée ou des journées ensoleillées pour continuer de la distribuer la nuit ou les journées où la couverture nuageuse est trop importante pour permettre un fonctionnement correct des cellules.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

L'aspect intéressant de ce mode de production vient du peu d'entretien que nécessite un panneau photovoltaïque une fois posé, et le fait que toutes les surfaces exposées au soleil sont candidates pour recevoir de tels panneaux. Ces deux points donnent un avantage significatif à filière solaire photovoltaïque par rapport à la filière solaire thermodynamique. Là où la première fonctionne sans entretien, la seconde est une usine à part entière, avec l'entretien et les risques industriels que cela implique. Là où la première ne nécessite qu'un toit, la seconde demande un terrain découvert pour les concentrateurs et le procédé en lui-même.

On comprend que l'avantage de l'énergie solaire photovoltaïque tient donc dans le fait qu'elle peut utiliser des surfaces inutilisées jusque là, et ne nécessite pas en soi de surface au sol.

Néanmoins, cela n'empêche pas de grandes fermes photovoltaïques d'être créées (Figure 4). A Amareleja au Portugal ce ne sont pas moins de 262000 modules (répartit sur 250 hectares) qui produisent 46MW d'électricité.



Figure 4 : Exemples de fermes solaires - Calvià , Mallorca, Spain (image de gauche) et Lucainena de las Torres, Andalusia, Spain (image de droite)

1.1.2. L'énergie photovoltaïque : les filières technologiques

La filière photovoltaïque en elle-même n'est pas unitaire : de nombreuses filières technologiques existent, se caractérisant soit par les matériaux employés, soit par leur principe même.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

1.1.2.1 Le silicium

La filière silicium représente aujourd'hui l'essentiel de la production mondiale de panneaux photovoltaïques (Figure 5). Il s'agit d'un matériau extrêmement abondant, stable et non toxique. Cette filière est elle-même subdivisée en plusieurs technologies distinctes de part la nature du silicium employé et/ou sa méthode de fabrication.

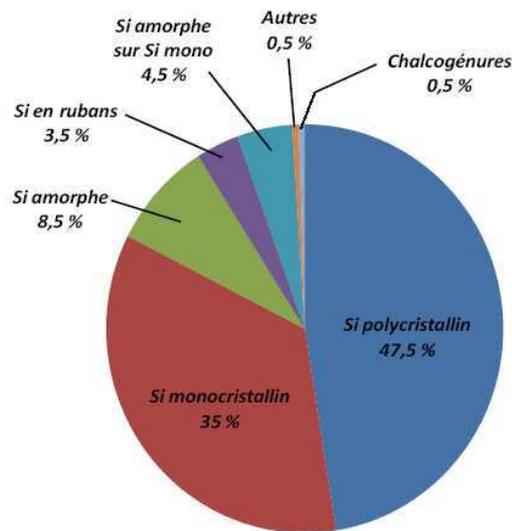


Figure 5 : Part de marché des différentes technologies photovoltaïques en 2007

- Le silicium monocristallin

Il s'agit de la technologie donnant des valeurs record en terme de rendement de conversion pour ce matériau: plus de 25% en laboratoire⁹. Il existe deux méthodes de fabrication. La méthode dite de Czochralski est couramment employée dans l'industrie aujourd'hui encore et consiste en la croissance d'un monocristal de silicium sous forme de lingot à partir d'un creuset de silicium fondu. La méthode « Float zone » donne des puretés de matériau bien supérieures car elle est conduite sous vide (pas de pollution par l'oxygène) et que le procédé s'affranchit de la présence du creuset et donc des impuretés métalliques qu'il est susceptible d'introduire dans le monocristal.

Si les rendements commerciaux sont de l'ordre de 17%, ce qui constitue le meilleur rendement pour des panneaux photovoltaïques produits en masse de quelques technologies que ce soit, la technologie souffre de rendements médiocres en lumière faible et/ou diffuse, et de coûts de production extrêmement élevés.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

- Le silicium multicristallin

Cette méthode est moins coûteuse d'un point de vue énergétique mais aussi financier : les cellules polycristallines supportent mieux la présence d'impuretés que les cellules monocristallines. On utilise donc généralement du silicium de moindre pureté, moins onéreux mais aussi nécessitant moins d'étapes de fonte/purification et donc moins d'énergie.

Le silicium multicristallin est souvent produit en jetant du silicium fondu dans un creuset. En contrôlant la vitesse de refroidissement on peut facilement contrôler la taille des cristaux formés lors de la solidification. Le contrôle de la taille de ces cristaux est primordial puisque les joints de grain ont un effet néfaste sur les performances photovoltaïques.

La société japonaise Mitsubishi a établi en février 2010 un nouveau record pour ce matériau (cellule 15*15cm) avec un rendement de 19,6% obtenu en laboratoire.

Ces cellules sont généralement utilisées pour les applications de type toiture car elles sont moins onéreuses que les cellules monocristallines et possèdent un meilleur retour sur investissement.

- Le silicium en ruban auto-supporté

Séduisant d'un point de vue technologique, ce mode de production consiste à faire croître un film de silicium entre deux lèvres de carbone par capillarité ou sur un film. Largement pénalisée par une vitesse de croissance très lente (quelques cm/mn) imposée par des critères de solidification (permettant la ségrégation des impuretés et de maîtriser la taille des cristaux), elle est aujourd'hui de moins en moins utilisée.

- Le silicium nanocristallin et amorphe

C'est le seul type de silicium donnant accès aux applications flexibles. Le silicium amorphe est étudié depuis les années 70 et connaît pendant longtemps son application principale dans les cellules présentes dans les calculatrices, destinées à rallonger la durée de vie des piles. Il offre l'avantage d'être facilement déposable sur de grandes

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

surfaces, d'avoir un fort coefficient d'absorption (et donc de nécessiter de faibles épaisseurs pour fonctionner, limitant l'utilisation des ressources en silicium), de pouvoir fonctionner sous faible éclaircissement (et donc en intérieur contrairement au silicium multi et mono cristallin) et enfin d'utiliser très peu d'énergie lors de sa fabrication, raccourcissant ainsi son retour sur investissement énergétique.

Les rendements maxima atteints sont de l'ordre de 10% au niveau industriel. Son principal inconvénient provient de la dégradation de ses performances avec le temps passé sous éclaircissement. Des solutions technologiques permettent cependant de s'affranchir de cette dégradation et de marier les avantages de cette technologie avec d'autres (exemple de la structure HIT de Sanyo¹⁰).

1.1.2.2 Cellules couche mince : les chalcogénures

- Matériaux à base de Tellure de Cadmium (CdTe)

Il s'agit d'une technologie extrêmement prometteuse, permettant d'obtenir des rendements tout à fait convenables (16,5% en laboratoire). De part une bande interdite de 1,45eV parfaitement adaptée au spectre solaire¹¹ et un très fort coefficient d'absorption, seule une couche de 2 μm est nécessaire pour obtenir un matériau très opaque et absorbant une grande partie du spectre solaire.

Le développement des panneaux CdTe est néanmoins largement freiné par l'utilisation du cadmium, qui pose problème au niveau environnemental (cf l'interdiction des piles utilisant ce métal).

- Matériaux CIS, CIGS et voie « bon marché »

Le Diséléniure de Cuivre et d'Indium (CIS) est un matériau I-III-VI possédant une structure chalcopyrite. Il possède un coefficient d'absorption entre 100 et 1000 fois supérieur à celui du silicium amorphe.

Les cellules à base de matériau chalcopyrite quaternaire comme les CIGS (pour $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se},\text{S})_2$) possède également des performances extrêmement intéressantes : le Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW) a annoncé à la presse en mai 2009 une efficacité record certifiée par le Fraunhofer Institut de 19,6%. Il s'agit d'un

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

record pour des cellules de cette taille et produites sur un pilote de semi-industrialisation.

Ces deux voies en ont ouvert une troisième.

L'impact environnemental d'une cellule doit être pris en compte lors de sa fabrication. Tenter de régler le problème de l'approvisionnement en électricité propre (du point de vue émission de gaz à effet de serre) en utilisant des matériaux toxiques ou non recyclables n'est pas une option : c'est ce qui limite les cellules CdTe dans leur développement, par exemple.

Un autre facteur limitant peut être la disponibilité des matériaux. Ainsi un des inconvénients majeurs des cellules CIGS provient du fait que le sélénium, l'indium et le gallium sont des matériaux dont les ressources sont limitées. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication plus importants car ces matériaux étant rares, ils sont chers.

C'est pour répondre à ces deux problématiques qu'une équipe de recherche de l'université de Chicago en collaboration avec IBM travaille sur des cellules à la fois dépourvues d'éléments dangereux pour la santé ou l'environnement et dont les ressources sont relativement importantes. Ces cellules dites CZTS (pour cuivre, zinc, étain et soufre) permettent d'atteindre des rendements de près de 10% en laboratoire¹².

1.1.2.3 Les cellules III-V multijonction

Il est parfois difficile de trouver un matériau absorbant l'ensemble du spectre solaire avec un fort coefficient d'absorption. Les cellules multijonction III-V dites « de troisième génération » répondent à cette problématique. En effet il s'agit de l'empilement de divers composés III-V, chacun optimisés pour absorber une partie du spectre solaire avec efficacité. L'empilement, obtenu par croissance épitaxiale, permet donc de capter une grande partie du spectre solaire, et mène à une cellule unique composée en réalité de plusieurs cellules en série.

De part le domaine de spectre solaire dont les photons sont récoltés et la minimisation des pertes dues à la thermalisation, ces cellules permettent d'atteindre les records

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

1.1.2.5 Les cellules photovoltaïques organiques

Observé depuis 30 ans dans les matériaux semi-conducteurs organiques, l'effet photovoltaïque a connu cette dernière décennie un grand essor.

Initialement donnant des valeurs très faibles de rendement de conversion ($<10^{-5}\%$), cette application particulière des semi-conducteurs organiques commence à attirer l'attention en 1986 lorsque l'équipe de Tang montre que les rendements proches du pourcent sont atteignables¹⁴, conformément aux prédictions de Merrit en 1978¹⁵. La cellule, composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion.

D'autres matériaux et structures (elles seront présentées dans le paragraphe 1.6) ont depuis été développés spécifiquement pour cette application et testés, pour mener à une valeur record de 7,9%, détenu par la firme SOLARMER. Les matériaux utilisés sont un dérivé du fullerène nommé PCBM et un copolymère alterné¹⁶.

L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposées en grande surface, à grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Elles ouvrent également la voie aux applications légères, nomades et souples. Enfin, grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes.

Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles.

1.2 Les semi-conducteurs organiques

1.2.1 Interactions photon/électron, notion de matériau conducteur, isolant, semi-conducteur

Lors de l'interaction d'un électron avec un photon, ce dernier donne l'ensemble de son énergie à l'électron. On dit qu'il est absorbé. Ce phénomène n'est possible que si l'état d'énergie final de l'électron est autorisé et libre. En regard de ces deux dernières conditions, on peut donc classer les matériaux en trois grandes catégories.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

- Les matériaux conducteurs

Tous les états d'énergie supérieurs à l'énergie de Fermi sont permis et libres, et ce quelque soit la température. La quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés à température ambiante, toutes les longueurs d'ondes peuvent donc être absorbées (quelle que soit l'énergie du photon incident, l'électron sera en mesure de l'absorber et il y aura transition de ce dernier vers l'état d'énergie supérieur libre correspondant).

Néanmoins, l'électron retourne très vite à son état énergétique initial (en 10^{-12} s) en libérant de la chaleur. Ce processus est appelé thermalisation et fait appel à de nombreux niveaux énergétiques (désexcitation non radiative), l'électron préférant passer d'états proches en états proches plutôt que de redescendre d'un coup (désexcitation radiative id est réémission d'un photon).

Les matériaux conducteurs ne permettent donc de récupérer l'énergie lumineuse que sous forme d'énergie thermique.

- Les matériaux isolants

Ceux-ci sont caractérisés par une bande de valeurs interdites (dite bande interdite) pour la transition de l'électron dont la largeur est supérieure à 5eV. Un électron ne peut donc interagir avec un photon que si ce dernier lui donne une énergie supérieure à 5eV. Cette énergie correspond à des longueurs d'onde inférieure à 250nm. Seule une infime partie du spectre solaire correspond à ce domaine de longueur d'onde, la quantité de photon à absorber est donc très limitée, et ces matériaux se prêtent donc très mal à une application photovoltaïque.

- Les matériaux semi-conducteurs

On parle de matériau semi-conducteur lorsqu'un matériau possède effectivement une bande interdite (empêchant donc une partie de la lumière d'être absorbée) mais qu'elle est comprise entre 0,6 et 3eV. Le matériau est alors capable d'absorber des photons de longueurs d'onde bien supérieures à 250nm (exemple du silicium, capable d'absorber des photons jusque 1100nm avec une bande interdite de 1,12eV). Une grande partie du

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

rayonnement solaire peut alors être absorbée et des paires électrons-trous créées dans le matériau.

1.2.2 Cas des matériaux semi-conducteurs organiques

Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature^{17,18}.

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure 7).

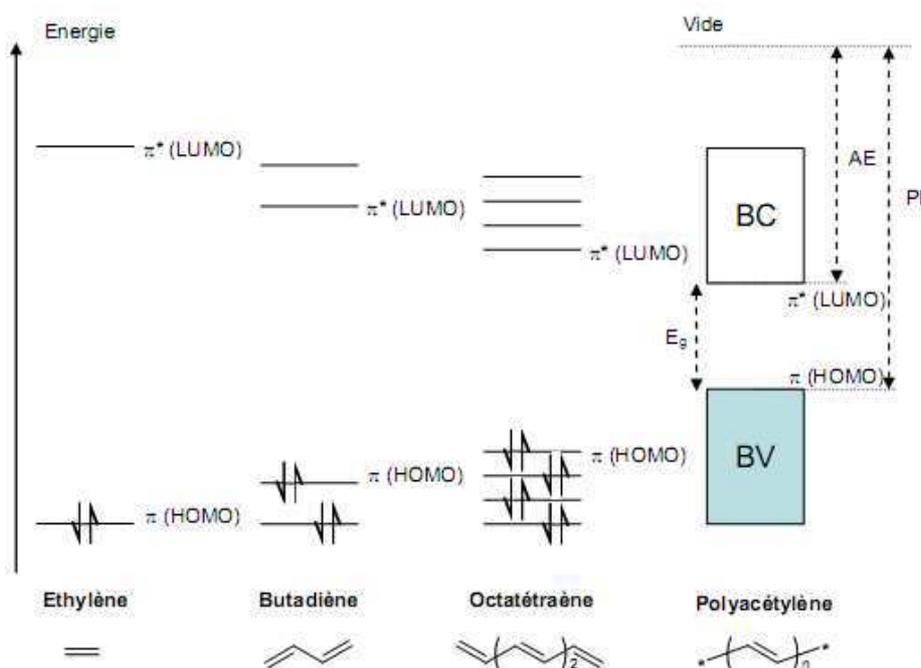


Figure 7 : Evolution des niveaux d'énergie en fonction de la longueur de conjugaison

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC). La HOMO est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La LUMO est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou band gap (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises (Figure 7).

Il faut noter que la présence de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals confèrent aux polymères semi-conducteurs la capacité de pouvoir se déformer (dans une certaine mesure) sans création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux inorganiques pour la réalisation de composants électroniques sur substrats flexibles.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

I.2.3 Exemple de molécules semi-conductrices organiques

Il existe deux types de matériaux semi-conducteurs organiques : les molécules de faible masse molaire (<1000 g/mol), généralement appelées « petites molécules » (Figure 8), et les polymères semi-conducteurs (Figure 9).

- Petites molécules

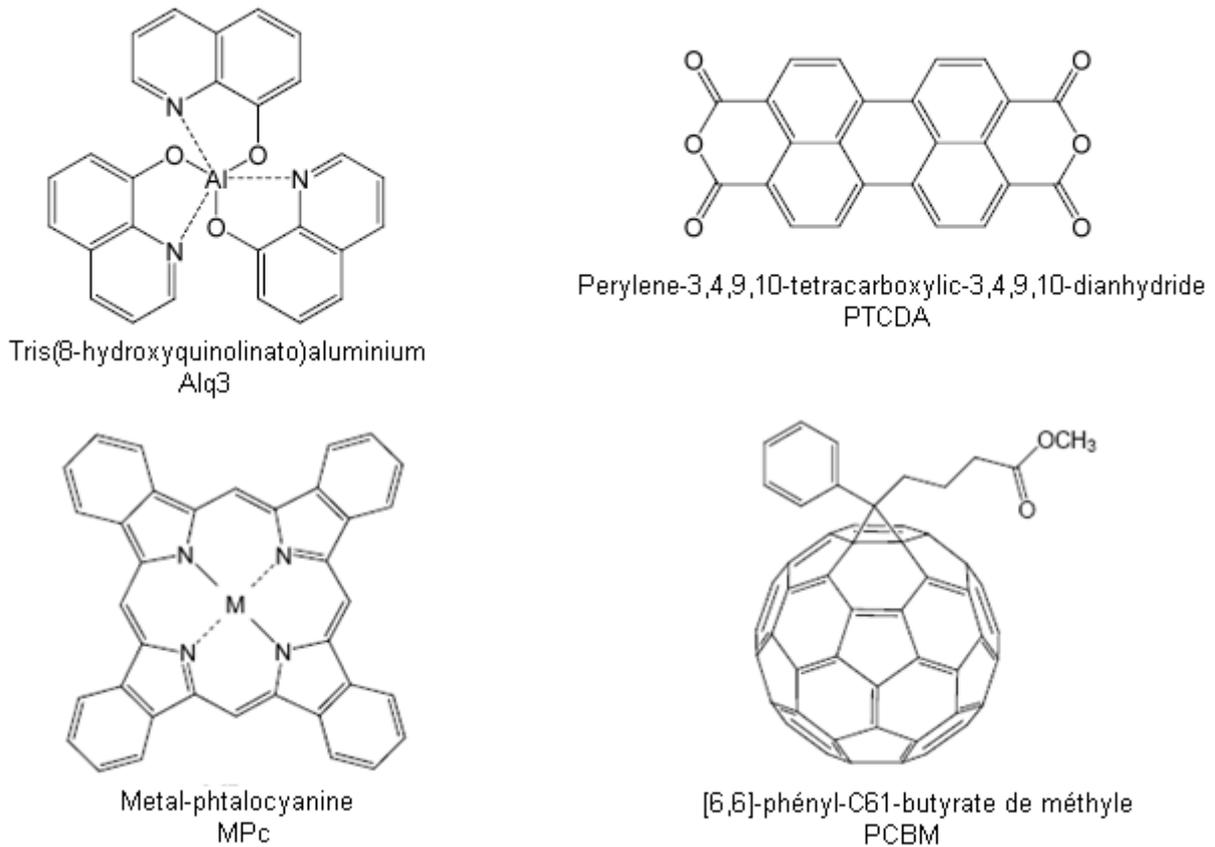


Figure 8 : Exemples de petites molécules semi-conductrices

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

- Polymères semi-conducteurs

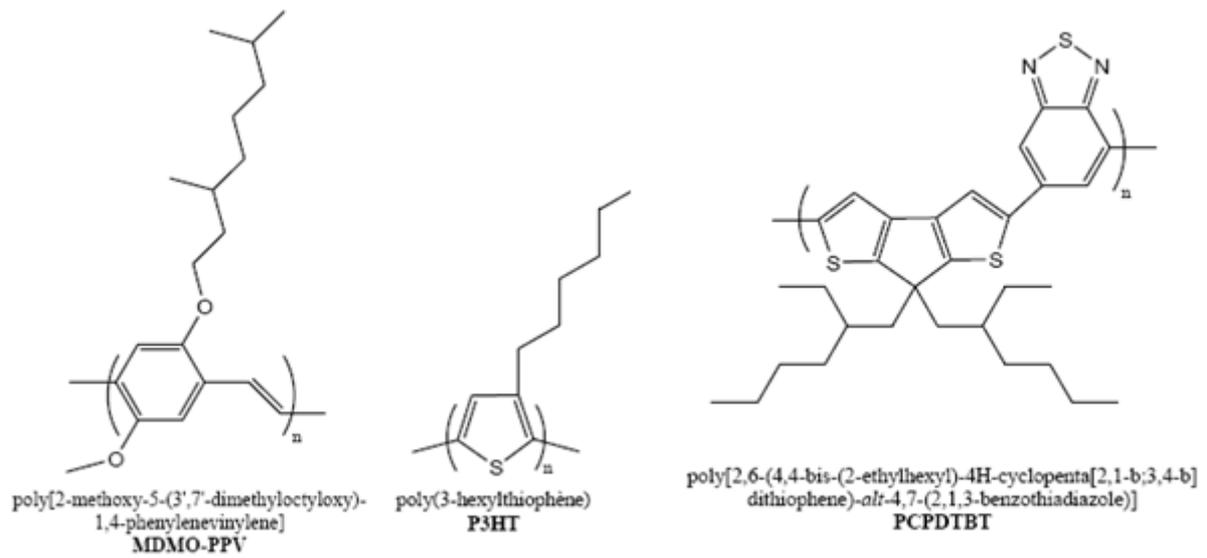


Figure 9 : Exemples de polymères semi-conducteurs

I.3 Mécanismes physiques en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques

Les mécanismes mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques sont résumés sur la Figure 10.

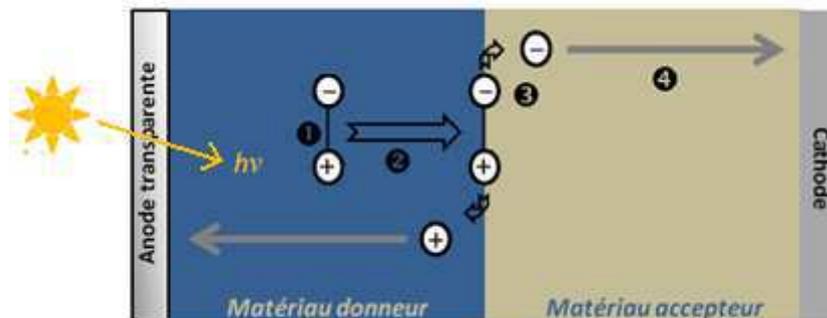


Figure 10 : Représentation simplifiée des mécanismes physiques mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

1.3.1 Absorption d'un photon

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton.

La création de cet exciton correspond à la transition d'un électron de la HOMO d'une molécule vers sa LUMO, transition permise par l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans sa HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule.

Les excitons peuvent être de deux types. S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont nommés excitons de Frenkel¹⁹. Si a contrario ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'excitons de type Mott-Wannier²⁰.

Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont presque toujours de type Frenkel²¹.

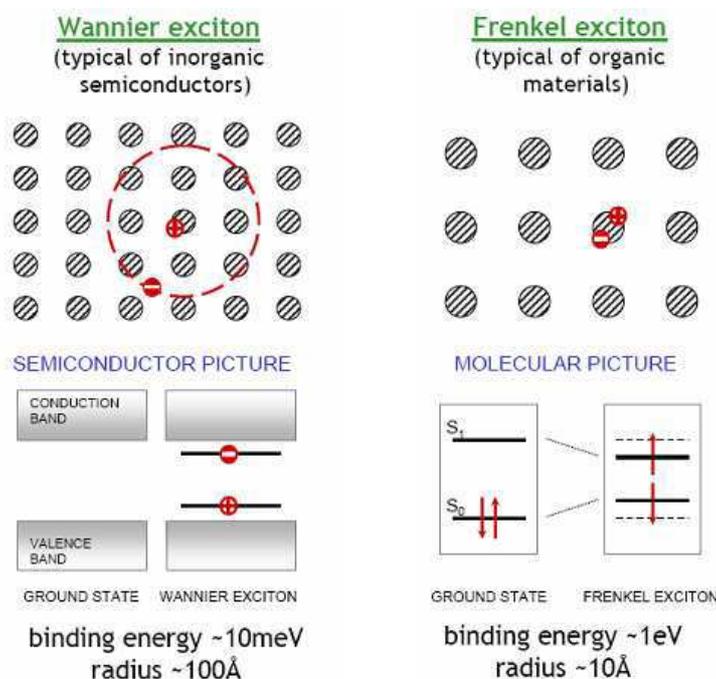


Figure 11 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier (gauche) et un exciton de type Frenkel (droite)

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

1.3.2 Diffusion de l'exciton

Dans les semi-conducteurs inorganiques, après la formation de l'exciton, il est immédiatement dissocié en un électron et un trou non liés. En effet, la permittivité du matériau étant élevée, l'énergie de liaison coulombienne entre les deux porteurs de charges est faible et largement inférieure à l'énergie thermique à température ambiante. Cette énergie de liaison faible se traduit d'ailleurs par une délocalisation importante de l'exciton sur plusieurs unités cristallographiques (exciton de type Mott-Wannier).

Le cas des matériaux organiques est plus complexe. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inférieure à celle des matériaux inorganiques. Ceci entraîne une dissociation de la paire électron-trou improbable, l'énergie thermique (quelques meV) ne suffisant plus à briser l'énergie de liaison de l'exciton, comprise entre 0,1 et 1,4 eV²²⁻³¹. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante.

Il faut donc que les excitons atteignent un site de dissociation si l'on veut espérer séparer les porteurs de charges puis les collecter. Cette capacité à atteindre un site de dissociation est caractérisée par la longueur de diffusion de l'exciton L_d . La distance entre le lieu de création d'un exciton et son lieu de dissociation ne doit pas dépasser L_d car il y aurait alors recombinaison.

Cette grandeur varie d'un matériau à l'autre et est comprise entre 5 et 20 nm dans les matériaux organiques³²⁻⁴¹. On observe néanmoins pour les matériaux discotiques de types pérylènes ou phtalocyanines des distances pouvant atteindre 300nm⁴²⁻⁴⁵.

1.3.3 Dissociation de l'exciton

On a donc vu que les matériaux organiques se prêtent mal à la dissociation des excitons et donc à la génération de porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque.

Ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composés avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

La différence des niveaux énergétiques à l'interface entre les deux composés entraîne la formation d'un champ électrique fort capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges.

Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3eV, la dissociation est peu probable. En revanche, au-delà de cette valeur, le transfert de charge s'effectue normalement et l'exciton est dissocié.

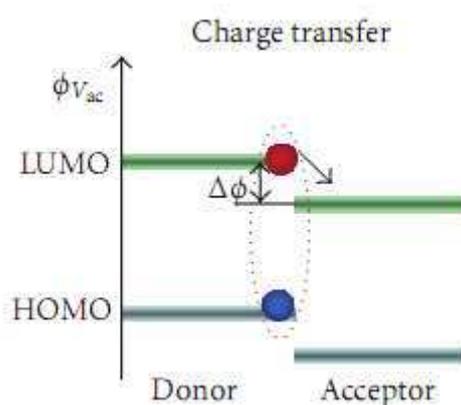


Figure 12 : Schéma de bande du mélange accepteur-donneur, avec la différence $LUMO_a-LUMO_d$ notée $\Delta\phi$

En effet, une fois à l'interface, l'exciton (créé ici dans le matériau donneur d'électron) se dissocie car :

- Le trou se trouve sur le niveau HOMO du donneur, il est énergétiquement très défavorable pour lui d'aller sur un niveau plus bas comme celui de l'accepteur d'électron.
- L'électron se trouve sur le niveau LUMO du donneur mais diffuse sur la LUMO de l'accepteur d'électron, plus basse, ce qui est énergétiquement plus favorable.

Le trou se situe alors dans le matériau donneur d'électrons et l'électron dans le matériau accepteur d'électrons. Les deux porteurs de charges sont donc libres l'un de l'autre.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

1.3.4 Transport des porteurs de charges

Le transport des porteurs de charges jusqu'aux électrodes est assuré par le donneur d'électrons pour les trous et par l'accepteur d'électrons pour les électrons⁴⁶. Différencier ainsi les matrices de transports permet d'éviter les phénomènes de recombinaison. Dans le cas des diodes de type Schottky, où un seul matériau sert de transporteur, ces phénomènes de recombinaison sont extrêmement importants et entraînent des performances médiocres.

La mobilité des trous dans le matériau donneur d'électron et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur d'électron doivent être les plus grandes possibles afin d'assurer le transport des porteurs de charge au mieux. Elles doivent également être proches afin d'assurer une bonne balance des charges. Une plus grande organisation moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités, mais les impuretés, en jouant le rôle de piège (centre de recombinaisons) peuvent aussi influencer sur ces valeurs de façon négative⁴⁷.

1.3.5 Collecte des porteurs de charge

Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode).

La structure même des cellules photovoltaïques organiques impose qu'une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

Or les matériaux qui se prêtent le mieux à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

- Collecte des électrons

L'Aluminium, l'argent ou encore le calcium ont des travaux de sortie faibles (4,28 ; 4,26 ; 2,87 eV respectivement) ce qui les désignent comme collecteurs d'électrons. Mais si les métaux sont les candidats tous désignés pour jouer le rôle de collecteurs de charges, ils présentent en outre l'inconvénient d'être opaques si l'on veut des conductivités suffisantes, rendant la réalisation d'électrodes transparentes efficaces très difficile à réaliser.

- Collecte des trous

L'ITO (oxyde d'indium et d'étain) est un oxyde métallique qui, en plus de conduire le courant, offre la propriété d'être relativement transparent à partir de 350nm. Son travail de sortie (4,9eV) en fait, de plus, un excellent candidat pour collecter les trous. Il est déposable par pulvérisation cathodique, et ce sur n'importe quel substrat, y compris souple. C'est le matériau le plus couramment utilisé pour collecter les trous dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, ou pour les injecter dans le cas des diodes électroluminescentes organiques (OLED)⁴⁸⁻⁵³. Cependant l'ITO présente certains inconvénients. C'est un matériau cassant : utilisé dans les cellules organiques (réputées pour leurs possibles applications souples) pour ses propriétés optiques et électriques avantageuses, il est ironiquement le facteur limitant la souplesse de ces cellules. Sa disponibilité est liée à celle du zinc : en effet la production d'indium dépend du minage de la sphalérite, elle même extraite de la terre, car minerai de zinc. Cela mène à une situation où l'offre en indium est dictée par la demande en zinc. Or la demande en indium ne cesse d'augmenter à cause de l'industrie des écrans plats, d'où la possibilité future d'un déséquilibre entre l'offre (faible) et la demande (forte), entraînant une hausse des prix qui serait préjudiciable aux objectifs des cellules photovoltaïques organiques qui se veulent peu onéreuses. D'autres voies sont donc explorées afin de remédier à ces futurs déboires.

D'autres oxydes métalliques comme les oxydes de zinc dopés à l'Aluminium sont en cours de développement et offrent des propriétés optiques et électriques similaires, mais en présentant l'avantage de ne plus utiliser d'indium.

Les polymères conducteurs comme le poly (3,4-ethylenedioxythiophene) : poly (4-styrenesulfonate) plus communément appelé PEDOT:PSS⁵⁴⁻⁶⁰ ou la polyaniline (PANI)⁶¹⁻

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

⁶⁴ offrent l'avantage de ne pas nécessiter de technologie du vide pour être déposés (on peut les déposer sous forme de solutions aqueuses ou en solvant organique), sont beaucoup moins chers mais moins conducteurs.

On peut enfin citer l'émergence d'électrode utilisant des nanotubes de carbone⁶⁵⁻⁶⁷ qui offrent des performances prometteuses et de bas coûts de production, avec quelques incertitudes quant à leur sûreté sanitaire.

I.4 Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

I.4.1 Simulation du spectre solaire

La lumière qui nous parvient du soleil ne possède pas exactement le même spectre que celle émise par celui-ci. Le passage par l'atmosphère provoque une atténuation de la puissance du rayonnement solaire, voire une absorption totale de certaines bandes. Ce sont certaines molécules présentes dans l'atmosphère qui en sont responsable, comme l'eau ou le dioxyde de carbone. De plus, cette atténuation n'est pas homogène sur l'ensemble de la planète, car elle dépend de l'épaisseur d'atmosphère traversée, elle-même fonction de la longitude à laquelle le rayonnement est reçu. Pour tenir compte de ces différences, on introduit un coefficient x appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse (AM_x) dont l'expression est :

$$x = \frac{1}{\sin \theta}$$

θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith) comme le montre la Figure 13. Ainsi, lorsque le Soleil est au zénith, on dit que l'on a les conditions AM_1 car les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère unité (7,8 km). Avec un soleil à 30° sur l'horizon, on obtient les conditions AM_2 . Hors atmosphère, à haute altitude, on définit les conditions AM_0 .

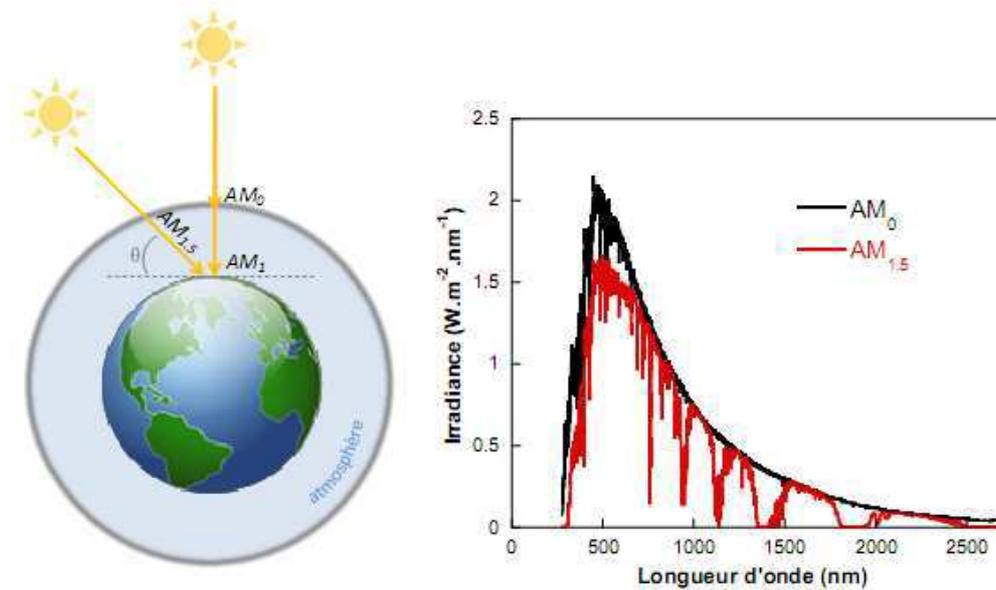


Figure 13 : Schéma représentant les conditions AM₀, AM₁ et AM_{1,5} (gauche) et le spectre d'émission solaire aux conditions AM₀ et AM_{1,5}

En réalité, le nombre d'air masse recouvre deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W.m^{-2} pour AM₀, 833 W.m^{-2} pour AM_{1,5}); d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre AM_{1,5}, une puissance incidente de 1000 W.m^{-2} et une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et c'est pour de telles conditions que doivent être fournies les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné.

1.4.2 Caractéristiques I(V)

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure 14).

On peut facilement obtenir à partir de cette caractéristique certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.

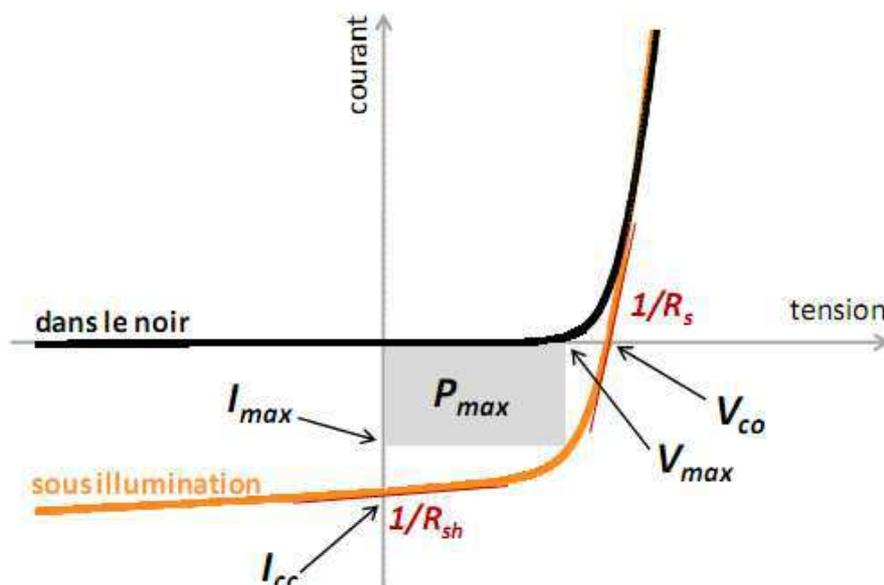


Figure 14 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

1.4.3 Le courant de court-circuit I_{cc}

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue⁶⁸.

1.4.4 La tension de circuit ouvert V_{co}

Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, le V_{co} est fonction du niveau HOMO du matériau donneur d'électron et du niveau LUMO du matériau accepteur d'électron⁶⁹⁻⁷¹ (Figure 15).

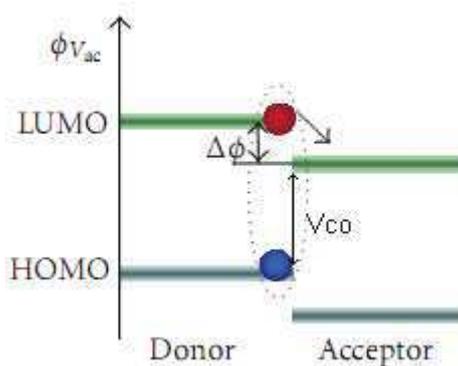


Figure 15 : La tension de circuit ouvert est donnée par la différence des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur

Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode affectent également cette valeur. La V_{co} décroît légèrement avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse reçue⁶⁸.

1.4.5 Le facteur de forme FF

Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{co}} = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{cc}V_{co}}$$

Où I_{max} et V_{max} représente le couple intensité-tension pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximale. Le facteur de forme théorique est compris entre 0.25 et 1.

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

1.4.6 Rendement de conversion en puissance PCE

Il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule P_{max} et l'énergie lumineuse incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

L'efficacité maximale de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'illumination standard la plus communément utilisée, et celle qui sera systématiquement utilisée dans ce travail, correspond au standard AM_{1,5}.

1.4.7 Schéma équivalent d'une cellule

Si l'on considère le cas simple d'une cellule idéale à jonction donneur-accepteur soumise à un flux lumineux, celle-ci fonctionne comme un générateur de courant. Son schéma équivalent (Figure 16) est représenté par une diode idéale montée en parallèle avec une source de courant.

R_s est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux. La pente de la courbe $I(V)$ au point V_{co} représente l'inverse de la résistance série ($1/R_s$).

R_{sh} est une résistance parallèle liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

La pente de la courbe $I(V)$ au point I_{cc} représente l'inverse de la résistance shunt ($1/R_{sh}$). Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Le cas idéal est représenté par R_{sh} égale à l'infini et R_s égale à zéro⁶⁸.

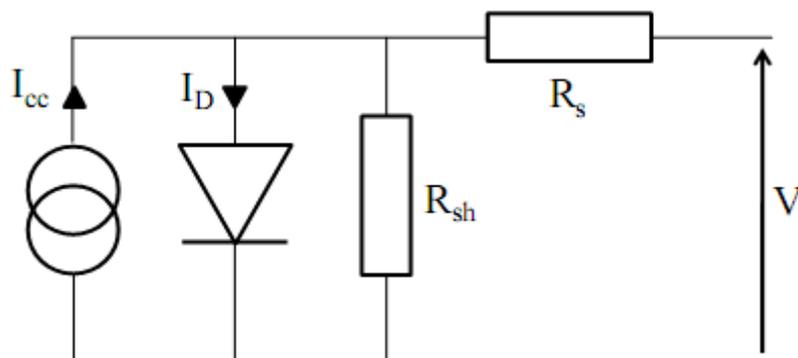


Figure 16 : Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Les valeurs de ces résistances peuvent être déterminées grâce à l'inverse de la pente de la courbe $I(V)$ à $V = 0$ ($p^{-1} = R_{sh}$) et à $I = 0$ ($p^{-1} = R_s$).

L'influence de ces deux paramètres sur les courbes $I(V)$ est résumée dans la Figure 17.

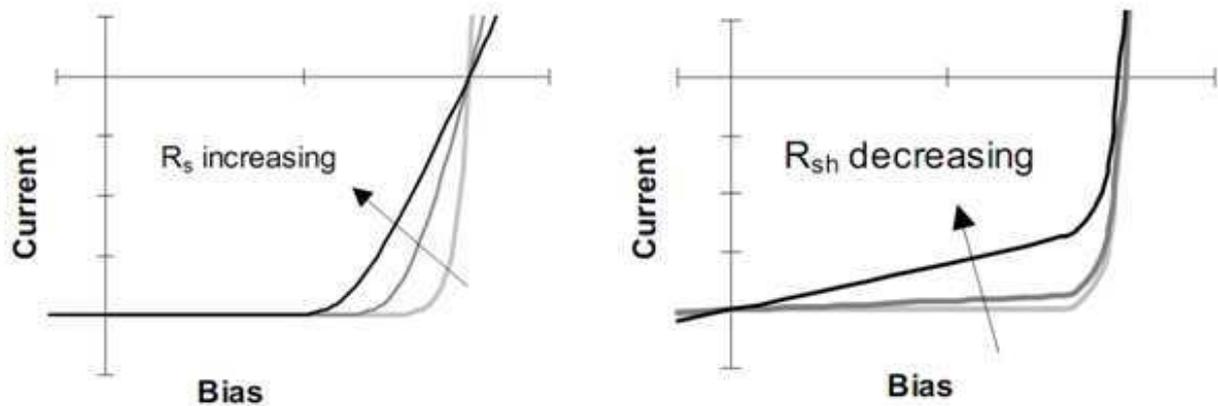


Figure 17 : Influence théorique de la résistance série (R_s) et la résistance parallèle (R_{sh}) d'une cellule photovoltaïque sur sa courbe $I(V)$

Plus la pente de la courbe intensité tension à $V = V_{co}$ est grande, plus la résistance série est faible et plus la valeur du facteur de forme sera élevée, entraînant une amélioration des performances globales du dispositif. A contrario, plus la pente de la courbe intensité tension à $I = I_{cc}$ est grande, plus la résistance parallèle est faible et plus la valeur du facteur de forme sera basse, entraînant une détérioration des performances globales du dispositif.

1.5 Structures des cellules photovoltaïques organiques

1.5.1 Structure monocouche (de type Schottky)

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Il s'agit d'une simple couche de polymère semi-conducteur déposée entre deux électrodes. Une électrode offre un contact ohmique avec le polymère, tandis que la seconde doit offrir des propriétés rectifiantes.

C'est le champ électrique généré à la surface bloquante qui permet la dissociation des excitons en formant une barrière de potentiel. Différents polymères ont ainsi été testés sans résultat probant (rendement inférieur à 0,1%)⁷²⁻⁷⁴.

Cette structure possède de grandes faiblesses vue l'application visée.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/organique rectifiante, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées.

Les mobilités des porteurs sont généralement faibles dans de tels matériaux ce qui a tendance à augmenter la valeur de la résistance série.

Enfin, l'hétérogénéité de la distribution des porteurs de charge et leur accumulation à l'interface nuit aux performances globales des cellules^{75,76}.

1.5.2 Structure bicouche (de type jonction PN)

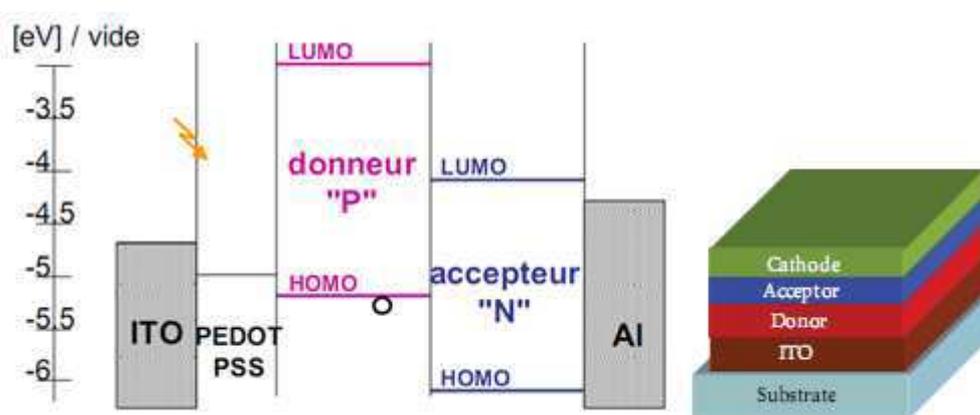


Figure 18 : Schéma de bande d'une jonction PN (gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN

Cette structure utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptés au transfert et au transport de charges. Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons (Figure 18).

L'exciton sera dissocié par le champ électrique présent à l'interface entre les deux semi-conducteurs. On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport à une jonction Schottky, améliorant ainsi l'absorption des photons.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Cette structure a été étudiée dès les années 1990 avec des rendements inférieurs à 0,05%. L'équipe d'Alan Heeger montre alors un transfert de charge ultra-rapide entre le donneur et l'accepteur d'électron alors étudiés, respectivement le MEH-PPV et le C₆₀^{77,78}. De récents travaux utilisant deux polymères différents ont permis d'augmenter les performances jusqu'à des valeurs de 1,5%⁷⁹⁻⁸¹. Cependant, ce type de cellules est plus adapté pour les petites molécules. L'équipe de Forrest a réussi à obtenir des cellules dont les deux semi-conducteurs organiques sont des petites molécules déposées par évaporation présentant des rendements atteignant les 5,7%⁸².

Ces cellules souffrent néanmoins d'une faible absorption dans le cas de couches dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton. Dans le cas où ces couches sont plus épaisses et absorbent mieux, il n'en reste pas moins que seule l'interface entre les deux matériaux permet la conversion photovoltaïque. Ainsi de nombreuses recombinaisons peuvent avoir lieu.

1.5.3 Hétérojonction en volume (« blend heterojunction »)

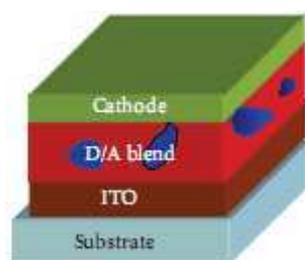


Figure 19 : Structure d'un dispositif type à hétérojonction

Face aux difficultés rencontrées par les polymères semi-conducteurs organiques dans le cas des jonctions PN, il fut envisagé de mélanger physiquement le donneur et l'accepteur d'électrons, menant ainsi à une hétérojonction PN en volume.

Cette structure présente l'avantage, si la morphologie du film est bien maîtrisée, d'offrir un site de dissociation à tous les excitons créés. En effet, en utilisant des nanodomains d'accepteur et de donneur de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton, celui-ci trouvera toujours une interface avant de recombiner.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Dès 1995, des travaux menés par les équipes de Heeger et Friends sur le MEH-PPV et le CN-PPV (deux polymères semi-conducteurs) mènent à des résultats encourageants de 0,9%⁸³⁻⁸⁴. Le même système après optimisation permet, grâce à un traitement thermique post-production, d'atteindre un rendement de conversion de 1,7%⁸⁵, ce qui est un record pour un mélange polymère-polymère.

C'est en 2001 que l'équipe de N. Sariciftci montre le potentiel de cette structure en utilisant le MDMO-PPV comme matériau donneur et le PCBM (un dérivé du C₆₀) en matériau accepteur. Grâce à ce dernier nouveau matériau qui est plus soluble et forme de plus petites cristallites, un rendement de 2,5% est atteint⁸⁶. En 2003 ce rendement atteint 3% après optimisation⁸⁷.

Les progrès viendront ensuite systématiquement de nouveaux polymères conjugués.

C'est d'abord le poly-3-hexylthiophene (P3HT) qui pendant de longues années et de nombreuses études va donner les meilleures performances. Ce polymère possède une meilleure absorption dans le rouge que les dérivés de PPV et une meilleure stabilité environnementale. En jouant sur les solvants utilisés lors du dépôt et les traitements thermiques post-production, des valeurs de plus de 5% seront atteintes⁸⁸.

Depuis 3 ans, de nouveaux polymères ont permis de dépasser le seuil de 5% en rendement de conversion, jusqu'à atteindre un record de 7,9% pour la société Solarmer¹⁷.

1.5.4 La structure tandem

L'absorption d'une plus grande partie du spectre solaire est une des conditions sine qua none de l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques organiques.

Afin de répondre à ce besoin, de nouvelles structures dites « tandem » ont été étudiées depuis 2006. Il s'agit de l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges (Figure 20). La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court circuit est le plus faible des deux cellules⁸⁹⁻⁹⁰.

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Cette structure offre l'avantage de pouvoir utiliser deux matériaux dont les bandes interdites (et donc les spectres d'absorption) diffèrent. Le dispositif est donc capable d'absorber la somme des deux spectres d'absorption.

Les couches actives peuvent être composées de mélanges polymère/fullerène ou de petites molécules. On peut par ailleurs utiliser différents types de matériaux dans les deux couches, ce qui donne une grande latitude quant à la fabrication de la cellule.

La première des cellules tandem était par exemple composée d'une couche de petites molécules évaporées pour la première cellule et d'une couche polymère déposée en voie humide pour la seconde⁹¹. Par la suite, des cellules tandem utilisant différents matériaux ont été testées⁹²⁻⁹³, jusqu'à atteindre des rendements de 6,7% grâce à l'utilisation d'une couche de recombinaison en TiO_x et de deux polymères dont les bandes interdites différaient (le PCPDTBT et le P3HT)⁹⁴.

Ces structures devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion proches de 15%⁹⁵.

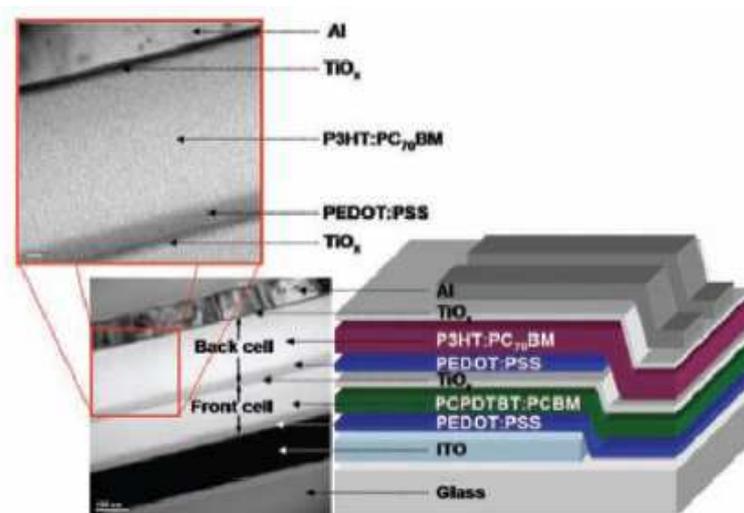


Figure 20 : Exemple de structure d'une cellule tandem

Chapitre I : L'énergie photovoltaïque organique

Conclusion du Chapitre I

Nous avons pu cerner grâce à ce premier chapitre les tenants et les aboutissants du développement de l'énergie photovoltaïque, et l'importance qu'elle aura dans le monde de demain.

L'ensemble des différentes technologies permettant de produire de l'électricité d'origine photovoltaïque a été présenté, ainsi que le principe physique même de cette production.

Les grandeurs physiques associées aux cellules photovoltaïques, ainsi que les différentes structures de cellules photovoltaïques organiques ont été détaillées.

**Chapitre II : LES CELLULES
PHOTOVOLTAIQUES
ORGANIQUES SOUPLES GRANDE
SURFACE**

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

L'attrait ressenti pour les cellules photovoltaïques organiques repose sur les nombreux espoirs dont cette technologie est porteuse : la possibilité de déposer ces cellules en voie humide offre la possibilité de les produire sur de très grandes surfaces, très rapidement. Leur flexibilité permettrait de donner accès à des applications jusqu'ici inenvisageables pour les cellules photovoltaïques inorganiques, comme la pose de ces cellules sur des supports non plans.

Nous détaillerons dans ce deuxième chapitre l'ensemble des moyens de production permettant d'envisager le dépôt de ces cellules sur de grandes surfaces, à une échelle de production industrielle. Nous les comparerons entre elles et justifieront le choix de la technologie utilisée à Sony Dax Tec pour la production de prototypes. Les problématiques associées au développement du procédé de production, le mode de dépôt ainsi que les performances photovoltaïques des cellules produites à Sony Dax Tec seront présentés. Des modules photovoltaïques réalisés à Sony Dax Tec, dont nous verrons qu'ils sont plus à même de répondre à la contrainte de grande surface imposée par ce travail qu'une cellule seule, seront à leur tour étudiés. Nous verrons enfin dans une dernière partie un travail préliminaire concernant l'utilisation de la technique « Doctor Blade » pour produire des cellules photovoltaïques organiques grande surface.

II.1 L'énergie photovoltaïque à Sony Dax Tec

Le site de Sony Dax Tec regroupait les activités de production, d'emballage et d'expédition de bandes magnétiques destinées au grand public (VHS, DV, 8mm) et aux professionnels (Betacam). La société disposait des moyens matériels adaptés à la production en masse et au développement de films enduits, ainsi que du contrôle de leur qualité : ligne d'enduction (plusieurs millions de km²/an), enducteur pilote, enducteur de laboratoire, MEB, rugosimètre, spectromètre infrarouge etc.

Le site était équipé de 6000 m² de salles blanches pour éviter toute inclusion de poussière dans le film déposé. De plus, le personnel possédait 15 ans d'expérience dans le domaine des dépôts de peintures sur film et le service recherche développement du site des connaissances tant en dépôt de polymères qu'en process engineering.

Etant donnée la chute du marché des bandes magnétiques, le site de Sony Dax est entré dans un premier temps dans une stratégie de diversification de son activité. Le site a

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

d'abord engagé des moyens financiers et humains dans l'activité de restauration et de numérisation des archives de certaines chaînes de télévision, et de stations radio. En outre, sa spécificité étant de couler des peintures ou toute substance sur des films plastiques, cette expertise pourrait être mise à profit pour d'autres productions que celle de la bande magnétique. Dans cette optique, le photovoltaïque organique a été identifié comme une autre voie possible de diversification. Sony a donc souhaité un partenariat actif avec le laboratoire IMS dans le cadre d'une bourse de thèse Cifre pour lancer des recherches sur ces nouvelles technologies et mettre en œuvre leur industrialisation, l'objectif étant de répondre aux demandes des marchés émergents et de pérenniser l'activité sur le site de Dax Tec.

La volonté de la direction pour maintenir les emplois sur le site a conduit à l'achat en juillet 2008 d'une ligne d'assemblage de panneaux photovoltaïques à base de cellules silicium. J'ai pu participer au démontage de cette ligne de production en Belgique, puis à son remontage sur le site de Sony Dax Tec, et apporter mes connaissances afin de faciliter la formation des techniciens qui travaillèrent ensuite sur cette ligne. Malheureusement la direction France de Sony a annoncé fin 2008 la fermeture du site, celle-ci ayant pris effet en avril 2009 et conduisant au licenciement de plus de 300 personnes et à l'arrêt des activités Sony sur le site.

Si ce travail s'est dans un premier temps déroulé aux deux tiers sur le site Dax Tec et à un tiers à l'IMS à Bordeaux, passée cette date il s'est donc déroulé entièrement à l'IMS, à Bordeaux, avec la perte de l'outil de production microgravure roll qui en a découlé.

II.2 Contexte bibliographique

II.2.1 Les principales techniques industrielles d'impression

Il s'agit ici de décrire les techniques d'enduction de liquides sur substrat permettant d'avoir accès à une production rapide et reproductible de motifs ou aplats en couches minces (*id est* dont l'ordre de grandeur de l'épaisseur est inférieure à 5 μm humide), dans un cadre industriel ou académique pour l'application photovoltaïque organique.

II.2.1.1 Le spin coating

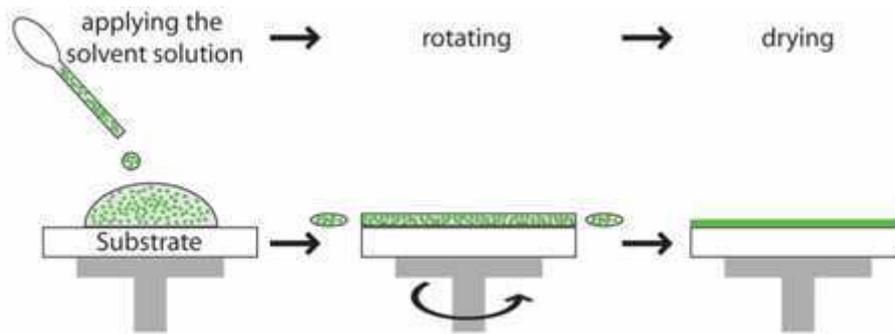


Figure 21 : Schéma de principe d'un dépôt de couche mince par spin coating

Il s'agit de la technique la plus communément utilisée pour le dépôt de couche mince dans les travaux portant sur les cellules photovoltaïques organiques comprenant un polymère.

Dans cette technique le polymère est mis en solution puis déposé sur un substrat qui est mis en rotation (Figure 21) entre 1000 et 10000 tr/mn. Le film obtenu est fonction de la concentration et de la viscosité de la solution ainsi que de la vitesse de rotation.

Dans le cas du spin coating, la vitesse de séchage est gouvernée par la vitesse de rotation (la vitesse relative du substrat par rapport à l'atmosphère ambiante provoque l'évaporation plus ou moins rapide du solvant contenu dans la couche humide), l'accélération au démarrage et la viscosité de la solution (au travers de l'épaisseur humide initiale, le temps de séchage varie via ces paramètres).

Nous pourrions voir par la suite (paragraphe II.2.3.3) que la vitesse de séchage est un paramètre prépondérant dans les performances finales d'un dispositif photovoltaïque organique car elle contrôle la morphologie du film mince.

II.2.1.2 Le Doctor Blade

Cette technique consiste à tirer un film humide sur un substrat à l'aide d'une lame dont l'écartement et la vitesse par rapport au substrat est connue. L'angle que cette lame fait avec le substrat est aussi un paramètre influant sur l'épaisseur et l'homogénéité finale du film formé (Figure 22).

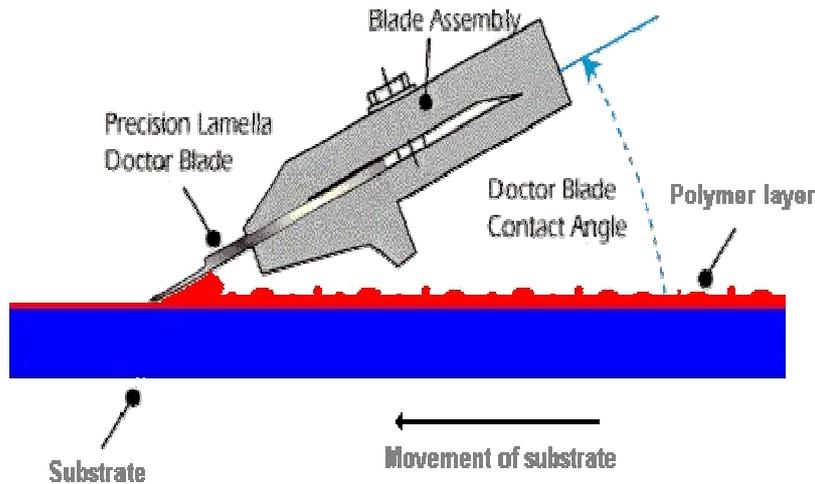


Figure 22 : Schéma de principe du Doctor Blade

Dans le cas du doctor blading, la vitesse de séchage est fonction de l'épaisseur humide (plus une couche humide est épaisse, plus elle est longue à sécher), la pression de vapeur saturante du solvant (ou en première approximation sa température d'ébullition - plus celle-ci est élevée, plus le séchage est lent) et la température du substrat (plus celle-ci est élevée, plus le séchage est rapide). Les paramètres influant sur l'épaisseur humide déposée sont la viscosité de la solution, la vitesse de la lame et l'écartement de la lame par rapport au substrat qui gouvernent la longueur du ménisque derrière la lame.

Des travaux ont été menés sur le doctor blade, comme ceux de Padinger et al. en 2000 qui présentent un travail sur une comparaison du mélange MDMO-PPV avec du C₆₀ et du PCBM monogreffé et multigreffé⁹⁶. Les couches actives sont déposées grâce à cette technique et étudiées à la microscopie à force atomique, montrant une structuration de la couche active propre à chaque type de fullerène (Figure 23). Le C₆₀ montre notamment une cristallisation très prononcée dans la couche polymère.

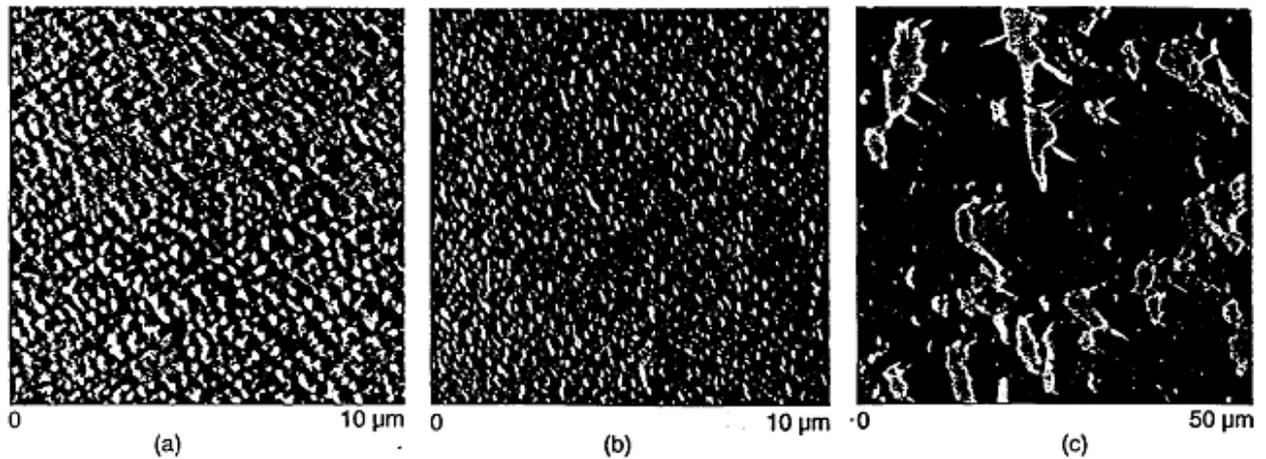


Figure 23 : Image de couche de MDMO-PPV mélangé à du PCBM monogreffé (a), multigreffé (b) et du C60⁹⁶

Lungenschmiedt et al.⁹⁷ en 2007 obtient 1,5% de rendement de conversion grâce à un mélange P3HT:PCBM dans le chloroforme sur des modules de plus de 17cm².

Yu-Han Chang et al.⁹⁸ plus récemment (2009) avec un mélange toujours à base de P3HT:PCBM mais dans le toluène atteint un rendement de 3,8%, mais sur une surface de seulement 0,04cm². Elle montre également que l'utilisation du doctor blade pour l'enduction du PEDOT:PSS est difficile et néfaste aux performances photovoltaïques des dispositifs (Figure 24).

Label	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Fill factor (%)	PCE (%)	Thickness (nm)
A (Toluene) spin	9.25	0.59	47	2.6	223
B (Toluene) blade	11.07	0.59	53	3.5	412
C (Toluene) blade at 60 °C	11.49	0.59	55	3.8	304
D (Toluene) blade and spin	11.36	0.58	55	3.7	245
E (Chlorobenzene) blade and spin	8.87	0.57	49	2.5	345
F (Dichlorobenzene) blade and spin	8.79	0.60	66	3.5	242
G (Toluene) blade and spin with bladed PEDOT:PSS (120 nm)	8.35	0.59	52	2.5	245

Figure 24 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques de cellules créées par divers moyens et grâce à divers solvants⁹⁶

La moindre performance de la cellule dont la couche de PEDOT:PSS a été déposée au doctor blade est attribuée à une épaisseur de cette couche trop importante (120nm), ce qui conduit à une résistance série trop importante. Une dilution de la solution commerciale utilisée (HC Starck) est donc nécessaire pour atteindre l'épaisseur généralement utilisée dans les dispositifs en spin coating, mais n'est pas présentée dans le travail.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Etonnamment, les cellules créées par blade coating (B), par blade coating avec un porte substrat à 60°C (C) et par blade coating séchée par spin coating (D) montrent des performances très proches malgré des épaisseurs très différentes.

On notera que pour ce travail la lame utilisée ne permettait pas de modifier la valeur de l'angle fait avec le substrat, fixée à 90 degrés par rapport à celui-ci.

II.2.1.3 La sérigraphie

Longtemps restée cantonnée aux impressions sur textile, cette technique a néanmoins connu un développement important au cours du 20e siècle, se perfectionnant pour permettre des dépôts sur tout type de substrat.

Cette technique utilise un écran constitué par un cadre léger, à l'origine en bois mais plus couramment en Aluminium aujourd'hui, sur lequel est tendue une toile. On bouche les mailles représentant les zones dont on ne souhaite pas qu'elles soient imprimées grâce à une résine photosoluble (impression en positif) ou une résine photodurcissable (impression en négatif), formant ainsi le pochoir :

- Dans le cas du procédé en positif, la forme imprimante est réalisée par insolation d'une résine photosoluble au travers d'un masque. Les zones insolées voient la résine détruite tandis que celle à l'abri du masque restent indemnes.
- Le système négatif est le plus répandu. Une résine thermodurcissable est insolée au travers d'un masque. Les mailles sont ensuite rincées de la résine non durcie, formant les zones imprimantes.

La pression d'une raclette sur l'écran ainsi formé permet d'étaler l'encre sur la forme imprimante puis lui fait traverser les mailles libres du tissu pour aller se déposer sur le support (Figure 25). Ainsi, l'encre se dépose seulement aux endroits souhaités. Les modèles récents sont composés de cadres en Aluminium qui tendent une toile en métal. Le motif à imprimer est découpé dans cette toile.

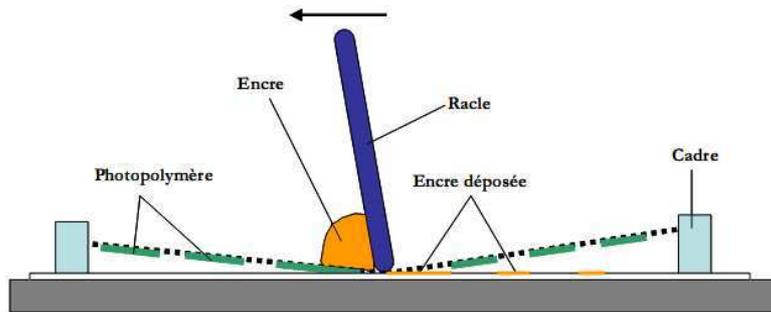


Figure 25 : Schéma de principe du fonctionnement d'un appareil à sérigraphie

La sérigraphie a permis d'atteindre un rendement de 4,3% sous un éclairage faible ($23\text{mW}/\text{cm}^2$) et monochromatique (488nm)⁹⁹. Ces performances ne peuvent donc être comparées à celles obtenues sous éclairage solaire.

L'équipe de F. Krebs a aussi montré le potentiel très grande surface de ce procédé en créant une cellule de plus de 1 m^2 à base de MEH-PPV:PCBM¹⁰⁰. Un module composé de 3 cellules avec une surface totale de 100cm^2 atteint le rendement de 0,0046%, malgré l'ajout de bus bar (lignes métalliques déposées sur l'anode destinées à faciliter le transport des charges sur l'ITO) pour compenser les très grandes dimensions du module.

II.2.1.4 Le brush painting

Des cellules ont aussi été créées grâce à un procédé en pinceau dans l'équipe de Dong-Yu Kim, la couche active étant peinte sur un substrat à l'aide d'un pinceau. La surface de la cellule présentée est de seulement $4,6\text{ mm}^2$, mais son rendement de conversion atteint 3,6%¹⁰¹ (Figure 26).

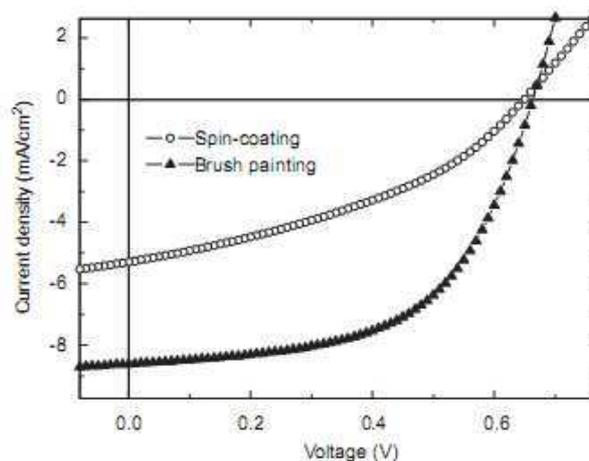


Figure 26 : Courbe I(V) d'une cellule créée par brush painting et d'une cellule créée par spin coating

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Encore une fois, comme dans le cas du doctor blading, la couche de PEDOT:PSS semble extrêmement sensible au procédé de dépôt utilisé comme montré dans la Figure 27. La résistance série augmente considérablement et le courant de court-circuit est largement diminué, tout comme le facteur de forme quand le PEDOT:PSS est déposé par brush painting. Ces baisses de performances sont attribuées à une trop grande épaisseur de PEDOT:PSS déposée, comme dans le cas du doctor blade. Néanmoins, la dilution de la solution commerciale (Baytron P) à l'eau déionisée par un facteur 2 permet de rectifier ce défaut et de retrouver les performances obtenues avec le spin coating.

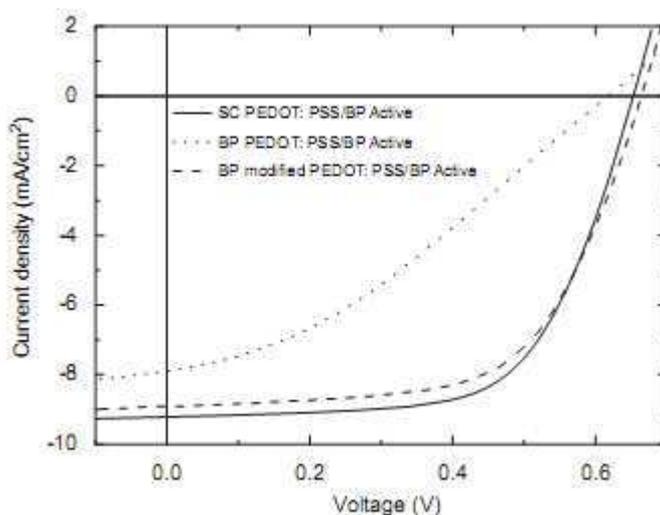


Figure 27 : Courbes I(V) de cellules dont la couche de PEDOT:PSS a été déposée par spin coating (SC), par brush painting (BP) et par brush painting modifié (BP modified)

II.2.1.5 Le jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé d'impression sans contact dans lequel de très petites gouttes (de l'ordre de quelques picolitres) d'encre sont projetées par des buses. Il existe deux types de jet d'encre. Historiquement, c'est le « jet d'encre continu » puis la « goutte à la demande » qui ont été inventés.

C'est dans les années 1960 que le Dr Sweet de l'université Stanford, a montré qu'en appliquant une onde de pression à une buse contenant de l'encre, celle-ci pouvait se séparer en gouttes uniformes une fois éjectées. Ensuite, en chargeant l'encre électriquement ou non, on peut dévier le jet en le faisant passer dans un champ électrique¹⁰². Cette technique est appelée jet d'encre continu (continuous inkjet ou CIJ).

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Peu après se développe le jet d'encre dit « goutte à la demande » (drop on demand : DOD)¹⁰³. La goutte n'est générée que si elle est désirée sur le support, ce qui évite le dispositif complexe de déviation.

Aujourd'hui le jet d'encre « goutte à la demande » est de loin la technologie la plus courante dans l'impression grand public puisqu'elle est utilisée par une grande partie des imprimantes à jet d'encre d'usage usuel.

➤ Le jet continu

Il s'agit ici d'émettre en continu de l'encre au travers d'une buse sous l'effet d'une pression. Les instabilités mécaniques du jet entraînent la formation à la sortie de la buse d'un cortège de gouttes qui vont aller se déposer sur le substrat.

La taille et la fréquence d'émission des gouttes peuvent être contrôlées grâce à la tension superficielle du liquide projeté, à la vitesse de projection (id est à la pression imposée pour l'éjection) et enfin au diamètre de la buse. A la sortie de la buse, ces gouttes peuvent être électriquement chargées en passant à proximité d'une électrode. Outre la discrimination électrostatique des gouttes que permet l'apport de cette charge, elle est également utile pour la création du motif à proprement parler.

Deux procédés existent afin de créer des motifs sur le substrat :

- Procédé de déflexion binaire (Figure 28) : les gouttes chargées sont déviées vers une gouttière où elles sont récupérées afin d'être recyclées. Les gouttes neutres continuent quant à elles leur trajet vers le substrat.

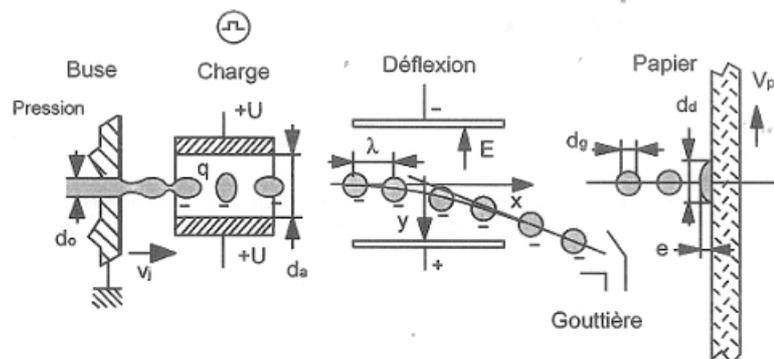


Figure 28 : Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif à jet d'encre continu à déflexion binaire¹⁰⁴

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

- Procédé de déflexion analogique (Figure 29) : les gouttes neutres tombent dans une gouttière afin d'être recyclées. Les gouttes chargées servent à l'impression. On peut contrôler la trajectoire de la goutte chargée grâce à la charge qui lui est appliquée par l'électrode.

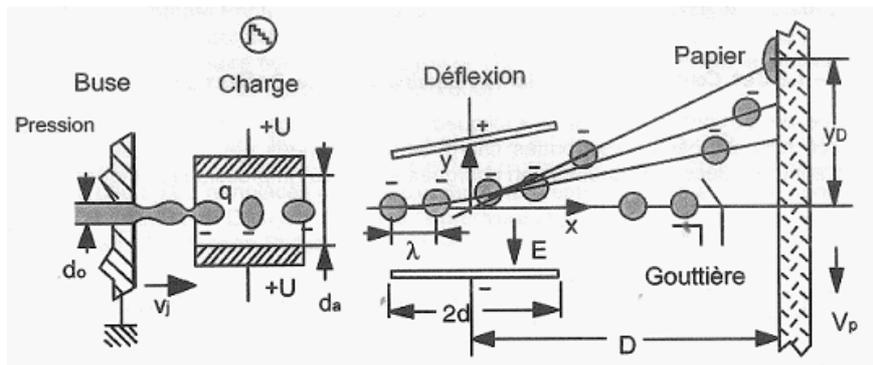


Figure 29: Schéma de principe du fonctionnement d'un dispositif à jet d'encre continu à déflexion analogique¹⁰⁴

- La goutte à la demande (drop on demande ou DOD)

Dans le cas de ce procédé, le pilotage informatique du dispositif commande la pression à la buse. Si une goutte est nécessaire à l'endroit survolé, une pression est appliquée, la goutte est émise. Dans le cas contraire, aucune pression n'est appliquée à la buse et donc aucune goutte n'est émise.

On s'affranchit ainsi du dispositif de déflexion, très lourd, et on utilise uniquement l'encre nécessaire, sans avoir besoin de dispositif de recyclage. Ce procédé reste néanmoins un peu moins rapide que le précédent.

Des cellules réalisées en jet d'encre ont atteint des rendements très intéressants de 1,4%¹⁰⁵ (sur une surface de seulement 0,03 cm²). Le tétrahydronaphtalène est utilisé en mélange avec le chlorobenzène afin d'éviter le dessèchement de la solution sur la buse et son obstruction, et d'assurer le mouillage du substrat.

L'importance du choix du solvant dans ce type d'application et avec ce procédé d'impression est soulignée dans le travail de C. Brabec¹⁰⁶ où les couches déposées par impression jet d'encre dans le tétrahydronaphtalène (THN) et un mélange d'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB) et de mésitylène sont comparées (Figure 30).

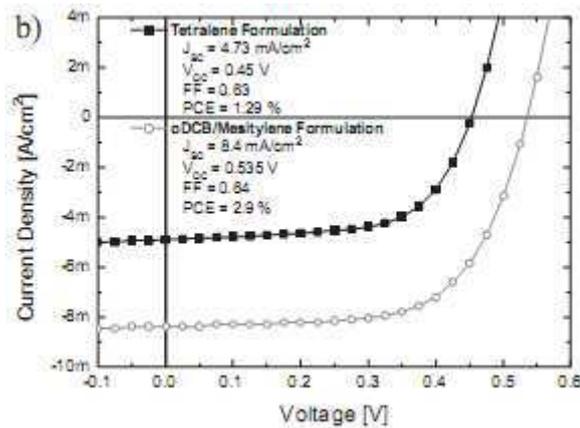


Figure 30 : Courbe I(V) de cellules créées par impression jet d'encre grâce à deux formulations distinctes¹⁰⁶

Les meilleures performances du mélange à base d'o-DCB sont attribuées à une rugosité beaucoup moins importante de la couche active après le séchage de celle-ci par rapport au dépôt à base de THN (Figure 31).

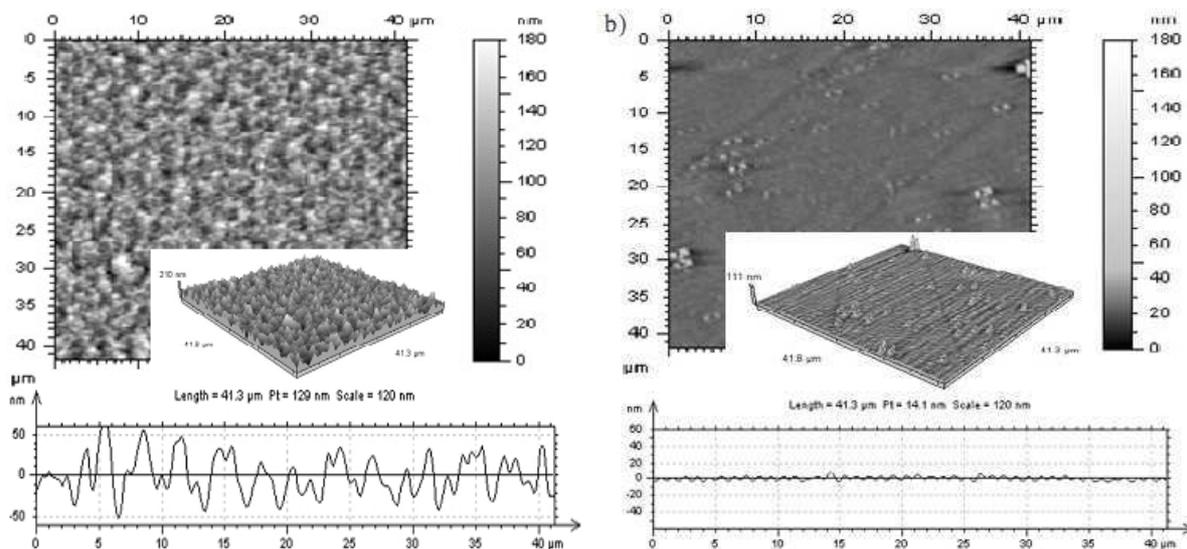


Figure 31 : Images AFM d'une couche de P3HT:PCBM déposée par impression jet d'encre en solution à base de THN (gauche) et d'o-DCB/mésitylène (droite)¹⁰⁶

II.2.1.6 Le procédé d'impression offset

Il s'agit d'un procédé de contact où l'encre que l'on souhaite déposer sur le substrat est entraînée par des zones planes avec diverses propriétés physico-chimiques.

Le procédé dans sa version la plus simple comporte trois rouleaux principaux (Figure 32).

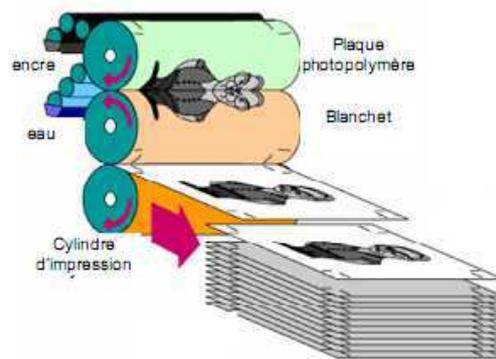


Figure 32 : Schéma de principe du fonctionnement d'un procédé d'impression offset

Le premier rouleau, le cylindre d'impression, joue le rôle de rouleau de contre-pression comme montré dans la Figure 32. Il permet au second rouleau, appelé blanchet, de bien rester en contact avec le substrat, car c'est le blanchet qui assure le transfert de l'encre sur le substrat.

Le motif présent sur le blanchet a lui même été transféré via un troisième rouleau qui représente le cœur de cette technologie. Il s'agit généralement d'une plaque en polymère composée de zones hydrophiles et hydrophobes. On dépose sur cette plaque deux liquides. Dans un premier temps, de l'eau contenant des additifs est déposée. Elle s'accroche aux surfaces hydrophiles présentes, laissant ainsi libres les zones hydrophobes.

Dans un deuxième temps l'encre à imprimer est déposée sur l'ensemble du rouleau. Néanmoins, seules les surfaces hydrophobes la retiennent. La présence d'eau sur les surfaces hydrophiles prévient toute accroche non souhaitée et augmente la résolution de l'impression grâce au démouillage aux interfaces eau/encre, formant ainsi des motifs parfaitement définis.

Il existe aujourd'hui une technologie dite « waterless » permettant de s'affranchir de l'usage de l'eau. Les surfaces hydrophiles sont remplacées par des zones non-imprimantes composées de silicone, qui ne vont pas être mouillées par l'encre (Figure 33).

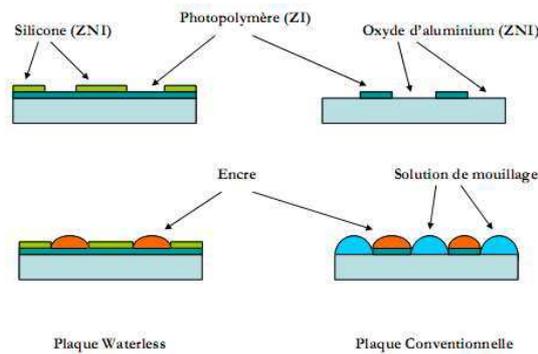


Figure 33 : Schéma de principe des moyens de démixtion employés sur les plaques polymères classiques et « waterless »

A notre connaissance, aucune tentative d'impression de cellules photovoltaïques organiques n'a été tentée à ce jour grâce à cette technique.

II.2.1.7 La flexographie

Il s'agit d'un procédé ressemblant à l'offset mais utilisant le relief comme caractère discriminant pour les zones imprimantes et non imprimantes (Figure 34).

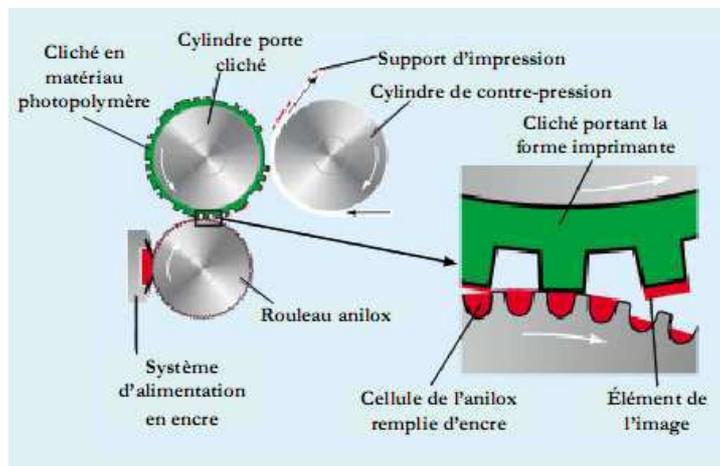


Figure 34 : Schéma de principe d'un procédé de flexographie

Un rouleau (l'anilox) entraîne de l'encre sur un autre rouleau appelé cylindre porte-cliché. Le cylindre porte-cliché est un rouleau en métal autour duquel est attaché un motif en polymère appelé cliché. Cette plaque de polymère initialement plane a subi une gravure au LASER. Cette étape permet de faire apparaître le motif à imprimer en relief sur le cliché.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

L'encre apportée par l'anilox ne se dépose donc que sur les motifs laissés vierges, pas dans les trous creusés au LASER. Il faut noter que l'anilox se doit d'apporter une quantité constante et très précise d'encre à tout instant. Trop d'encre pourrait entraîner le remplissage des zones non-imprimantes, trop peu une pâleur de l'imprimé par rapport au souhait initial. La taille des cellules gravées dans l'anilox, la pression entre l'anilox et le porte-cliché ainsi qu'un système de racle sur l'anilox permettent de contrôler cette quantité.

Un rouleau de contre-pression met le cliché en contact avec le substrat, permettant ainsi le transfert de l'encre et l'impression du motif.

La pression entre le rouleau de contre-pression et le cliché est un facteur déterminant pour la qualité de l'impression. Une pression trop importante ou une trop grande souplesse du matériau composant le cliché favorise l'apparition d'un « halo » autour des caractères ou motifs imprimés. Ce halo est dû à l'écrasement relatif du cliché sur le substrat. L'encre est chassée sur les bords des motifs sur le cliché, entraînant une légère imprécision sur l'imprimé. Il faut donc choisir la dureté du motif et la pression entre le cylindre de contre-pression et le porte-cliché avec précision afin de diminuer la magnitude de ce défaut inhérent à la technique.

A notre connaissance, aucune tentative d'impression de cellules photovoltaïques organiques n'a été tentée à ce jour grâce à cette technique.

II.2.1.8 L'héliogravure

Cette technique consiste en un cylindre métallique creusé de micro alvéoles reproduisant le motif à imprimer. Ces micro-alvéoles entraînent l'encre à déposer sur le substrat. Un système de raclage permet de supprimer l'éventuel trop-plein des alvéoles et de ne conserver que le volume souhaité (Figure 35). Le substrat est mis en contact avec ce cylindre grâce à un cylindre de contre-pression, les alvéoles se vident de leur encre (le contrôle de la compatibilité entre substrat et encre est primordial ici) et on obtient ainsi le motif imprimé.

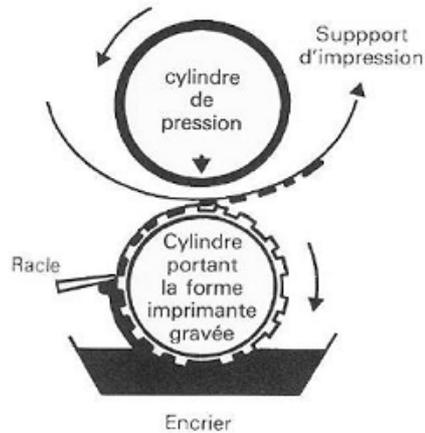


Figure 35 : Schéma de principe d'un procédé d'héliogravure

L'épaisseur imprimée est fonction du volume des alvéoles, de la vitesse et du sens de rotation du cylindre portant le motif, de la vitesse de déroulement du film et enfin de la fraction massique de l'encre.

Il est aujourd'hui possible grâce aux techniques de gravure LASER de faire fabriquer des rouleaux encres représentant n'importe quelle forme imprimante.

On observera néanmoins que la qualité de l'impression dépendra fortement de l'angle d'impression et du motif en soi (Figure 36), et que le cas général empêche toute continuité dans les simples lignes droites.

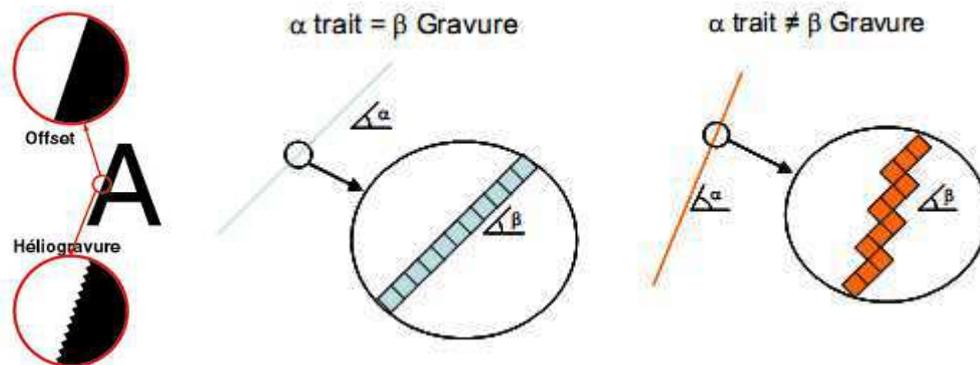


Figure 36 : Illustrations des défauts inhérents au procédé d'impression héliogravure

Il est possible de travailler en mode reverse, c'est-à-dire que le sens de rotation du rouleau encreur devient inverse au sens de défilement du film. Il est alors impossible de créer des motifs complexes : seuls les aplats ou lignes infinies sont permises. La rugosité

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

du dépôt est en revanche bien plus faible que dans le mode direct, grâce au ménisque qui se forme à l'arrière du rouleau et qui joue le rôle de lisseur de couche.

A notre connaissance, aucune tentative d'impression de cellules photovoltaïques organiques n'a été tentée à ce jour grâce à cette technique.

II.2.1.9 L'horizontal dipping

Des cellules photovoltaïques avec des rendements de plus de 4,2% ont été créées à partir d'un procédé simple utilisant la capillarité comme méthode de dépôt : l'horizontal dipping¹⁰⁷ (Figure 37). Le film utilisé comme substrat défile sous une barre de rayon R , à une distance h_0 de cette barre et à une vitesse U fixée. Le liquide à déposer est alors amené en continu sur le dessus de la barre. Le ménisque qui se forme à l'arrière de celle-ci possède un rayon R_d qui gouverne l'épaisseur humide h déposée. Une fois R , U et h_0 fixés, seule la viscosité de la solution gouverne l'épaisseur h déposée.

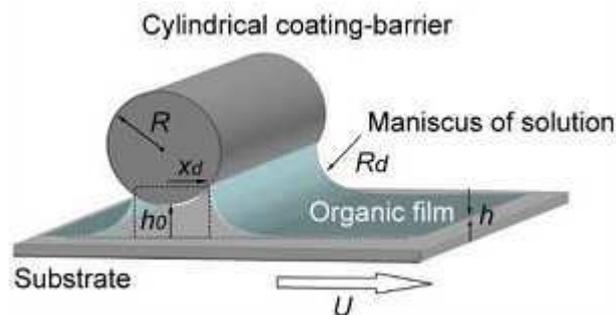


Figure 37 : Schéma de principe d'un procédé de dépôt de couches minces par horizontal dipping¹⁰⁷

Une étude sur l'influence de la présence d'éthanol dans la solution de P3HT:PCBM dans le chloroforme permet ensuite de montrer combien le mélange de différents solvants permet de modifier les paramètres photovoltaïques de cellules (Figure 38).

Concentration of ethanol (%)	V_{OS} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	H (%)	ratio of η (%)
0	0.624	6.43	40.2	1.58	100.0
1	0.595	10.47	57.8	3.53	223.2
3	0.601	12.34	58.3	4.24	267.9
5	0.574	4.31	47.4	1.15	72.7

Figure 38 : Tableau récapitulatif des paramètres photovoltaïques de cellules couchés en solution chloroforme avec différentes concentration d'éthanol¹⁰⁷

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

II.2.2 Comparaison des différentes techniques d'enduction pour l'application photovoltaïque organique

Toutes ces techniques d'impression occupent chacune un domaine de viscosité, d'épaisseur, de vitesse de dépôt, de compatibilité avec tel ou tel type de solvant ou de substrat, qui permet d'avoir toujours accès à une technologie pour imprimer ce que l'on souhaite, sur le support que l'on souhaite.

Néanmoins le domaine du photovoltaïque organique possède un cahier des charges qui permet de faire un choix parmi toutes ces technologies.

1. Le spin coating

Cette technologie permet d'atteindre des rugosités et épaisseurs parfaitement contrôlées, mais souffre de plusieurs défauts pour la production en grandes quantités :

- Les pertes de matériau lors de l'éjection du substrat sont énormes, nécessitant un système de récupération à moins de demander des quantités considérables de produit pour une production faible.
- Une capacité à la production de masse moindre que les procédés rouleau à rouleau. Le spin coating a démontré sa capacité à être utilisé dans les productions de masse auparavant avec les CD/DVD. Néanmoins ici les cadences de production souffrent de la comparaison avec les procédés en continu.

2. Le doctor blade

Les pertes en matériau sont minimales contrairement au spin coating. De plus, c'est un procédé qui permet de déposer « à chaud », ce qui est intéressant pour les matériaux peu solubles. C'est un procédé qui a également fait preuve dans la littérature de sa capacité à produire des cellules performantes. Néanmoins, il souffre de cadences de production faibles par rapport aux procédés en continu sans apporter d'avantage décisif sur les procédés concurrents.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

3. La sérigraphie

Si ce procédé en soi ne contient pas de verrous technologiques, on peut cependant affirmer que d'autres technologies offriront une plus grande productivité. La sérigraphie ne dépasse pas plusieurs centaines de feuilles par heure, là où les procédés rouleau à rouleau peuvent créer dans ce temps plusieurs kilomètres carrés de cellules.

4. Brush painting

Il n'est pas impossible de mettre au point un procédé en continu utilisant cette technique. Cependant, encore une fois, elle n'apporte rien par rapport aux technologies mieux maîtrisées comme l'héliogravure. A moins de se placer dans une logique d'innovation, aucune raison donc d'aller vers cette technologie.

5. Jet d'encre

Il s'agit d'un procédé versatile permettant de créer de grandes variétés de motifs très facilement (grâce à la Conception Assistée par Ordinateur) contrairement aux concurrents rouleau à rouleau qui demande des délais de production pour les nouveaux rouleaux parfois longs, en plus du coût supplémentaire à prendre en compte. Il est tout à fait possible de produire des cellules performantes, notamment grâce à des rugosités très faibles.

Néanmoins, les vitesses de production restent moindre que l'offset, la flexographie ou l'héliogravure. De plus se pose le problème de la formulation de l'encre, qui est un domaine à part entière et primordial dans ce procédé.

6. L'offset

Si cette technologie paraît séduisante de part sa versatilité en terme de forme à imprimer et sa résolution ($<15\mu\text{m}$), certains aspects purement technologiques pourraient l'empêcher à terme d'être une solution viable pour le dépôt de cellules photovoltaïques organiques.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Le procédé « waterless » dans un premier temps est obligatoire : la solution aqueuse utilisée pour la discrimination surface hydrophile/surface hydrophobe pourrait abimer le matériau organique.

La difficulté liée à l'élaboration d'une encre suffisamment visqueuse, les faibles épaisseurs humides disponibles rendant nécessaires plusieurs passages et enfin les propriétés physico-chimiques très précises des encres et rouleau utilisés rendent la formulation d'une encre adaptée parfois difficile.

7. La flexographie

La flexographie est un procédé fiable, peu coûteux à mettre en œuvre. Il offre en outre la possibilité de travailler en solution aqueuse ou en solvant suivant les besoins. Le domaine d'épaisseur humide et les viscosités donnent accès aux épaisseurs sèches désirées (comprises entre 10 et 500nm).

Le seul inconvénient de cette technologie tient dans la présence du halo, défaut créé par la pression du contre-rouleau. Ce halo est en fait un phénomène de surépaisseur se créant sur les bords de l'impression. Cette surépaisseur peut poser problème dans le cas de performances photovoltaïques qui sont très sensibles aux conductivités des couches et à l'absorption, deux paramètres pouvant être influencés par l'épaisseur de la couche.

8. L'héliogravure

Là encore la technologie est séduisante puisqu'il est possible de travailler sur une large gamme d'épaisseurs, de viscosité et avec tout type de solvants. Les vitesses de production d'un tel procédé sont impressionnantes puisque l'on peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines de mètres par minute en vitesse de défilement du film.

Il s'agit d'un procédé stable, offrant une grande homogénéité dans l'épaisseur couchée. L'utilisation du mode reverse (plus fiable en terme d'épaisseur et moins sensible au niveau des réglages des vitesses de rotation des rouleaux) rend par contre impossible la réalisation de motifs autre que des lignes infinies parallèles au sens d'impression. Malgré cela, ce procédé reste particulièrement attrayant même en comparaison de ses concurrents.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Outre sa disponibilité sur le site Sony Dax Tec, c'est pour toutes ces raisons que ce procédé a été choisi pour ce travail.

9. L'horizontal dipping

C'est un procédé prometteur qui offre l'énorme avantage sur ses concurrents rouleau à rouleau (hors jet d'encre) de ne pas nécessiter de contact pour déposer la couche organique. Celui-ci peut en effet poser problème dans le cas de couches organiques aux épaisseurs très faibles. Une aspérité sur le rouleau ou la présence d'une particule peut en effet créer des défauts de plusieurs mètres de long suivant la vitesse de défilement. Ce mode de dépôt suggère néanmoins des vitesses de dépôts assez lentes comparées à celles de ses concurrents.

II.2.3 De l'importance des conditions de dépôt des films sur la morphologie et donc sur les performances des cellules photovoltaïques :

On a pu voir dans le chapitre I que les performances des dispositifs photovoltaïques tiennent notamment au fait que les domaines accepteur-donneur possèdent une taille compatible avec la longueur de diffusion des excitons L_d . Cela signifie que leur taille ne doit pas excéder deux fois L_d , afin que quelque soit l'endroit de l'hétérojonction dans lequel l'exciton sera créé, il puisse trouver une interface où les porteurs de charges pourront être dissociés.

Plusieurs paramètres sont à même de permettre un contrôle de la morphologie du film :

- un éventuel recuit de la couche active après le dépôt¹⁰⁸⁻¹³⁰ (par recuit on entend apport d'énergie thermique, par quelque moyen que ce soit),
- la nature du solvant¹³¹⁻¹³⁶,
- la vitesse de séchage du film¹³⁶,
- la présence éventuelle d'un cosolvant ou additif¹³⁷⁻¹⁴¹.

Tous ces paramètres sont des leviers qui vont permettre de contrôler la morphologie du film afin de lui donner les propriétés les plus avantageuses possibles.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

II.2.3.1 Le traitement thermique post-production

C'est l'équipe de Franz Padinger qui la première découvrit la possibilité de modifier la morphologie des mélanges polymère/fullerène grâce à un recuit thermique consécutif à la fabrication des dispositifs photovoltaïques¹⁰⁸.

Ces modifications de morphologies ont depuis été observées grâce à diverses techniques analytiques : TEM¹⁰⁹, AFM¹¹⁰⁻¹¹³, diffractions des rayons X^{111,114-120}, et enfin spectroscopie UV-visible^{110,112,121-130}.

Tous ces travaux montrent que le recuit thermique permet une recristallisation partielle des nanodomains de semi-conducteurs. Cette structuration s'accompagne de propriétés de conduction et d'absorption améliorées (effet bathochrome) qui ont pour conséquence l'amélioration des performances photovoltaïques des dispositifs. Si les températures et durées de recuit varient d'un travail à l'autre en raison de paramètres tels que la pureté des matériaux utilisés, la régiorégularité du polymère utilisé, sa masse molaire, on observe en revanche que suite au recuit thermique les performances sont toujours meilleures qu'avant recuit.

Néanmoins, d'un point de vue industriel, cette technique de recuit thermique possède un inconvénient certain, conséquence de la faible stabilité thermique des substrats souples de type PET ou PEN utilisés couramment dans la production de dispositifs souples. Les températures de recuit optimales présentées dans la littérature (généralement supérieures à 120°C) ne peuvent être utilisées sur du PET, sans quoi celui-ci se déforme instantanément. Même à des températures telles que 70 ou 80°C où le PET est réputé stable, les différences de coefficients de dilatation entre le PET et l'ITO entraînent la formation de contraintes dans le film et la déformation du substrat.

II.2.3.2 Influence de la nature du solvant

Les travaux montrant l'importance de la nature du solvant pour l'amélioration des performances photovoltaïques commencent dès 2001¹³¹ dans l'équipe de S. Sariciftci au LIOS.

Les différences de performances entre les cellules réalisées avec différents solvants seront très vite attribuées à des différences de morphologie du film, ce qui sera confirmé

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

par la suite avec l'appui de la microscopie électronique et l'AFM dans d'autres travaux¹³²⁻¹³⁵.

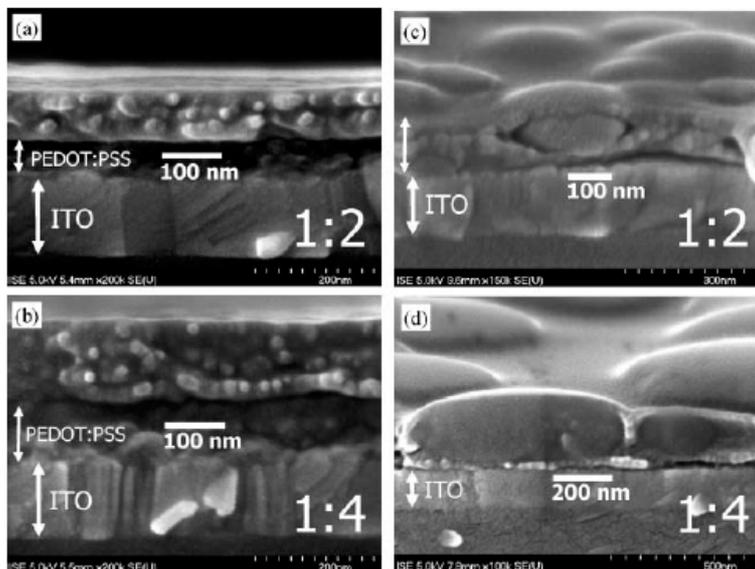


Figure 39 : Différences de morphologies de couche MDMO-PPV:PCBM observées au microscope électronique à balayage en fonction du solvant utilisé (chlorobenzène pour a et b, toluène pour c et d), pour des ratios de 1:2 et 1:4 (reproduit de la référence 131)

On peut observer sur la Figure 39 les différences drastiques de morphologie qu'un simple changement de solvant peut induire. Quel que soit le ratio massique MDMO-PPV:PCBM (1:2 en haut et 1:4 en bas), on observe une importante augmentation de la taille des domaines de PCBM dans le cas du dépôt réalisé avec une solution de toluène par rapport au dépôt réalisé avec une solution à base de chlorobenzène. La taille moyenne de ces domaines passe d'environ 20nm à plus de 500nm dans le cas du ratio 1:4. Ces différences sont attribuées à deux phénomènes.

Dans le cas d'un dépôt à la tournette et pour une épaisseur humide déposée donnée (c'est-à-dire, à viscosité constante et à paramètres d'accélération/vitesse de rotation de la tournette fixes), c'est la plus ou moins grande volatilité du solvant qui va entraîner un plus ou moins long temps de séchage de la couche. On pourra voir dans le paragraphe II.1.3.3 que l'augmentation de cette vitesse de séchage conduit à une certaine organisation du film ce qui se traduit par la croissance de domaines organisés composés d'un seul semi-conducteur organique, soit un phénomène de démixtion des deux semi-conducteurs plus prononcé.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

D'autre part, les solubilités dans un solvant des deux semi-conducteurs peuvent parfois être très différentes suivant leur nature (polymère, petite molécule...), phénomène pouvant faciliter l'agrégation d'un des deux semi-conducteurs et donc la démixtion du mélange.

II.2.3.3 La vitesse de séchage

Par la suite, d'autres travaux menés par Yang Yang¹³⁶ montrent l'influence de la vitesse de séchage sur la morphologie du film, mais sans changer de solvant. Cette fois-ci l'étude est menée grâce à des spectres d'absorption UV-visible. On observe que plus le temps de séchage d'un film de P3HT:PCBM est long, plus le spectre d'absorption de la couche active se décale vers le rouge. De plus, des épaulements apparaissent sur le pic principal d'absorption (Figure 40). Ces épaulements traduisent un meilleur ordre moléculaire. Ils sont généralement attribués à des transitions π - π^* entre les chaînes du P3HT. Ces transitions ne sont permises que si le polymère est cristallisé, c'est-à-dire que les orbitales π se recouvrent.

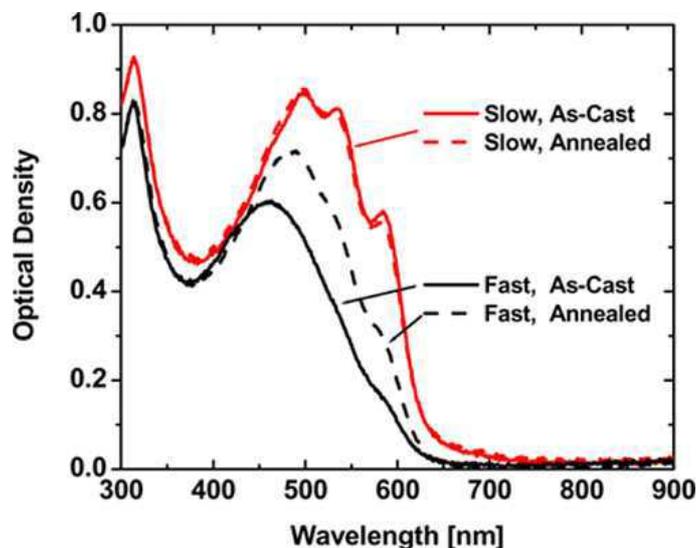


Figure 40 : Spectres UV-visible de films P3HT:PCBM séchés vite (lignes noires) ou lentement (lignes rouges), sans recuit thermique (lignes pleines) ou avec recuit thermique (lignes hachées) ¹³⁶

De ce séchage plus lent découlent des propriétés photovoltaïques améliorées (Figure 41) grâce à un courant de court-circuit plus grand.

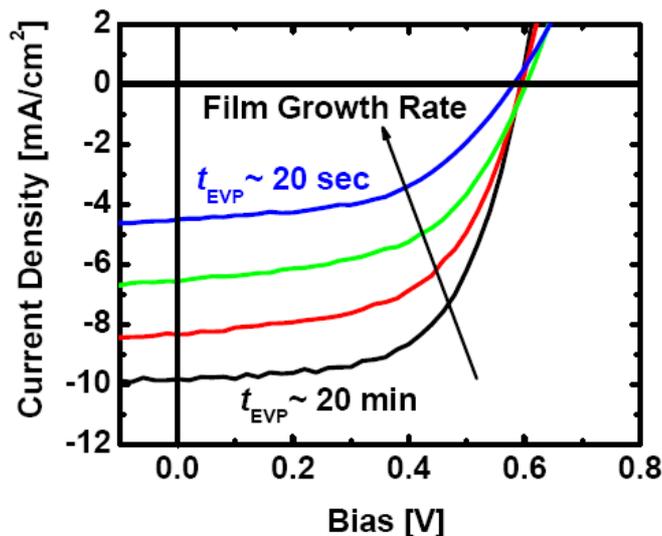


Figure 41 : Changement des propriétés photovoltaïques en fonction du temps de séchage de la couche active¹³⁶

Ce changement de comportement du mélange en fonction de sa vitesse de séchage est dû à une cristallisation plus avancée du polymère conjugué ici étudié, le P3HT. Grâce à cet ordre moléculaire supérieur (comme montré grâce aux spectres UV-visible en Figure 40), ses propriétés de transport mais aussi d'absorption se trouvent améliorées, entraînant des performances accrues en terme de rendement de conversion.

II.2.3.4 L'ajout d'un additif, cosolvant ou surfactant

Enfin, un autre paramètre permet de contrôler la morphologie des films minces donneur/accepteur : l'adjonction dans le mélange d'un additif. Celui-ci peut être un cosolvant ou un additif.

Il s'agit ici de modifier la morphologie du film en ajoutant au mélange accepteur/donneur/solvant un autre composé chimique. Il a en effet été montré par exemple qu'ajouter de faibles quantités d'alcanethiol pouvait grandement modifier le comportement à la lumière des mélanges polymère/fullerène¹³⁷. Cet ajout, grâce à son influence sur l'interpénétration des réseaux accepteur et donneur, et la taille des domaines polymère/fullerène, a permis à l'équipe de G.C. Bazan de porter les performances du mélange PCPDTBT:P₇₁CBM de 2,8% à 5,5%.¹³⁸

Les critères permettant aux additifs de modifier la morphologie sont soit un point d'ébullition plus élevé que le solvant hôte, soit une miscibilité partielle supérieure du

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

composé fullerène dans cet additif que dans le solvant hôte. Grâce à ces critères le 1,8-diiodooctane a été identifié comme étant encore plus efficace que les alcanedithiol¹³⁹ pour le mélange PCPDTBT:P₇₁CBM, mais a aussi démontré une certaine efficacité dans le cas d'un mélange P3HT:PCBM¹⁴⁰.

Il est également envisageable de produire des cellules photovoltaïques à base d'un mélange P3HT:PCBM dans le chloroforme, mais en obtenant des résultats médiocre. Cependant, si on ajoute quelques pourcents d'éthanol dans une telle solution, il est tout à fait possible d'obtenir des performances intéressantes¹⁴¹.

On peut voir que l'amélioration de la morphologie de la couche active peut avoir une incidence très importante sur les performances finales des cellules. Il convient donc de maîtriser parfaitement ce paramètre lors de la production de dispositifs. Le séchage et le choix du solvant à cet égard sont donc primordiaux.

II.2.4 Cellules et modules grandes surfaces : état de l'art

L'objet et l'originalité de ce travail concerne les aspects grande surface et procédés de dépôts en continu des couches polymères des cellules photovoltaïques organiques. Nous allons donc, dans ce paragraphe, nous intéresser à l'étude des publications sur ces deux sujets dans la littérature.

L'aspect grande surface connaît peu de publications dédiées. L'essentiel des publications scientifiques concernent des cellules dont la taille n'excède pas 0,1cm². C'est pour cela que nous considérerons comme « grande surface » l'ensemble des cellules photovoltaïques organiques dont la surface dépasse cette valeur.

Les travaux publiés par Al-Ibrahim et al. en 2004¹⁴² sur des cellules à base de MDMO-PPV:PCBM (ratio massique 1:3 dans un solvant non précisé) déposées par spin coating sur un substrat en PET permettent de se faire une première idée des difficultés rencontrées à cause d'une augmentation de la taille de la surface active. Ainsi en augmentant la taille d'une cellule de 25mm² à 175mm², on observe une diminution de la densité de courant de court-circuit d'environ 25% mais aussi une chute du facteur de forme (Figure 42), ces deux baisses de performances entraînant une diminution du

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

rendement de conversion de 3% pour la petite cellule à moins de 1,7% pour la grande. L'auteur attribue la chute de la valeur du facteur de forme entre les petites et grandes cellules à une augmentation de la résistance série des dispositifs aux plus larges dimensions.

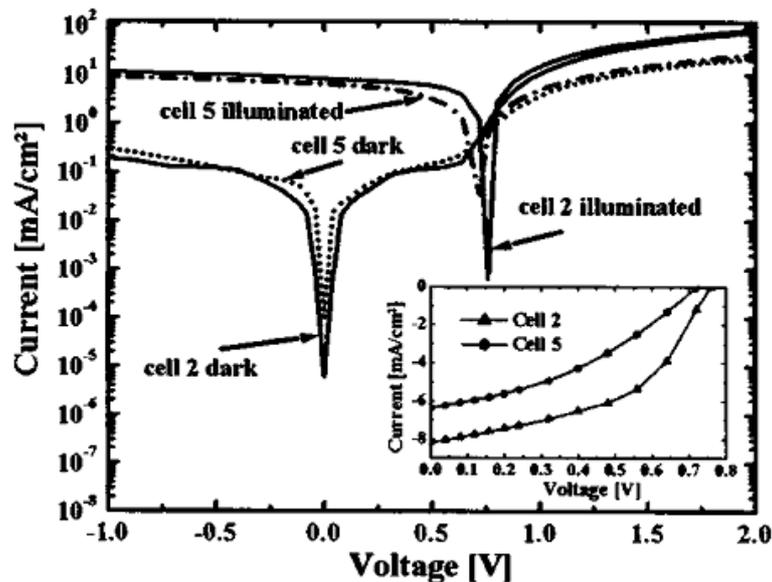


Figure 42 : Courbes I(V) d'une cellule de 25mm² (cell 5) et d'une cellule de 175mm² (cell 2) ¹⁴²

C. Lungendschmidt et al. montrent plus tard⁹⁵ que non seulement la surface mais aussi la forme de la cellule joue un grand rôle dans les performances photovoltaïques. Celui-ci compare trois types de cellules de 10 cm² (Figure 43) : des longues (1*10cm²), des larges (10*1cm²) et des carrées (3,3*3,3cm²). Il en résulte que les cellules longues (celles où les points de contacts sont très éloignés) possèdent des performances près de 6 fois moins importantes que la cellule large, où les points de contact ne sont éloignés que d'un centimètre. Ces pertes de performances sont attribuées à la grande résistance de l'ITO. Les porteurs de charges doivent donc faire un minimum de chemin à sa surface sans quoi les pertes peuvent être énormes.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Calculated theoretical power conversion efficiencies of a P3HT:PCBM-based single rectangular organic solar cells. Three device dimensions are compared

Shape	Length (cm)	Width (cm)	Sheet resistance (Ω /square)	Efficiency (%)
Square	3.3	3.3	15	1.6
Square	3.3	3.3	60	0.8
Broad stripe	1	10	15	0.5
Broad stripe	1	10	60	0.25
Narrow stripe	10	1	15	3.1
Narrow stripe	10	1	60	2.4

Figure 43 : Tableau récapitulatif des performances de cellules carrées, longues et larges pour deux substrats verre/ITO aux résistances carrées différentes⁹⁷

On peut voir qu'un rendement de plus de 3% est atteint sur la cellule large, mais aussi que c'est celle qui subit la chute la moins importante de performance lorsqu'elle est réalisée avec un substrat ITO plus résistif, confortant l'hypothèse selon laquelle c'est la résistance carrée élevée de l'ITO qui est responsable des pertes de performances sur les cellules grandes surfaces.

Par la suite une publication de A.K. Pandkey et al. présente une étude sur des cellules à structure ITO/pentacène/ C_{60} /BCP/Al où l'effet de l'aire de la cellule (comprise dans cette étude entre 0,8 et 0,03 cm^2) sur les paramètres photovoltaïques (Figure 44) est étudiée¹⁴³.

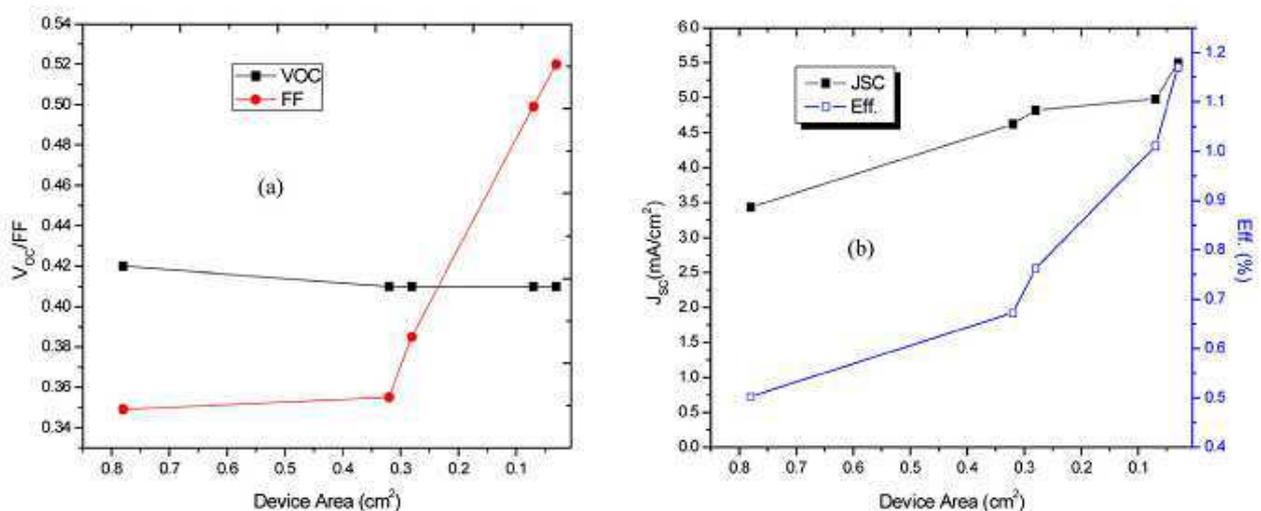


Figure 44 : Evolution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'aire des cellules¹⁴³

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

La tension de circuit ouvert reste constante tandis que passé $0,3 \text{ cm}^2$, le facteur de forme augmente considérablement avec la décroissance de l'aire de la cellule. De même le courant de court-circuit par unité de surface augmente lui aussi avec la diminution de la surface active de la cellule. Il en résulte que le rendement de la cellule ne fait qu'augmenter tandis que l'aire de celle-ci décroît.

Une étude de Dhritiman Gupta et al. publiée en 2008¹⁴⁴ donne des résultats similaires. Des cellules avec une structure classique ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al sont testées et leurs performances étudiées en fonction de la surface active. Les résultats sont résumés dans la Figure 45. On peut observer une forte décroissance de la densité de courant avec l'augmentation de la surface de la cellule, pour atteindre un quasi-plateau arrivé à la valeur de $0,25 \text{ cm}^2$. En multipliant par 50 la taille de la cellule, on observe une division par deux de la valeur de densité de courant de court-circuit.

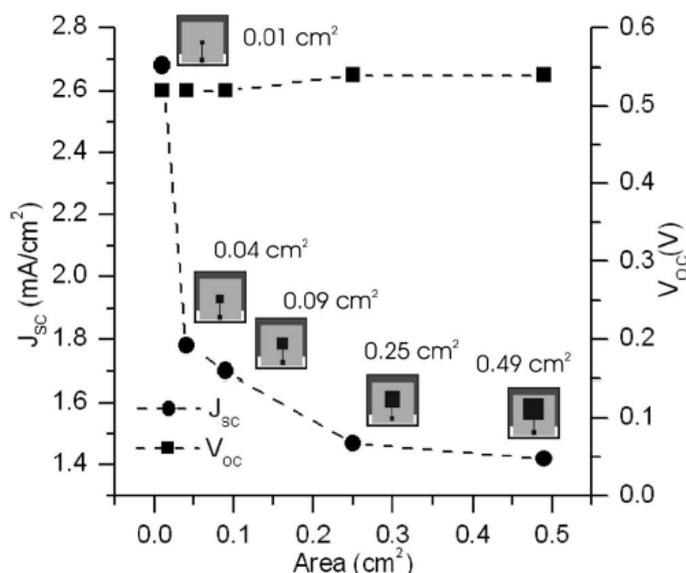


Figure 45 : Evolution de la densité de courant de court-circuit et de la tension de circuit ouvert en fonction de l'aire du dispositif testé¹⁴⁴

Une étude assez similaire de Sun-Young Park et al.¹⁴⁵ nous permet de mieux cerner l'influence de la résistance série sur les performances de cellules grande surface. Des cellules de $0,36$, $0,64$, $1,00$, $1,44$ et $4,08 \text{ cm}^2$ sont étudiées. Leur surface est délimitée de deux façons distinctes : des cellules sont dites « îlot » et d'autres « électrode du dessous » (Figure 46).

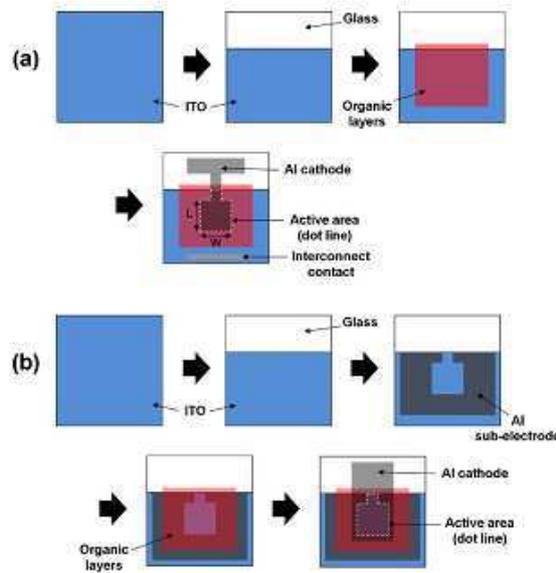


Figure 46 : Schéma de cellules dont la superficie est limitée par la cathode -structure îlot représenté en (a)- ou par l'anode -structure « électrode du dessous » représentée en (b)-¹⁴⁵

Dans le premier cas la structure est classique : ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al. La surface active de la cellule est délimitée par la surface d'Aluminium située à la verticale de l'ITO. Dans le second cas, un masque permet d'évaporer de l'Aluminium directement sur l'ITO avant tout dépôt de couche mince. Un espace d'ITO est laissé à nu, les couches minces déposées et la cathode évaporée. Cette dernière est plus grande que la surface d'ITO à nu à sa verticale : la surface de la cellule est donc délimitée par la surface de l'anode. Ces différences de structure amènent une évolution du facteur de forme et de la résistance série de la cellule en fonction de sa surface également différente (Figure 47).

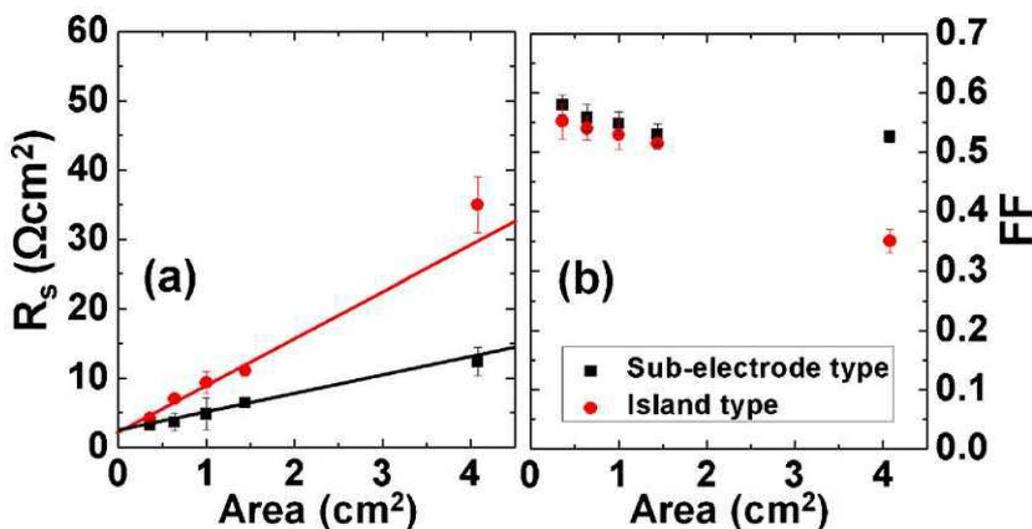


Figure 47 : Evolution de la résistance série et du facteur de forme de cellules "îlot" et "électrode du dessous" en fonction de la surface active¹⁴⁵

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

On peut voir que la résistance série de la cellule « îlot » se détériore plus vite que dans le cas de la cellule « électrode du dessous ». Le facteur de forme s'en ressent et décroît plus vite en conséquence. L'évolution de ces paramètres influe sur les performances des cellules (Figure 48): le rendement de conversion d'une cellule « îlot » passe de 2,7% à 1,5% entre une surface de 0,64 et 4,08 cm². En revanche, la structure « électrode du dessous » permet de limiter cette évolution négative avec un passage de 2,9% (par ailleurs meilleur que la structure « îlot ») à 2,6% pour les mêmes aires. Une collecte des charges plus aisées de part la présence d'Aluminium tout autour de la cellule « électrode du dessous » peut expliquer ce phénomène.

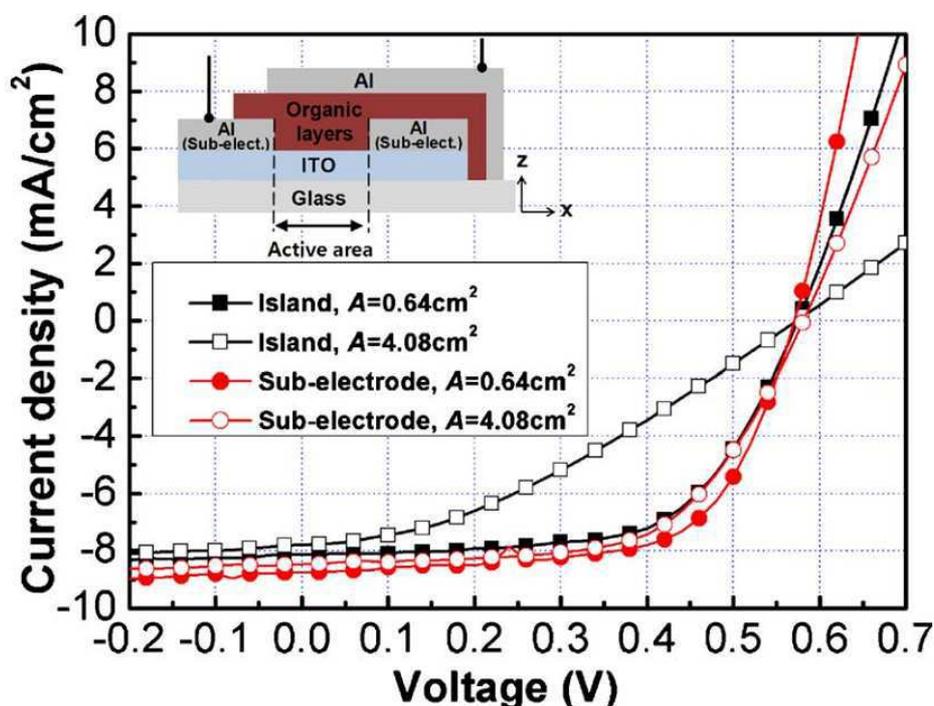


Figure 48 : Courbes I(V) de cellules "îlot" et "électrode du dessous" de 0,64 et 4,08 cm² ¹⁴⁵

La collecte des charges peut être améliorée à l'aide de « bus bars » comme montré dans une publication de Seungkeun Choi et al¹⁴⁶. Il s'agit de lignes de métal déposées sur l'ITO par évaporation ou sérigraphie et servant de ligne de transport préférentielles pour les porteurs de charge. Il s'agit d'éviter à ces derniers de se déplacer sur l'ITO où les pertes résistives sont très importantes. Ce système est également employé dans les cellules solaires à base de silicium, où elles consistent en des barres d'étain soudées sur la cellule. De plus, une grille conductrice est placée afin de faciliter la collecte des charges sur l'ensemble de la cellule, grille qui permet un transport plus facile des porteurs de

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

charge vers les bus bars. Des cellules de 0,13 et 7 cm² sont créées suivant une structure ITO/pentacène/C₆₀/BCP/Al, et les courbes I(V) (Figure 49) montrent une forme totalement différente, attribuée par l'auteur à une contribution importante de l'ITO à la hausse considérable de la résistance série de la cellule de 7 cm² par rapport à la cellule de 0,13 cm².

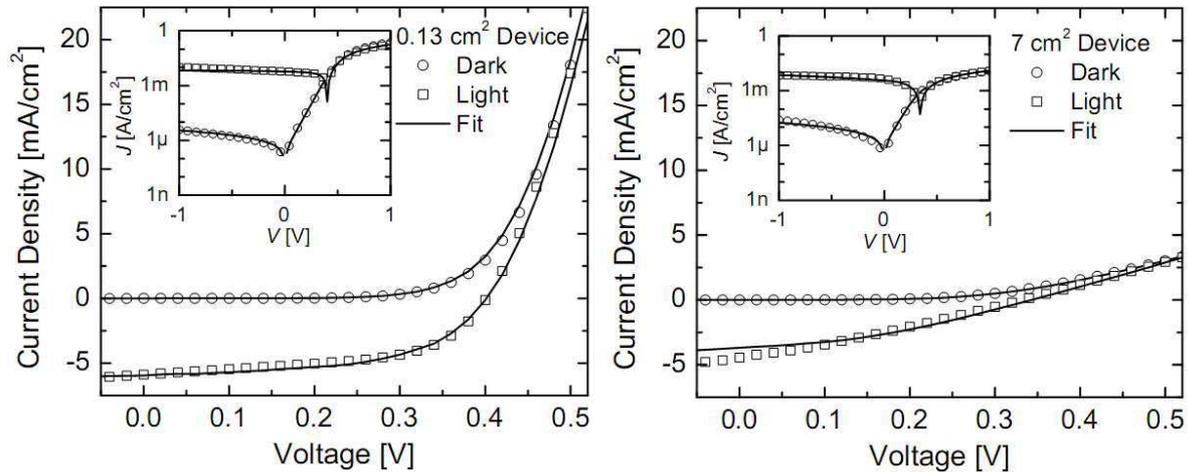


Figure 49 : Courbes I(V) d'une cellule de 0,13 cm² (gauche) et d'une cellule de 7 cm² (droite)¹⁴⁶

L'ajout de bus bar et d'une grille à la cellule de 7 cm² permet d'améliorer considérablement les performances de celle-ci, malgré une légère perte de surface active due à un effet de masquage de la grille et des bus bars (Tableau 1 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). C'est le facteur de forme qui s'en trouve le plus modifié puisque sa valeur augmente de près de 76%. L'ajout de telles barres semble donc indispensable pour le bon fonctionnement de cellules à grande surface.

A (cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	J_{max} (mA/cm ²)	V_{max} (mV)	FF	η (%)	R_{pA} (Ω cm ²)	R_{sA} (Ω cm ²)	P_R (μ W/cm ²)
0.13	6.0	401	4.4	300	0.54	1.23	361	2.8	54
7 (no grid)	4.5	338	2.5	180	0.29	0.41	157	52.1	32.5
7 (with grid)	4.9	342	3.6	230	0.51	0.77	429	5.6	73

Tableau 1 : Performances photovoltaïques d'une cellule de 0,13 cm² et de deux cellules de 7 cm², l'une avec et l'autre sans bus bars¹⁴⁶

Concernant les moyens de dépôt des cellules photovoltaïques, de nombreuses techniques ont fait l'objet de publications (comme nous avons pu le voir dans le chapitre II). Des rendements tels que 2,3% ont été atteints dans l'équipe de F. Krebs, sur des

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

surfaces de 4,8 cm². L'originalité de ce travail outre la grande surface du dispositif concerne le dépôt même des couches polymères¹⁴⁷.

II.3 Cellules réalisées par héliogravure à Sony Dax Tec

II.3.1 Le microgravure roll de Sony Dax Tec

Le microgravure roll est un procédé d'enduction dérivé de l'héliogravure. Au lieu d'avoir un rouleau de contrepression directement en regard du rouleau qui entraîne l'encre, deux rouleaux viennent appuyer le film de part et d'autre du rouleau encreur qui trempe dans un bac contenant la solution/dispersion à enduire (Figure 50).

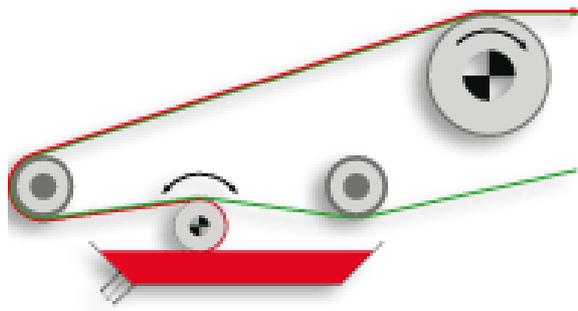


Figure 50 : Schéma de principe du procédé microgravure, dérivé du procédé héliogravure

De cette façon la contrainte mécanique appliquée au film est moindre, et le travail en mode « reverse » plus aisé. Le mode « reverse », où le rouleau encreur tourne dans le sens opposé à la direction de défilement du film, offre une homogénéité de dépôt plus importante que le mode direct. Le surplus créé à l'interface entre le rouleau et le film offre un lissage des éventuelles fluctuations de la vitesse de défilement du film ou de la vitesse de rotation du rouleau.

L'outil de dépôt disponible au laboratoire de Sony Dax Tec est un enducteur de laboratoire de modèle Tabletop Mini-Labo de marque Yasui (Figure 51). Il permet d'enduire des films d'une largeur de 12cm maximum, grâce à un microgravure roll. Le rouleau encreur trempe dans un bac d'une contenance de 20mL environ entièrement revêtu de Teflon. Ce bac est équipé d'un orifice permettant, le cas échéant, de l'approvisionner en continu.



Figure 51 : Photo du Tabletop Mini Labo de Yasui de Sony Dax Tec

II.3.2 L'ITO sur substrat flexible

II.3.2.1 Préparation des substrats

Le substrat utilisé pour les dépôts de couches polymère est un film en polyéthylèneterephtalate (PET) de 50 μ m d'épaisseur, enduit d'ITO déposé par pulvérisation cathodique. Ce film a pour origine la société Sheldhal situé au Canada.

- Gravure de l'ITO

Afin de réaliser les cellules et modules sans difficultés, l'ITO est dans un premier temps gravé. De cette façon, les contacts seront plus faciles à prendre.

L'ITO que l'on ne souhaite pas graver (celui destiné à jouer le rôle de collecteur de trou dans le dispositif) est masqué grâce à du scotch de bureau. De la poudre de zinc est ensuite déposée sur l'ITO laissé apparent et un chiffon imbibé d'acide chlorhydrique est passé dessus. L'acide et le zinc réagissent : on a gravé l'ITO, sauf à l'endroit où le scotch avait été déposé. Le substrat est ensuite rincé à l'eau distillée puis le scotch est retiré.

- Nettoyage de l'ITO

Afin d'éliminer les restes de colle amené par le scotch, de dégraisser l'ITO et d'enlever les poussières et impuretés qui peuvent se trouver à sa surface, on procède ensuite à un lavage méthodique. Sur un substrat en verre, celui-ci consiste en quatre bains successifs sous ultrasons d'eau distillée, d'acétone, d'éthanol et enfin

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

d'isopropanol. Chacun de ces bains possède une durée de 15mn. Le substrat est ensuite séché sous flux d'air comprimé.

Le substrat PET ne permet pas d'effectuer ces traitements aux ultrasons : au mieux, l'ITO est dégradé (moindre conductivité du fait de cassures dans la couche induites par les ondes de pression du bain à ultrason), au pire il se délamine du PET. Les différents rinçages sont donc effectués grâce à un flux de solvant passé sur le film PET grâce à des pissettes et, si des amalgames de colle et de zinc sont visibles, un chiffon imbibé d'acétone.

II.3.2.2 Mesure de la résistance carrée de l'ITO sur PET

L'ITO déposé sur PET semblant plus fragile que l'ITO déposé sur verre (délamination, cassure aisée de la couche) des mesures quatre pointes ont été effectuées afin de déterminer l'influence du rinçage sur les propriétés de celui-ci.

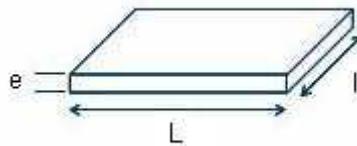


Figure 52 : Dimensions de l'échantillon dont on mesure la résistance carrée

Pour un échantillon de longueur l , de largeur L et d'épaisseur e (Figure 52), l'expression générale de la résistance est :

$$R = \rho \times \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{e \times l} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{e \times l}$$

Pour un carré, on a $L=l$, soit :

$$R_{carrée} = \frac{1}{\sigma \times e}$$

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

On peut mesurer cette résistance grâce à la méthode dite « des quatre pointes ». Elle consiste en quatre pointes alignées, équidistantes d'une distance s petite par rapport aux dimensions de l'échantillon, et posées sur la surface de la couche à étudier (Figure 53).

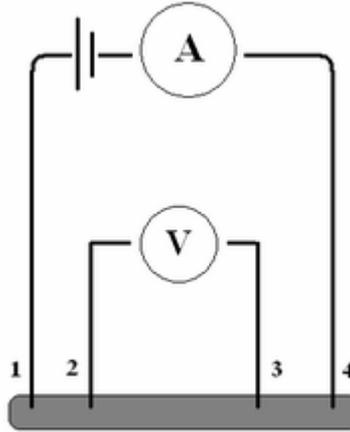


Figure 53 : Schéma de principe de la mesure quatre pointes

Un courant est appliqué entre les pointes 1 et 4 et la différence de potentiel est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport V/I est lié à la résistivité en fonction des dimensions et de la profondeur e de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon massif infini :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi \times s} \frac{I}{V}$$

Avec s la distance entre chacune des quatre pointes (0,1cm dans notre cas). Le cas des couches minces semi-conductrices organiques est un cas particulier puisque l'épaisseur est négligeable devant l'écartement des électrodes (on a $\frac{e}{s} < 0,25$, soit $e < 250\mu\text{m}$), on a alors ajout d'un facteur correctif G :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi \times s} \frac{I}{V} \times G \text{ avec } G = \frac{2s}{e} \ln 2$$

$$\sigma = \frac{1}{2\pi \times s} \frac{I}{V} \times \frac{2}{e} s \times \ln 2$$

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{\ln 2}{\pi \times e}$$

$$R_{carrée} = \frac{V \times \pi}{I \times \ln 2}$$

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

$$R_{carrée} = 4,53 \times \frac{V}{I}$$

Cette résistance carrée s'exprime en ohm, même si on préfère souvent l'exprimer en ohms/carré, ce qui permet de ne pas la confondre avec une résistance volumique. En effet la résistance carrée permet de mesurer la résistance qu'offre un film au passage du courant, soit quand les électrons suivent la surface du film. Il ne s'agit en aucun cas d'une résistance volumique, elle ne permet pas de prendre en compte la résistance au travers de la couche.

On voit donc qu'en mesurant le courant et la tension à la surface d'une surface comme celle de l'ITO, on peut déduire facilement la valeur de la résistance carrée. Pour mesurer ces deux grandeurs séparément, un dispositif quatre pointes est utilisé. On se propose ici d'étudier l'influence du scotchage/descotchage et des différents rinçages sur la valeur de résistance carrée du film PET/ITO.

Dans un premier temps la valeur initiale du film est mesurée. Une valeur de 50 ohms/carré est mesurée, ce qui est meilleur que la donnée technique fournit par le fabricant, annonçant une valeur de 60 ohms/carré. Malgré la mauvaise tenue mécanique de l'ITO, l'opération de masquage avec le scotch n'affecte pas cette valeur si on enlève le scotch avec prudence.

En revanche, les opérations de nettoyage ont une influence néfaste sur ces valeurs. En effet, si on effectue les lavages à l'eau distillée, l'acétone, l'éthanol et enfin l'isopropanol (sans ultrasons) comme dans le cas des lames de verre, la valeur de résistance carrée augmente à 170 ohms/carré. Si on utilise un papier doux pour enlever d'éventuelles traces d'oxyde de zinc et/ou de colle du scotch résiduelles, on obtient alors la valeur de 250 ohms/carré.

On a donc multiplié par 5 la résistance carrée du film d'ITO au cours du procédé de gravure et de nettoyage de l'ITO.

L'influence de la résistance carrée de l'ITO put être facilement vérifiée lors des mesures de courant sur les bandes de cellules photovoltaïques (Figure 55).

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

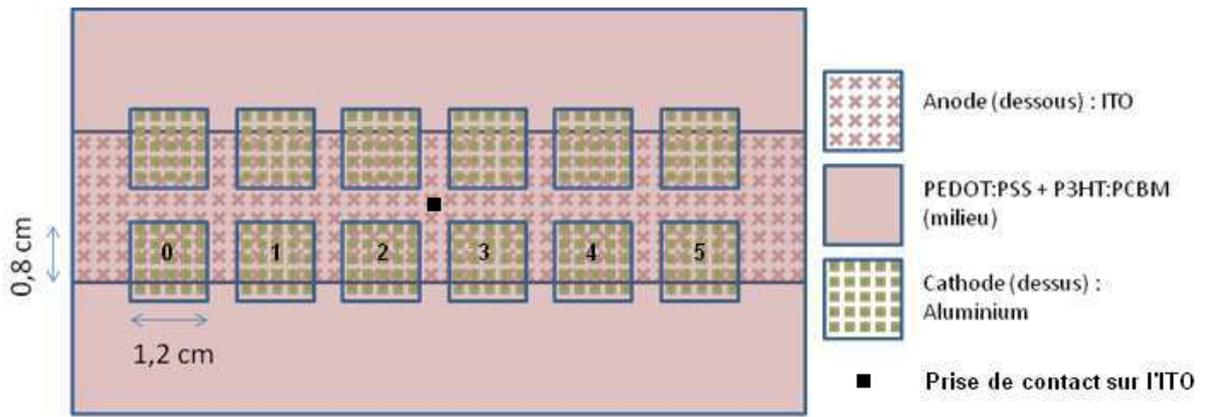


Figure 54 : Schéma détaillant la structure des cellules mesurées et de la prise de contact utilisée

Si, quelque soit la cellule concernée par la mesure, on réalise la mesure avec un seul point de contact pour l'ITO, ici situé entre la cellule 2 et la cellule 3 (comme marqué Figure 54), on peut relever le profil de courant de court-circuit présenté Figure 55 (la cellule 0 ne donnant pas d'effet photovoltaïque à cause d'un défaut dans la couche, elle n'est pas représentée ici).

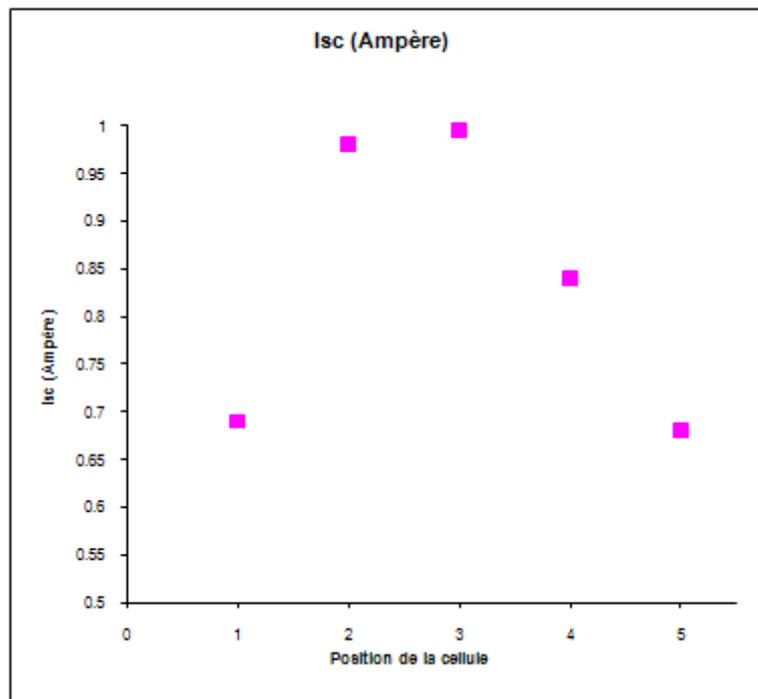


Figure 55 : Profil du courant de court-circuit sur un échantillon de 5 cellules déposées sur un même substrat

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

On peut voir une très forte variation du courant de court-circuit en fonction de la position de la cellule sur le substrat.

Or, en refaisant ces mesures en mettant le contact sur l'ITO en face de chaque cellule mesurée et non sur un point fixe, on s'aperçoit que les différences de courant de court-circuit d'une cellule à l'autre ne dépassent pas 5% (alors qu'elles sont ici de 50% !) et que la distribution ne suit aucune logique de placement apparente. Il s'agit donc uniquement de l'effet de la résistance de l'ITO. Le transport des charges hors de la cellule est rendu très difficile pour les cellules 1 et 5 car le point de collecte des charges sur l'ITO est éloigné. Pour les cellules 2 et 3 celui-ci est plus aisé, et le courant de court-circuit est donc, non pas meilleur, mais mieux mesuré, plus proche de celui réellement délivré par la cellule : l'ITO n'est pas assez conducteur pour assurer le transport des charges sur de grandes distances.

II.3.3 Dépôt des couches polymères par héliogravure

Les dépôts des couches polymères grâce au procédé microgravure ici utilisé ont tous été réalisés à l'air ambiant. Les performances des dispositifs peuvent donc avoir été altérées par la présence d'oxygène, d'eau et de poussière lors du dépôt de ces couches.

II.3.3.1 Dépôt de la couche de PEDOT:PSS

Une fois l'ITO gravé et nettoyé, les différentes couches polymères peuvent être déposées.

Néanmoins, pour la première d'entre elle, la couche de PEDOT:PSS, un traitement de surface est nécessaire. La mouillabilité de la dispersion du polymère (base aqueuse) n'est pas suffisante pour assurer un dépôt homogène sur l'ITO.

L'échantillon subit donc un traitement de 20mn au plasma UV-ozone. Celui-ci a plusieurs actions sur l'ITO :

- Il permet une abrasion partielle de l'ITO, ce qui va diminuer considérablement sa rugosité et donc les risques de court-circuits
- Il augmente le travail de sortie de l'ITO

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

- Il le fonctionnalise avec des liaisons pendantes hydroxydes, particulièrement hydrophiles, favorisant ainsi l'adhésion de la dispersion au substrat.
- Il détruit toute trace de contamination organique.

Grâce à ce traitement la tension de surface de l'ITO est considérablement modifiée et l'obtention de dépôts homogènes de PEDOT:PSS est généralement plus aisée. On a pu néanmoins souvent observer des défauts sur des couches de PEDOT:PSS réalisées juste après ce traitement de surface (Figure 56).

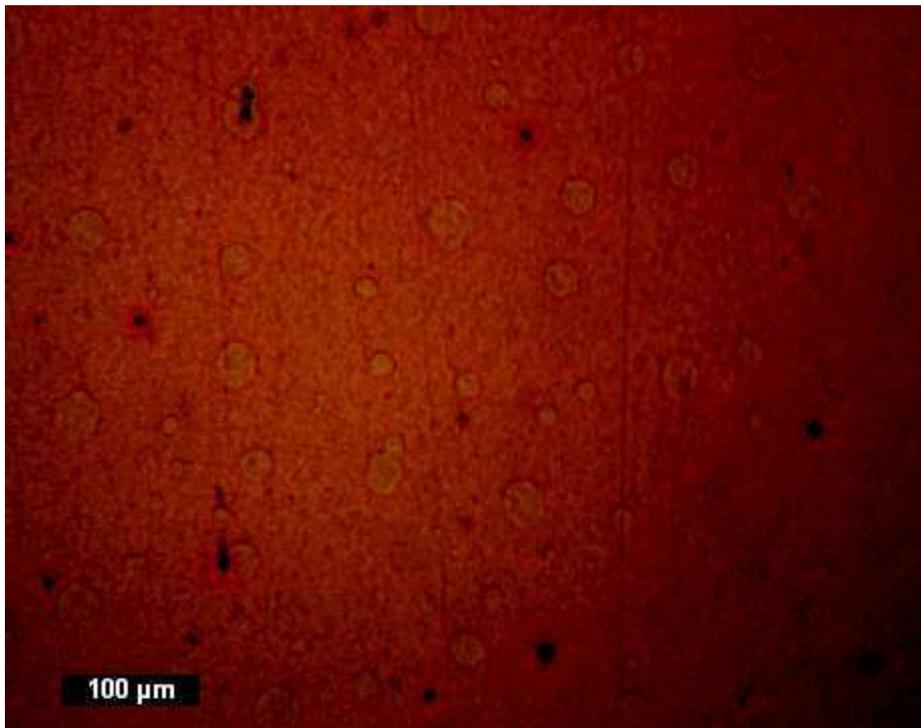


Figure 56 : Image de microscopie optique en lumière polarisée mettant en valeur les trous dans la couche de PEDOT:PSS déposée par microgravure roll

On peut voir sur ce cliché les deux défauts les plus couramment observés lors de la fabrication de dispositifs photovoltaïques organiques à Sony Dax Tec. Les tâches noires sont des poussières présentes dans l'atmosphère ambiante et qui viennent se coller sur le film avant (dans le pire des cas, car alors elle est incrustée dans la couche et peut faire office de court-circuit)) ou après le séchage (ce qui est moins grave mais nuit à la collecte de charge par la cathode d'Aluminium). On peut également remarquer des cercles plus clairs dans le dépôt : il s'agit de trous dans la couche de PEDOT:PSS, dû à un léger démouillage lors du dépôt.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

La solution au premier problème consiste à travailler en atmosphère blanche, exempte de poussière. A terme cela aurait été possible à Sony Dax Tec, le site étant déjà équipé de salles blanches de classe 1000. Pour le second problème, une formulation du PEDOT:PSS à base de solvants mouillant davantage l'ITO serait la solution idéale.

Le dépôt de PEDOT:PSS est donc effectué par gravure roll. Une solution commerciale de Baytron P est utilisée sans dilution ni ajout d'additifs. Les deux seuls paramètres à notre disposition afin de modifier l'épaisseur enduite sont la vitesse de défilement du film et la vitesse de rotation du rouleau. Ces valeurs ont été fixées respectivement à 0,5 m/mn et 8 tr/mn pour l'immense majorité des expériences menées lors de cette thèse. Ce sont en effet des valeurs donnant des dépôts visiblement fins mais homogènes. Aucune mesure d'épaisseur n'a malheureusement pu être effectuée compte tenu de l'extrême fragilité du substrat PET/ITO.

II.3.3.2 Séchage et recuit de la couche de PEDOT:PSS

Afin de sécher la couche de PEDOT:PSS fraîchement déposée sur le substrat PET/ITO, nous utilisons un pistolet sécheur. Celui-ci est posé sur le montage de façon à souffler de l'air dans le sens opposé au défilement du film, et souffle l'air suivant un angle de 30° par rapport au substrat, de façon à l'effleurer. L'air, lorsqu'il arrive sur le substrat sur lequel la couche humide est présente, se situe à 60°C environ.

Dans un processus classique de fabrication de cellules photovoltaïques organiques avec PEDOT:PSS, la couche de PEDOT:PSS est recuite après séchage afin de la densifier, de réduire sa rugosité et d'en évacuer l'eau, préjudiciable pour la stabilité des dispositifs. Ce n'est malheureusement pas possible dans le cas de notre substrat de PET de part sa sensibilité aux traitements thermiques. La couche de PEDOT:PSS est donc laissée telle quelle : le seul recuit subit est la période d'environ 10 secondes durant laquelle la couche de PEDOT:PSS se trouve exposée à l'air à 60°C soufflé par le pistolet sécheur. On peut néanmoins s'interroger sur l'influence que ce manquement aux protocoles classiques de fabrication entraîne sur les performances finales des cellules.

II.3.3.3 Dépôt du P3HT:PCBM, problèmes de séchage

Le ratio des deux molécules dans les solutions utilisées a toujours été 1:1.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Le dépôt de la couche de P3HT:PCBM offre des différences notables avec celui de la couche de PEDOT:PSS. En premier lieu, nous avons pu jouer sur un troisième facteur pour modifier l'épaisseur humide déposée par le rouleau, la concentration de la solution utilisée. Celle-ci étant en effet fabriquée au laboratoire à Sony Dax Tec à partir de matériaux solides, nous avons pu la plier aux nécessités du procédé. Il est vite apparu que les premières concentrations utilisées (5 ou 10 mg/mL de chacun des composés) étaient trop faibles pour obtenir une couche active suffisamment épaisse. Pour la grande majorité des dispositifs présentés dans ce travail celle-ci était donc de 20 mg/mL. Les vitesses de déroulement du film et de rotation du rouleau standards étaient respectivement 0,5 m/mn et 24 tr/mn. On remarque la valeur de rotation du rouleau bien plus importante que dans le cas du PEDOT:PSS, nécessaire pour obtenir une couche active suffisamment épaisse. Encore une fois, malheureusement, aucune mesure d'épaisseur ne vient permettre de juger des épaisseurs déposées.

De plus, contrairement au cas du PEDOT:PSS où le problème principal affectant la qualité du dépôt est le mouillage de la solution sur le substrat, le dépôt d'une couche humide de P3HT:PCBM homogène sur le PEDOT:PSS est très aisé avec le microgravure roll. Le facteur prédominant pour la qualité de la couche active est la vitesse de séchage. En effet, elle doit être aussi homogène que possible sur l'ensemble du substrat. On a pu constater dans le paragraphe II.2.3.3 que si, sur un même substrat, des temps de séchage différents devaient être observés, il en résulterait une organisation de la couche active différente suivant l'endroit considéré. Ce phénomène peut être facilement observé à l'œil nu (Figure 57).

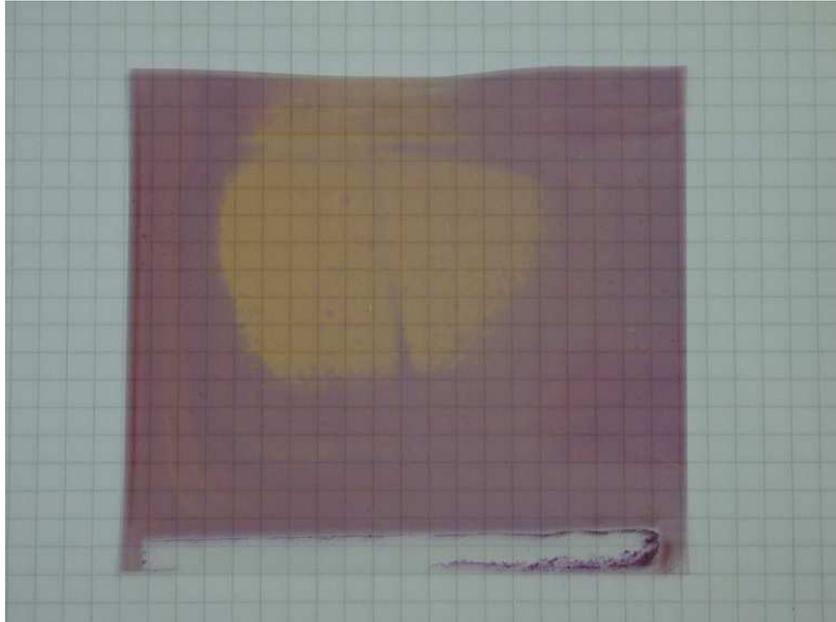


Figure 57 : Photographie d'un échantillon dont la vitesse de séchage de la couche active a été volontairement rendue inhomogène

secondes, séchant instantanément la couche. On a par la suite laissé le reste de la couche sécher à l'air libre pendant une heure avant de prendre la photo. Celle-ci nous révèle deux domaines distincts : le premier au centre, soit à l'endroit où le souffle d'air chaud a été appliqué, apparaît d'une couleur orangée, tandis que le second domaine, sur le pourtour, apparaît plus violacé. Ceci permet de confirmer les observations de Yang Yang¹²⁴ selon lesquelles une couche séchée vite reste à l'état amorphe et qu'une couche qui a eu plus de temps pour sécher aura eu plus de temps pour s'organiser, modifiant ainsi ses propriétés optiques en absorbant davantage vers les grandes longueurs d'onde (la couche nous paraît plus bleue).

Une étude des spectres UV-vis des deux domaines permet de confirmer ses hypothèses (Figure 58).

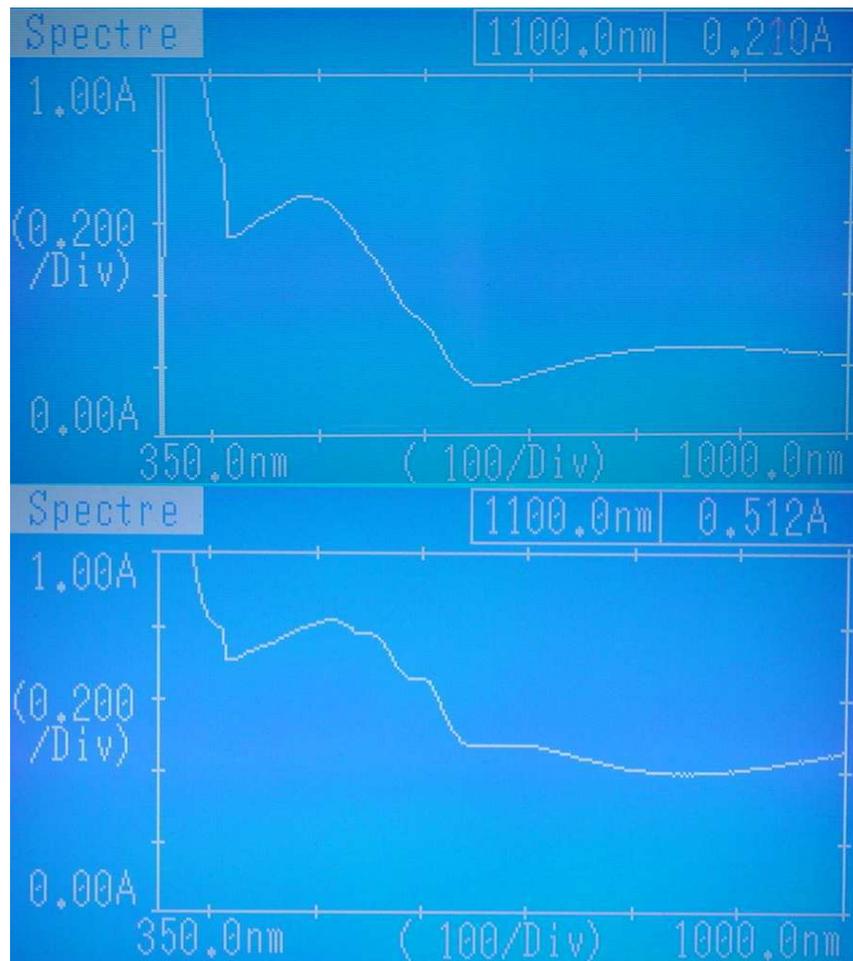


Figure 58 : Spectres d'absorption UV-visible d'une couche P3HT:PCBM déposée par héliogravure et séchée rapidement (haut) et lentement (bas)

Le spectre de la couche séchée rapidement grâce à un pistolet sécheur présente un maximum d'absorption à 483 nm. Un épaulement est observable aux alentours de 600 nm.

La couche séchée lentement présente un maximum d'absorption à 520 nm. De plus deux épaulements très francs sont visibles à 550 et 600 nm. Ce phénomène s'explique par la meilleure organisation de la couche rendue possible par un temps de séchage plus long¹³⁶.

D'autres défauts peuvent apparaître lors du dépôt. Une simple poussière présente sur le PEDOT:PSS peut par exemple entraîner un démouillage de la solution de P3HT:PCBM, entraînant la formation d'un trou dans la couche active, ce qui est source de court-circuit.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

De même, une poussière présente sur le rouleau encreur pouvait créer de longues trainées sur le dépôt, interrompant la continuité du film de P3HT:PCBM et interdisant ainsi la fabrication de dispositifs fonctionnels à cause des courts-circuits.

Le dépôt de P3HT:PCBM a donc été long à maîtriser et de nombreux essais ont dû être effectués avant de pouvoir fabriquer des cellules photovoltaïques avec de bonnes performances.

II.3.4 Cellules photovoltaïques souples

Dans cette partie seront présentés les dispositifs créés à Sony Dax Tec grâce à la technique de microgravure roll.

II.3.4.1 Cellules de 0.1cm²

Seul un essai a été mené avec des cellules de 0,1cm², afin de comparer les performances atteignables par le procédé microgravure roll aux performances obtenues dans la littérature et au laboratoire IMS à l'aide d'un spin coater et sur substrat verre. Les vitesses de déroulement du film et de rotation du rouleau standards étaient respectivement 0,5 m/mn et 24 tr/mn pour le P3HT:PCBM, avec une solution de ration 1:1 de concentration 20 mg/mL en chaque composé. Un schéma de la structure des cellules est présenté Figure 59.

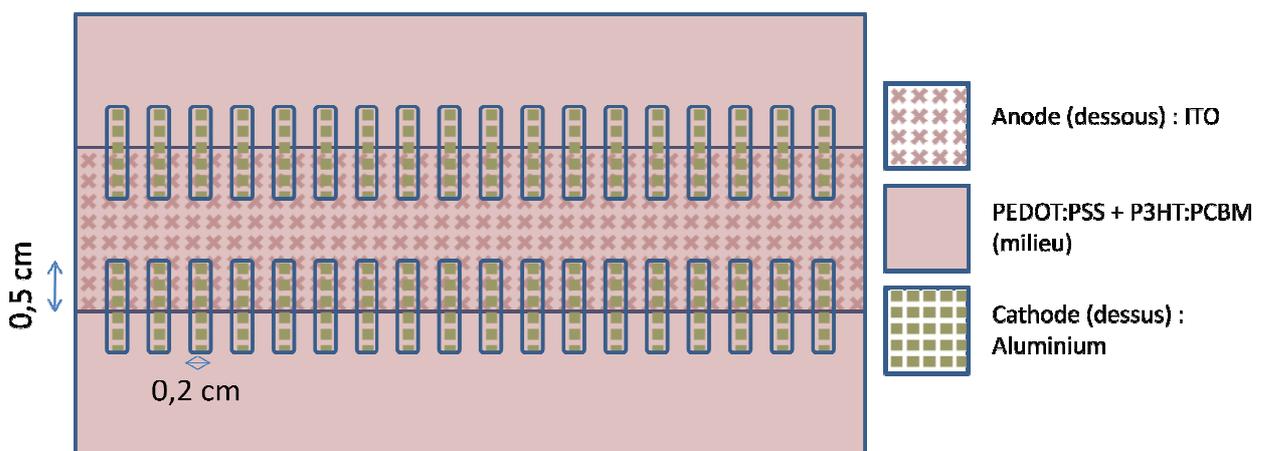


Figure 59: Schéma de la structure de cellules de 0,1 cm²

Une courbe I(V) d'un tel dispositif est présentée Figure 60, et ses grandeurs caractéristiques résumées dans le Tableau 2.

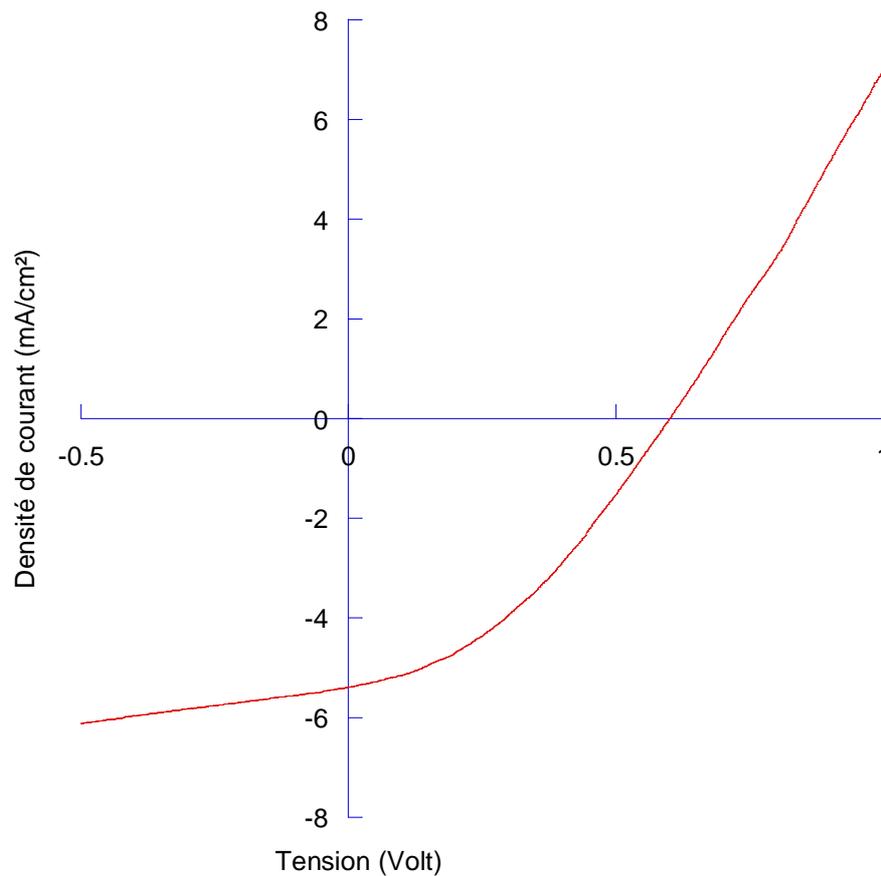


Figure 60 : Courbe I(V) d'une cellule de 0,1 cm² réalisée au microgravure roll

	0,1cm ²
Vco (Volt)	0,60
Jcc (mA/cm ²)	5,4
FF	0,35
Rendement (%)	1,01
Rs (ohm)	635
Rsh (ohm)	5000

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 0,1cm²

La densité de courant de court-circuit est de 5,4 mA/cm². La tension de circuit ouvert est de 0,6V ce qui correspond à la valeur obtenue pour des systèmes équivalents sur verre et par spin coating. Le facteur de forme est de 0,35.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

On observe que la résistance série est étonnamment élevée à 635 ohms. Ceci est probablement dû à la valeur élevée de la résistance carrée de l'ITO après lavage (200 ohms/carré). On peut supposer que si la résistance série n'avait pas été aussi élevée, d'encore meilleures performances photovoltaïques auraient été observées.

Le rendement obtenu est de 1% environ. On notera que, bien que ce rendement semble faible, ces cellules ont été réalisées à l'air libre (contrairement aux cellules présentées dans la littérature généralement réalisées en boîte à gant, soit sans eau, oxygène et poussières), sur un substrat PET/ITO présentant une très forte résistance carrée (plus de 50 initialement, mais plus de 200 après lavage/gravure de l'ITO) et qu'elles n'ont subi aucun recuit ni du PEDOT:PSS, ni de la couche active. Ces conditions sont valables pour l'ensemble des cellules présentées dans la suite de cette étude.

Des rendements similaires sont couramment obtenus pour des cellules à base de P3HT:PCBM sans recuit, sur verre et avec un ITO de résistance 10 ohms/carré. Ces résultats sont donc très encourageants. Afin d'améliorer les performances il faudrait pouvoir recuire la couche active, ce qui fera l'objet du troisième chapitre.

II.3.4.2 Cellules de 1 cm²

Afin d'étudier plus en profondeur l'influence de la surface sur les performances des cellules, un masque de 36 trous de 1,5 cm² (soit 1,2*1,2 cm²) chacun dans une plaque en acier inoxydable fut ensuite utilisé. Les cellules de 1 cm² présentent la structure de la Figure 61.

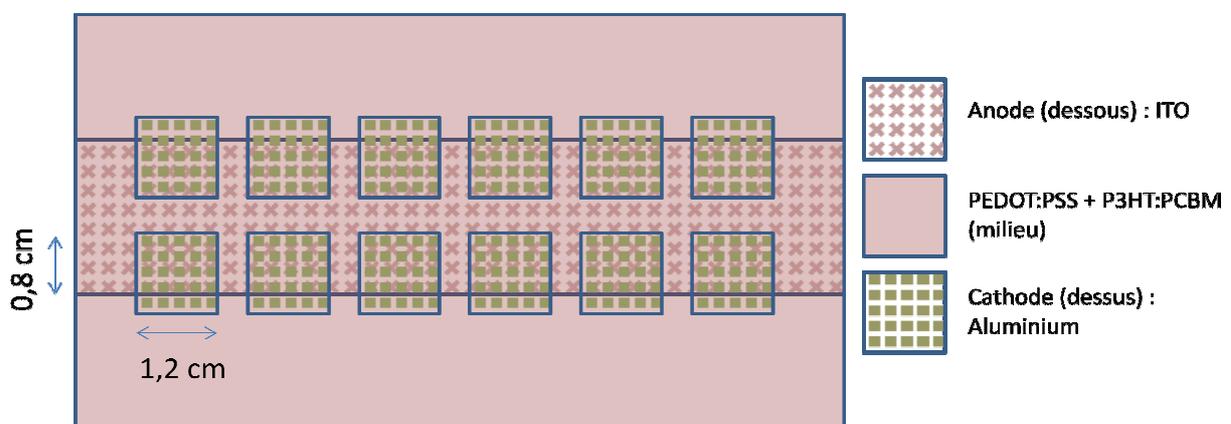


Figure 61 : Schéma de la structure de 12 cellules de 1 cm² sur un même substrat

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

L'avantage de ce motif est qu'il permet de réaliser des cellules seules mais aussi, plus tard, de réaliser des mises en série de cellules photovoltaïques.

Les premiers tests confirment tout de suite les observations recueillies dans la littérature. A paramètres de dépôt identiques, la densité de courant de court-circuit, en augmentant la surface active des cellules jusqu'à 1 cm^2 , est divisée par plus de 3 et chute à $1,44 \text{ mA/cm}^2$ (Figure 62, Tableau 3). On observe une légère détérioration du facteur de forme (0,30) et une tension de circuit ouvert de seulement 0,43V. Le rendement de conversion chute logiquement à 0,23%. On notera que ce résultat est obtenu alors que le traitement plasma UV-ozone n'était pas encore disponible sur le site de Sony Dax Tec, ce qui avait pour conséquence une médiocre qualité du dépôt de PEDOT:PSS.

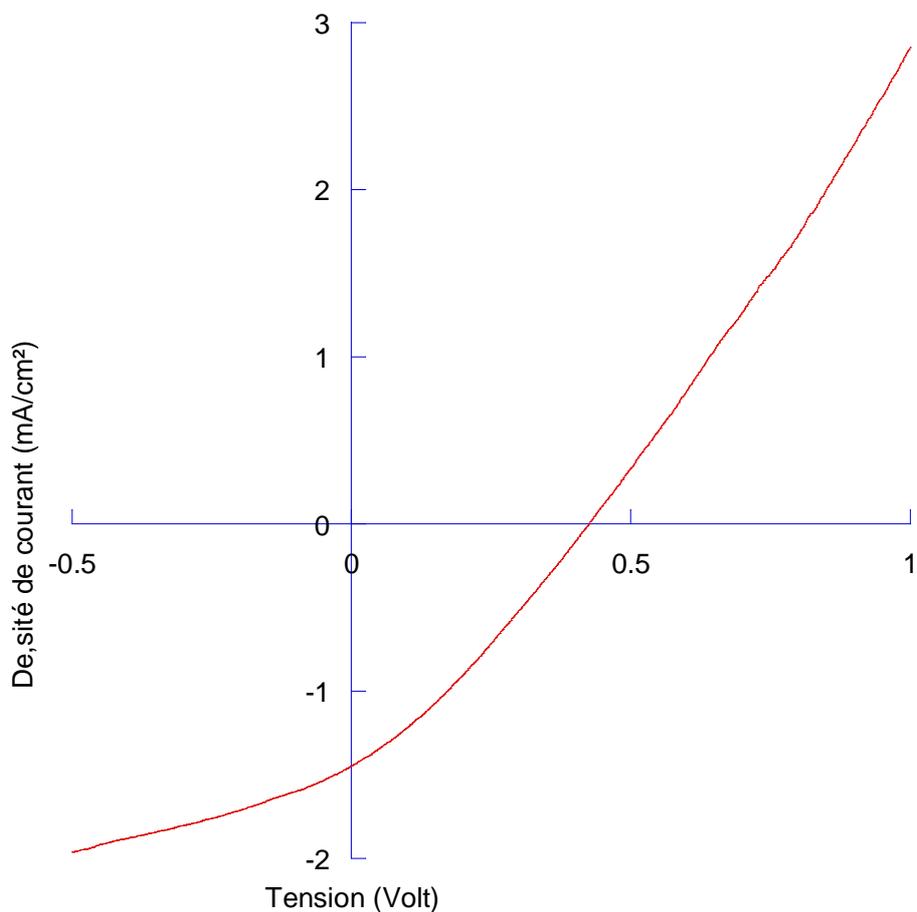


Figure 62: Courbe I(V) de la première cellule de 1 cm^2 réalisée au microgravure roll

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

	1cm ²
V _{co} (Volt)	0,43
J _{cc} (mA/cm ²)	1,44
FF	0,30
Rendement (%)	0,23
R _s (ohm)	230
R _{sh} (ohm)	550

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la première cellule de 1cm²

L'achat d'un traitement plasma UV-ozone sur le site même de Sony Dax Tec permet d'obtenir des performances plus reproductibles en permettant un dépôt de la couche de PEDOT:PSS juste après le traitement et donc un meilleur mouillage du substrat. Une optimisation de l'épaisseur de la couche active au travers de la concentration de l'encre (rendue possible par l'achat d'un nouveau bac possédant un très faible volume mort) mènera à une valeur de rendement de conversion de 0,41%, avec une densité de courant de court-circuit de 2,2 mA/cm² et une tension de circuit ouvert de 0,6V (Figure 63, Tableau 4).

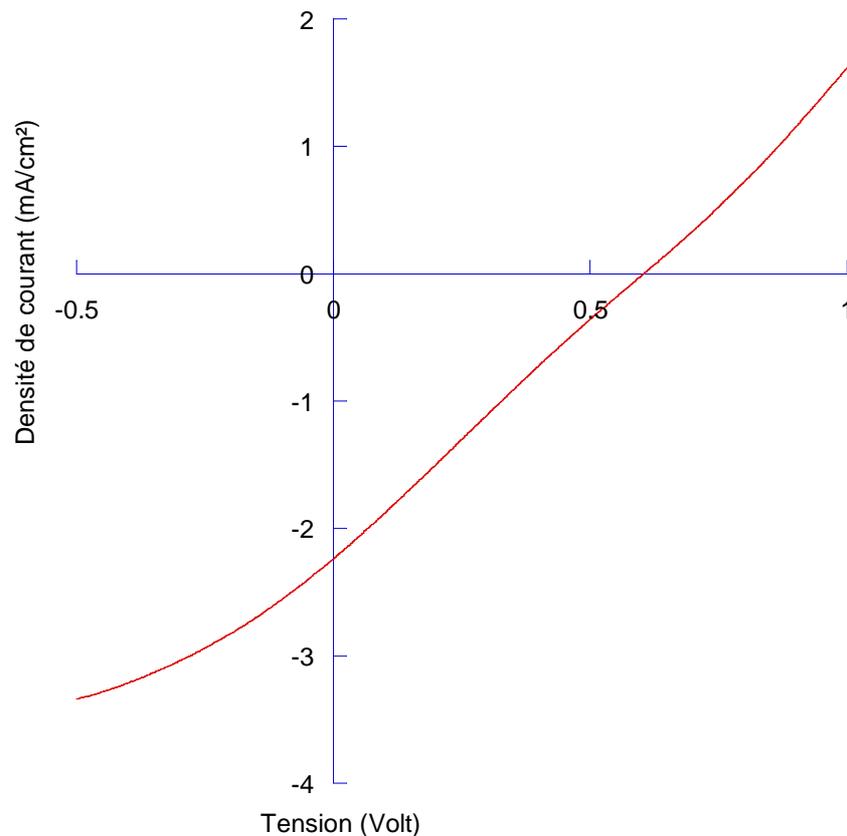


Figure 63 : Courbe I(V) de la meilleure cellule de 1 cm² réalisé au microgravure roll

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

	1cm ²
V _{co} (Volt)	0,60
J _{cc} (mA/cm ²)	2,20
FF	0,25
Rendement (%)	0,41
R _s (ohm)	300
R _{sh} (ohm)	N/A

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la meilleure cellule de 1cm²

Donc même après optimisation on observe, en passant de 0,1 cm² à 1 cm², une diminution du rendement de conversion de 1% à 0,4%. Celle-ci est principalement due à une diminution de la densité de courant de court-circuit qui résulte de la collection de charges par l'ITO moins efficace lorsque la surface augmente.

II.3.4.3 Cellules de 8,5 et 50 cm²

Des dispositifs ont par la suite été créés avec un dessin des électrodes de 10 cm², donnant une surface active de cellule de 8,5 cm² (Figure 64), ce qui représentait un projet très ambitieux.

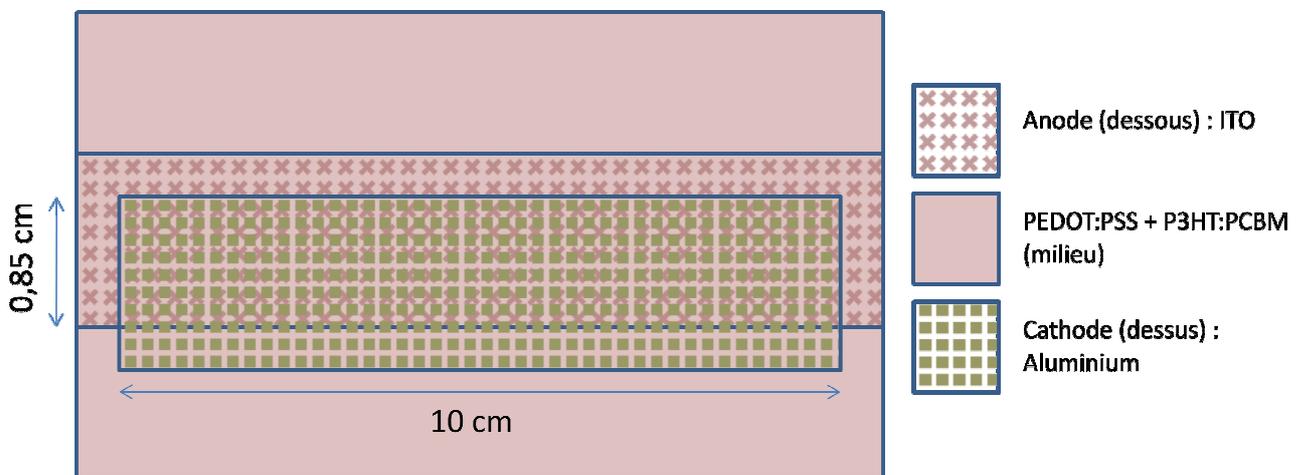


Figure 64 : Schéma de la structure d'une cellule de 8,5 cm²

L'inconvénient majeur d'une telle structure est apparu dès les premiers essais. La taille du dispositif a pendant très longtemps mené à une absence d'effet photovoltaïque. En effet, les paramètres de dépôt et la machine n'étant pas encore parfaitement maîtrisés, obtenir un dépôt uniforme s'est révélé très difficile. La présence de gros défauts dans la couche menait à des dispositifs systématiquement court-circuités. La principale cause de

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

ces courts-circuits était l'épaisseur trop fine de couche active (très translucide) et la présence quasi-systématique de trous dans la couche de PEDOT:PSS.

Les paramètres influant considérablement sur l'épaisseur déposée sont la concentration de la solution, la vitesse de défilement du film et enfin la vitesse de rotation du rouleau microgravure. Pour obtenir un dépôt sec très épais, il faut avoir une concentration élevée de la solution. Une faible vitesse de défilement du film et une grande vitesse de rotation du rouleau permettent quant à elles de déposer une grande épaisseur humide, ce qui influe donc sur l'épaisseur sèche finale.

Le bac contenant la solution était alors très volumineux (50 mL) et ne permettait pas d'utiliser de grandes concentrations en P3HT:PCBM sans engendrer des coûts en matière première extrêmement élevés. La concentration fut donc fixée à 5 mg/mL. En réalité les premiers essais montrèrent qu'une telle concentration ne permettrait pas d'atteindre une épaisseur de P3HT:PCBM satisfaisante (le dépôt sec était très translucide). Même une vitesse de défilement lente (0,5 m/s) et une grande vitesse de rotation (24 tr/mn) ne permirent d'obtenir que des couches très peu absorbantes, pour ainsi dire transparentes.

Les premiers dispositifs fonctionnels présentaient des rendements de conversion avoisinant les 10^{-5} % et seule la chance permit de les produire (Figure 65).

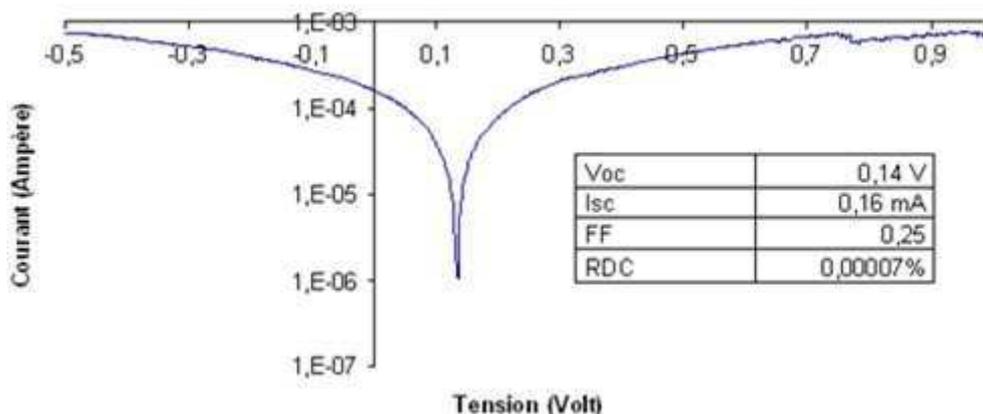


Figure 65 : Courbe I(V) (échelle logarithmique) de la première cellule photovoltaïque fonctionnelle de 8,5 cm² produite par microgravure roll à Sony Dax Tec

L'un des facteurs très aggravants de la piètre qualité de ces cellules était l'indisponibilité du traitement plasma UV-ozone sur le site de Sony Dax Tec lors des premiers tests, conduisant à une couche de PEDOT:PSS de mauvaise qualité.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Un autre facteur ne facilitant pas l'obtention de bonnes performances était la gravure de l'ITO. Celle-ci consistait alors à tremper les zones à graver dans de l'eau régale (un tiers d'acide nitrique, un tiers d'acide sulfurique, un tiers de peroxyde d'hydrogène) chauffée à 50°C, ce qui permet de dissoudre l'ITO. On masquait donc la partie à conserver avec du scotch, et on plongeait la partie à graver dans l'eau régale.

Outre le danger inhérent à un tel procédé, il avait pour inconvénient, de par le chauffage indispensable à une action efficace, de décoller la colle du scotch et donc d'attaquer partiellement voire de graver la partie d'ITO sensée être protégée.

Un autre procédé fut donc adopté : dans le reste du travail, l'ITO fut gravé avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique. Ce procédé de gravure est à la fois plus rapide et moins dangereux que le précédent, puisque celui-ci se déroulant à froid, on évite la libération de vapeurs d'acide, et la colle du scotch n'a pas tendance comme dans le cas de l'eau régale à chaud à se désolidariser du substrat. Grâce à ce nouveau procédé, la qualité de la gravure de l'ITO fut nettement améliorée (bords très nets et plus de gravure non désirée sous le scotch).

Suite à l'amélioration de la technique de gravure de l'ITO puis de l'amélioration de l'homogénéité des couches polymères, les rendements ont augmenté pour atteindre 0.06%. Une caractéristique $I(V)$ de ce type de dispositif est représentée en Figure 66.

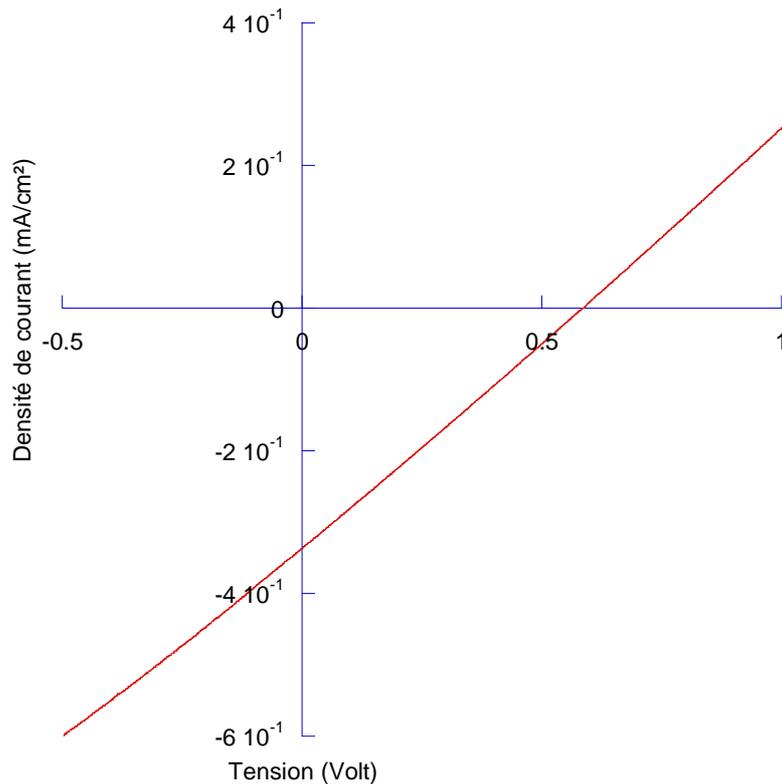


Figure 66 : Courbe I(V) de la meilleure cellule de 8,5cm² réalisée au microgravure roll

	8,5cm ²
V _{co} (Volt)	0,59
J _{cc} (mA/cm ²)	0,34
FF	0,25
Rendement (%)	0,06
R _s (ohm)	200
R _{sh} (ohm)	N/A

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) de la meilleure cellule de 8,5cm²

On observe ici l'excellente tension de circuit ouvert, portée à une valeur de 0,59 V (Tableau 5, Figure 66), parfaitement comparable aux tensions habituellement rapportées dans la littérature pour le système P3HT:PCBM. Le facteur de forme est très faible avec une valeur de 0,25 et la densité de courant de court-circuit de seulement 0,34 mA/cm².

On a pu voir dans le paragraphe II.2.4 que les surfaces plus petites possèdent généralement des densités de courant plus importantes, et par conséquent des rendements de conversion plus élevés¹⁴⁴.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Afin de corréliser le comportement de nos cellules avec celui des cellules présentées dans les études citées précédemment, une cellule de 50 cm^2 (soit $5 \times 10 \text{ cm}^2$) fut produite. La courbe I(V) de celle-ci est représentée Figure 67.

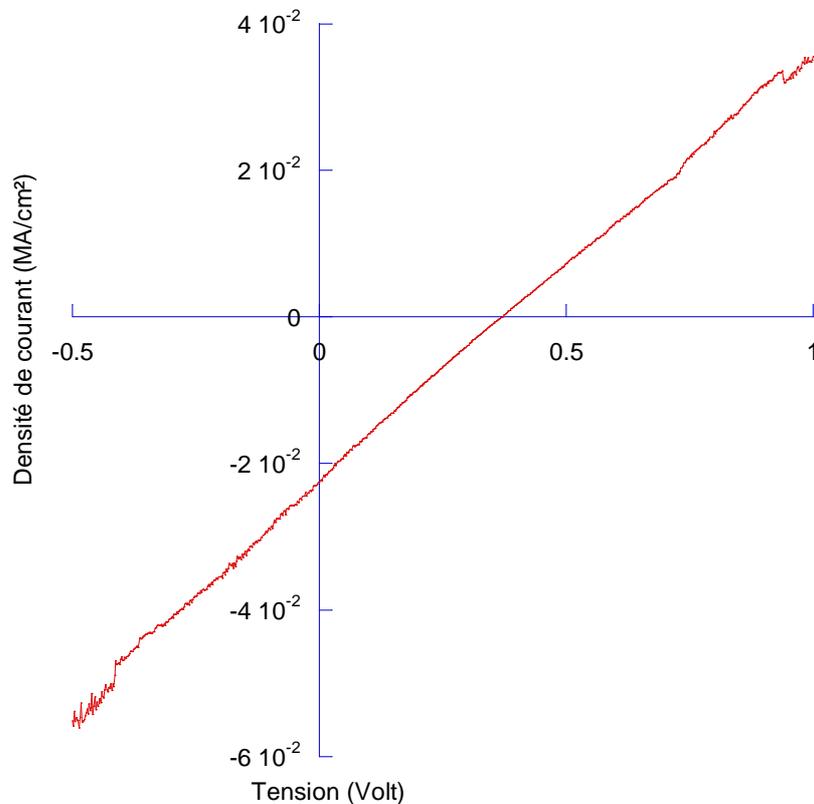


Figure 67 : Courbe I(V) d'une cellule de 50 cm^2 réalisée au microgravure roll

	50 cm^2
Vco (Volt)	0,37
Icc (mA/cm^2)	0,022
FF	0,25
Rendement (%)	0,014
Rs (ohm)	320
Rsh (ohm)	N/A

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 50 cm^2

Outre la tension de court-circuit inférieure à celle observée précédemment (0,37V) sur des cellules moins grandes, on peut observer une forte chute de la densité de courant traversant l'échantillon (la densité de courant de court-circuit chute à $0,022 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Ces observations sont en accord avec la littérature : la baisse de densité de courant peut être attribuée au trajet plus long que les trous ont à parcourir à la surface de l'anode en

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

ITO, particulièrement résistive. Le facteur de forme, médiocre, reste inchangé avec une valeur de 0,25. Le rendement chute logiquement de part la très grande surface de l'échantillon à 0,014%.

II.3.4.4 Tableau récapitulatif des performances des cellules créées par héliogravure

Les résultats accumulés sur les cellules photovoltaïques organiques seules créées par microgravure roll sont représentés dans le Tableau 7.

	V _{co} (Volt)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Rendement (%)
50 cm ²	0,36	0,022	0,25	0,014
8,5 cm ²	0,59	0,287	0,25	0,06
1 cm ²	0,60	2,2	0,25	0,41
0,1 cm ²	0,60	5,4	0,35	1,01

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques des cellules créées par microgravure

Comme on peut le voir, le rendement de conversion augmente considérablement avec la diminution de la taille de la cathode. Il faut cependant rester prudent avec de tels résultats. Si la tendance est très certainement la bonne, il faut savoir que l'ensemble des cellules testées dans ce travail l'ont été sans masquer la lumière incidente pour éviter que le matériau alentour contribue au courant même s'il ne se situe pas sous la cathode. En effet, une étude de résolution spatiale¹⁴⁸ du courant montre que plusieurs centaines de micromètres de matériau peuvent contribuer au courant au-delà de la surface couverte par la cathode.

Pour illustrer ces propos, on peut voir sur la Figure 68 que le courant relevé dans le cas d'une lumière passée au travers d'un masque épousant la forme de la cathode (triangles) est bien moins élevé que dans le cas d'une lumière non-sélective (ronds)¹⁴⁸.

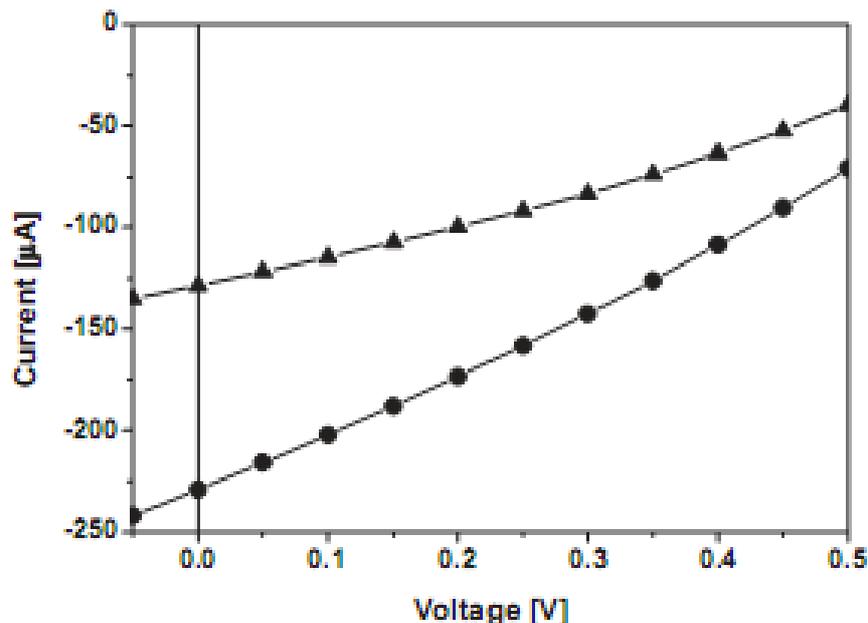


Figure 68 : Courbes I(V) d'une cellule illuminée sous masque (triangle) et d'une cellule illuminée sans masque (rond) ¹⁴⁸

II.4 Modules créés par héliogravure à Sony Dax Tec

II.4.1 Notion de module, rapport fonction/design

L'une des applications principales pressentie pour être un atout majeur de la technologie photovoltaïque organique concerne la portabilité des moyens de chargement des appareils électriques nomades (téléphones et ordinateurs portables par exemple).

Hors ces appareils contiennent tous des batteries, qui ne fonctionnent en charge que dans des conditions de tension et de courant bien précises. Dans le cas d'un téléphone portable, la charge d'une batterie nécessite environ 5V. Or les cellules photovoltaïques organiques, de par la largeur de la bande interdite des matériaux qui les constituent, ne peuvent aujourd'hui délivrer une tension de plus de 2V. Il convient donc de relier électriquement entre elles ces cellules, en série et/ou en parallèle afin d'obtenir des conditions favorables à la charge de la batterie. L'ensemble de ces cellules électriquement reliées est appelé module photovoltaïque.

Dans le cas ici étudié du système P3HT:PCBM, la tension de circuit ouvert est d'environ 0,6 volts. Néanmoins, c'est la tension délivrée au point de fonctionnement qu'il convient

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

de considérer lors du design du module, non la tension de circuit ouvert. Ce point de fonctionnement est un point de la courbe $I(V)$ qui se trouve dans le quatrième quadrant, lorsque la cellule photovoltaïque fournit de l'énergie. Il correspond à une résistance à la charge de la batterie. Plus cette résistance est élevée, plus la tension nécessaire pour charger la batterie sera élevée, plus le point de fonctionnement se rapprochera du point situé à circuit ouvert. A l'inverse, une résistance de chargement faible entraînera un glissement du point de fonctionnement vers le point de court-circuit.

De nombreux types de batteries sont aujourd'hui sur le marché, et toutes ne demandent pas le même type de charge (rapidité de la charge aux différents stades de décharge, tolérance plus ou moins grande de la surcharge, domaine de tension supporté etc.). Néanmoins, un montage électrique adéquat (diodes anti-retour, batterie intermédiaire etc.) permet généralement de surmonter ces difficultés, aussi prendrons nous le cas fictif d'une batterie nécessitant une tension supérieure à 1,5V pour se charger.

Le système P3HT:PCBM délivre, à circuit-ouvert, une tension de 0,6V. Les facteurs de forme des cellules réalisées grâce à la technique roll-to-roll ne permettent cependant pas d'espérer des tensions de fonctionnement, à puissance maximale, de plus de 0,3 volts.

Nous prendrons donc comme hypothèse une tension désirée de 1,5V minimum, et une résistance de chargement telle que la charge s'effectue au point de puissance maximal, où $V = 0,3V$. Cela nous mène à un module nécessitant un minimum de 5 cellules en série. Afin d'assurer cette tension même dans le cas d'une résistance de chargement plus importante que l'hypothèse, nous avons choisi de fabriquer des modules comportant 6 cellules connectées en série.

II.4.2 Modules 2 cellules

Nous avons choisi de connecter six cellules de $1,2 \times 0,8 \text{ cm}^2$ en série. Pour ce faire, il faut relier la cathode d'une cellule C1 avec l'anode d'une cellule C2, puis la cathode de la cellule C2 avec l'anode de la cellule C3 etc. Les contacts seront pris sur l'anode de la cellule C1 et la cathode de la cellule C6.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Afin de vérifier dans un premier temps la validité de l'addition des tensions lors d'une telle mise en série, et de faciliter le procédé, un premier test est effectué avec une seule mise en série.

Le processus de fabrication diffère de celui de cellules seules. La gravure de l'ITO et le masque pour l'évaporation de l'Aluminium doivent être complémentaires. Le procédé est résumé dans la Figure 69.

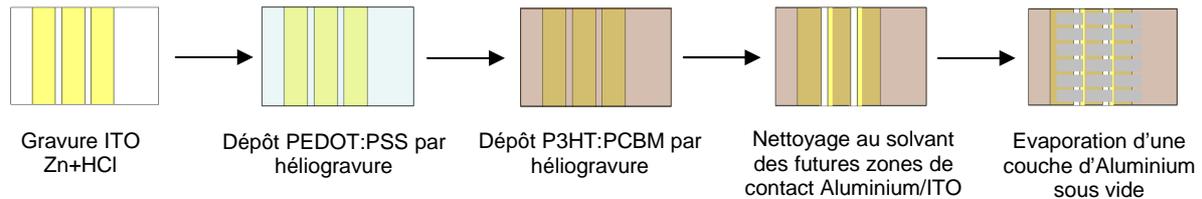


Figure 69 : Résumé du procédé de fabrication des cellules photovoltaïques organiques mises en série

Une fois les couches polymères déposées, le futur contact anode/cathode est nettoyé au toluène. Ce nettoyage assure un bon contact entre l'ITO et l'Aluminium et donc un passage des porteurs de charges facilité. La cathode en Aluminium est ensuite déposée.

Ces premiers essais se montrent concluants et les courbes I(V) d'une cellule simple et d'un module de deux cellules sont présentées Figure 70.

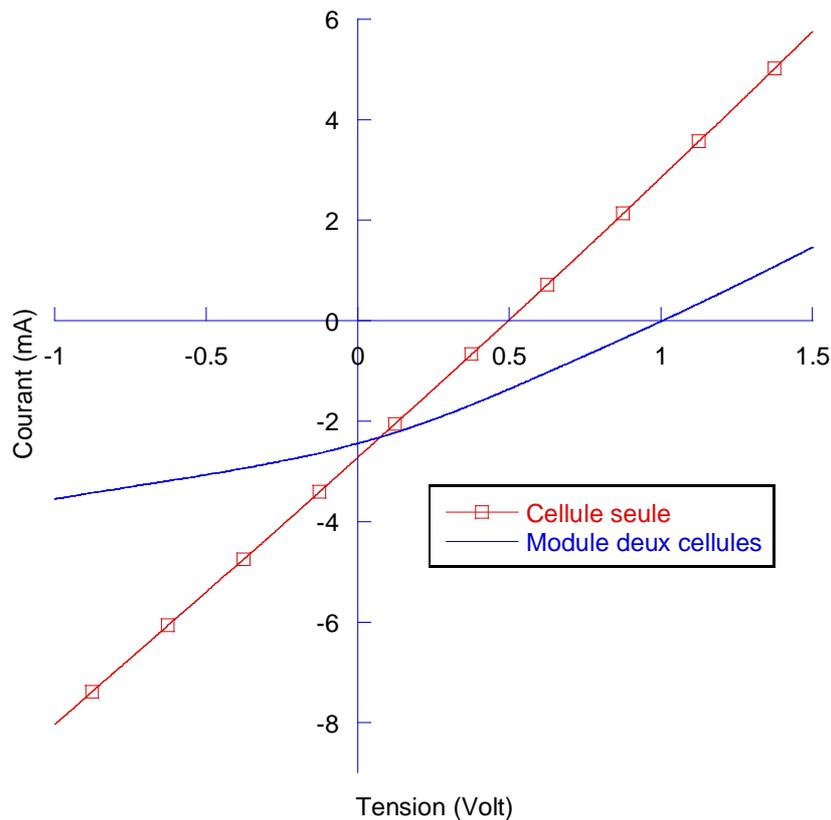


Figure 70 : Courbe I(V) d'une cellule seule et d'un module de deux cellules

	Seule	Module 2 cellules
V _{co} (Volt)	0,50	1,00
I _{cc} (mA)	2,72	2,44
FF	0,25	0,28
Rendement (%)	0,34	0,23
R _s (ohm)	180	390
R _{sh} (ohm)	N/A	700

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 1cm² seule et d'un module de deux cellules de 1 cm²

Il n'est plus ici pertinent de parler en densité de courant. En effet, le courant délivré par le module est le plus faible des courants délivré par les cellules unitaires puisqu'il y a mise en série. On rapportera donc ici la valeur de courant délivré par le module. Pour connaître la valeur de densité de courant de la plus mauvaise cellule unitaire, le lecteur pourra diviser la valeur du courant de court-circuit du module par la surface de la cellule unitaire, $0,8 \times 1,2 \text{ cm}^2$, soit approximativement 1 cm^2 ($0,96 \text{ cm}^2$).

On observe bien une parfaite additivité des tensions : une cellule seule fournit 0,5 V et deux cellules mises en série 1 V.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Une cellule seule fournit 2,72 mA en court-circuit alors qu'un module de deux cellules ne fournit que 2,44 mA. On voit ici l'illustration de la limitation du courant du module à celui de la cellule la plus faible, dans le cas d'une mise en série.

En divisant la puissance maximale délivrée par le module par la puissance maximale délivrée par une cellule seule, on tombe sur 1,997. La mise en série est donc parfaitement réussie puisque la puissance délivrée par les deux cellules est conservée. On se rend compte que la taille des connexions entre cellules doit être minimisée afin de limiter leur impact sur le rendement module, puisque malgré le doublement de la puissance délivrée par le module par rapport à une cellule seule, de part l'augmentation considérable de la surface du dispositif, le rendement de conversion chute de 0,34% pour une cellule seule à seulement 0,23% pour le module.

On peut distinguer le rendement conversion cellule du rendement conversion module, car le rendement de conversion module comprend dans son calcul la surface occupée par les interconnexions entre cellules. Deux cellules de 1 cm² mises en série produisent un module de 2,9 cm², de part la connexion nécessaire entre les deux cellules. On peut donc expliquer la perte de rendement de conversion entre la cellule seule et le module par l'apparition d'une zone de 0,5 cm² ne participant pas à la génération de courant (soit une perte de près de 20% de la surface !) mais comptabilisée dans le calcul d'aire. On passe donc à 0,28% de rendement en ne prenant en compte que l'aire produisant de l'électricité dans le module.

La mise en série des deux cellules provoque aussi un changement drastique dans les résistances série et parallèle du dispositif (Tableau 8).

Seule, la cellule présente une résistance série de 180 ohms, la résistance parallèle n'étant malheureusement pas atteignable par la méthode graphique. Le module quant à lui présente une résistance parallèle mesurable (car il y a une cassure de pente dans la courbe I(V), ce qui montre que l'on n'est pas en comportement ohmique) à 700 ohms et une résistance série très élevée de 390 ohms. L'évolution de cette dernière est tout à fait normale puisque la mise en série de deux résistances entraîne l'addition de celles-ci, ce qui mènerait théoriquement à une valeur de 360 ohms.

Ces résultats seront par la suite encore améliorés en nettoyant mieux le contact ITO/Aluminium. Après le nettoyage au toluène, un nettoyage au THF (tetrahydrofurane)

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

est effectué, permettant une meilleure élimination du PEDOT:PSS. Ce nouveau nettoyage porte les performances plus loin encore, avec des rendements de conversion module de 0,43% (Figure 71 et Tableau 9). La tension de circuit ouvert reste quasiment constante à 0,96V, le facteur de forme est amélioré avec une valeur de 34%. Le courant de court-circuit est augmenté à 4 mA.

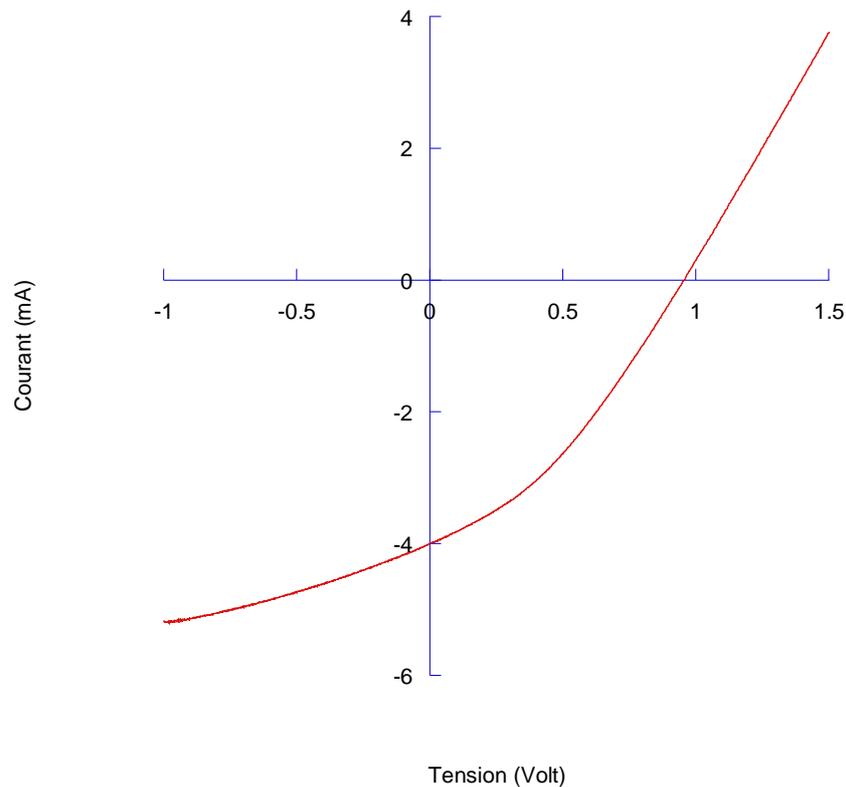


Figure 71 : Courbe I(V) du meilleur module de deux cellules réalisée à Sony Dax Tec

	Module deux cellules optimisées
V _{co} (Volt)	0,96
I _{cc} (mA)	4
FF	0,34
Rendement (%)	0,43
R _s (ohm)	175
R _{sh} (ohm)	550

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) du meilleur module de deux cellules de 1cm²

La résistance série présente une valeur de 175 ohms. L'amélioration du contact entre les deux cellules est certainement responsable d'une partie de l'amélioration observée par rapport au module présenté précédemment, mais la valeur est trop basse pour qu'il ne s'agisse que de cela : les cellules unitaires doivent également posséder des résistances

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

séries plus faibles qu'auparavant. La résistance parallèle quant à elle est peu élevée (seulement 550 ohms).

II.4.3 Modules 6 cellules

Afin de pousser l'expérience plus loin, des modules de 6 cellules connectées entre elles en série furent produites. Ici l'exercice est plus périlleux puisque pas moins de 5 connexions doivent être réalisées sans dommage pour les cellules concernées. De nombreux tests furent donc nécessaires afin de réaliser un prototype aux propriétés photovoltaïques intéressantes. Le module possède une aire totale de 8,5 cm². Le meilleur module produit est présenté Figure 72.

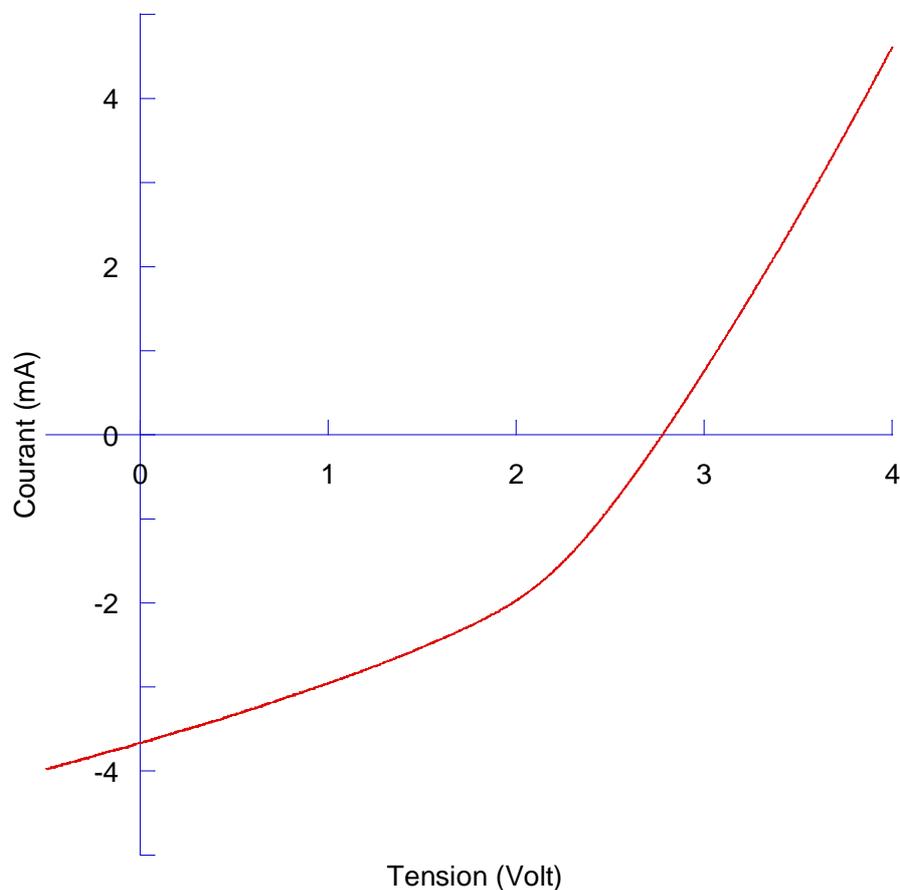


Figure 72 : Courbe I(V) du meilleur module de six cellules produit à Sony Dax Tec

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

	Module six cellules
V _{co} (Volt)	2,78
I _{cc} (mA)	3,67
FF	0,39
Rendement (%)	0,41
R _s (ohm)	310
R _{sh} (ohm)	1500

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) du meilleur module de six cellules de 1cm²

La tension de circuit ouvert est de 2,78 V (Tableau 10) alors que théoriquement le maximum se situe à 3 V. La mise en série n'est donc pas parfaite, mais la valeur obtenue est tout de même tout à fait correcte. La perte observée est attribuable aux nombreuses connexions en série, chacune pouvant entraîner des pertes de potentiel en cas de mauvais contact entre ITO et Aluminium. Le facteur de forme en revanche est le meilleur obtenu sur des cellules déposées avec le microgravure roll à ce jour : il atteint la valeur de 39%. La densité de courant de court-circuit est de 3,67mA, et le rendement de conversion module atteint 0.41%. Si le rendement de conversion est calculé sur une cellule isolée de ce module, il atteint la valeur de 0.67%, ce qui en fait le record absolu pour les cellules photovoltaïques organiques souples produites par le procédé microgravure roll à Sony Dax Tec.

Nous avons donc réussi à fabriquer un module photovoltaïque souple de six cellules en série avec une méthode de production industrielle. Afin d'améliorer encore les performances des modules il faudra travailler sur l'obtention d'une anode plus conductrice. Le recuit de la couche active devra par ailleurs être maîtrisé, à moins d'utiliser des mélanges de solvant ou l'ajout d'additifs afin d'optimiser la morphologie de la couche active.

II.5 Cellules créées par Doctor Blade à l'IMS

Afin d'étudier l'influence du mode de dépôt sur les performances de cellules photovoltaïques organiques souples grandes surfaces, nous avons par la suite créé des dispositifs grâce à la technique du Doctor Blade.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

II.5.1 Difficultés inhérente à la technologie Doctor Blade

Ce mode de dépôt est très sensible à la nature de la solution ou dispersion à déposer. En effet, sa viscosité va influencer sur la taille du ménisque formé entre le substrat et l'arrière de la lame, et sa tension de surface va favoriser ou non l'adhésion de cette solution ou dispersion au substrat, entraînant des dépôts plus ou moins homogènes.

Ce phénomène est facilement observable avec le PEDOT:PSS qui, déposé avec cette technique sur de l'ITO sans traitement préalable, ne mouille pas le substrat ; ce démouillage entraîne la formation d'îlots de PEDOT:PSS et de « trous » où l'ITO reste à nu. On peut aider l'adhésion de la solution de PEDOT:PSS, aqueuse, grâce à un traitement plasma UV-ozone. On observe néanmoins que ce traitement est moins efficace dans le cas de ce procédé : la vitesse de séchage de la dispersion s'avère en effet insuffisante et le PEDOT:PSS a tendance à former des îlots s'il est laissé sécher à l'air libre. Même le chauffage de la table de dépôt à 60°C ne permet d'améliorer que légèrement cet état de fait, la conduction thermique entre le substrat et la table n'étant pas bonne. La vitesse de séchage se trouve bien améliorée mais les inhomogénéités demeurent, bien que moins nombreuses et étendues. Les paramètres de dépôt sont donc réglés pour obtenir une couche humide plus épaisse, moins enclin à démouiller le substrat. Il en résulte des épaisseurs sèches de PEDOT:PSS visiblement très importantes (aspect bleuté très prononcé).

Les épaisseurs ainsi déposées restent encore aujourd'hui difficilement mesurables par profilométrie. Le substrat PET/ITO étant extrêmement fin (seulement 50 µm), les tentatives pour rayer la couche polymère (afin de faire une marche) sans entamer l'ITO voire le PET restent sans succès. Les valeurs d'épaisseurs obtenues varient de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, sur un même substrat, sur un domaine paraissant homogène, sans logique apparente, laissant penser que le mode de mesure employé ici, la profilométrie, est sûrement inadaptée à ce type de substrat.

Les premiers travaux sont donc menés sur des dépôts de PEDOT:PSS visiblement très épais, possédant des trous laissant apparaître l'ITO à nu ou des surépaisseurs dans la couche polymère. Le dépôt de la couche de P3HT:PCBM au-dessus du PEDOT:PSS les met encore plus en valeur, en augmentant le contraste.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

II.5.2 Etudes menées sur la technologie Doctor Blade

Les résultats présentés ici sont ceux de cellules d'une surface de 1cm^2 . Cependant les dépôts n'ont pas réussi à être parfaitement maîtrisés et nous présentons ici des résultats préliminaires. L'ensemble de la couche active n'apparaît pas homogène sur toute la surface et la couche de PEDOT:PSS, dont l'homogénéité est indispensable à l'obtention de dispositifs performants, présente de nombreux défauts.

Deux études ont été menées avant d'effectuer le travail sur les traitements micro-ondes présentés dans le chapitre 3 :

- Dans une première partie, nous montrerons l'influence du choix du solvant dans les spectres d'absorption d'un dispositif créé grâce à la technique du doctor blade, sans recuit
- Dans une deuxième partie, nous verrons que le recuit de la couche active entraîne une chute des performances, phénomène que nous essaierons d'expliquer.

II.5.2.1 Influence du solvant utilisé sur les spectres d'absorption UV-visible des couches minces de P3HT:PCBM

Les dispositifs décrits ci-dessous possèdent les caractéristiques de fabrication suivantes :

- le substrat (ITO sur PET de $50\mu\text{m}$) sur lequel à été déposé le PEDOT:PSS
- paramètres utilisés pour déposer le PEDOT:PSS : écartement $500\mu\text{m}$ entre la lame et le substrat, vitesse de dépôt 5 mm/s , température de la table de 50°C
- paramètres utilisés pour le dépôt de la couche active : écartement de $300\mu\text{m}$ entre la lame et le substrat, vitesse de dépôt de 10 mms/s , température de la table de 60°C
- dépôts des matériaux organiques effectués à l'air ambiant
- épaisseur et nature de la cathode déposée : une couche d'Aluminium de 80 nm déposée par évaporation sous vide

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Seuls les solvants utilisés pour la solution de P3HT:PCBM diffèrent. Les dépôts de couche active sont réalisés grâce à des solutions dans le toluène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène et le tétrahydronaphtalène. Ces quatre solvants ont tous en commun un point d'ébullition élevé : celui-ci est respectivement de 110°C, 131°C, 180°C et 206°C. L'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition permet, lorsque la méthode de dépôt est le spin coating, de ralentir le séchage de la couche active et de lui laisser ainsi plus de temps pour s'organiser. Il résulte de cette meilleure organisation des performances photovoltaïques plus importantes. Nous nous sommes intéressés à une étude optique de la couche active de P3HT:PCBM effectuée à base des quatre solvants précédemment cités. Les spectres UV-visible de films réalisés grâce au toluène, au chlorobenzène, à l'ortho-dichlorobenzène et le tétrahydronaphtalène sont présentés Figure 73 et Figure 74.

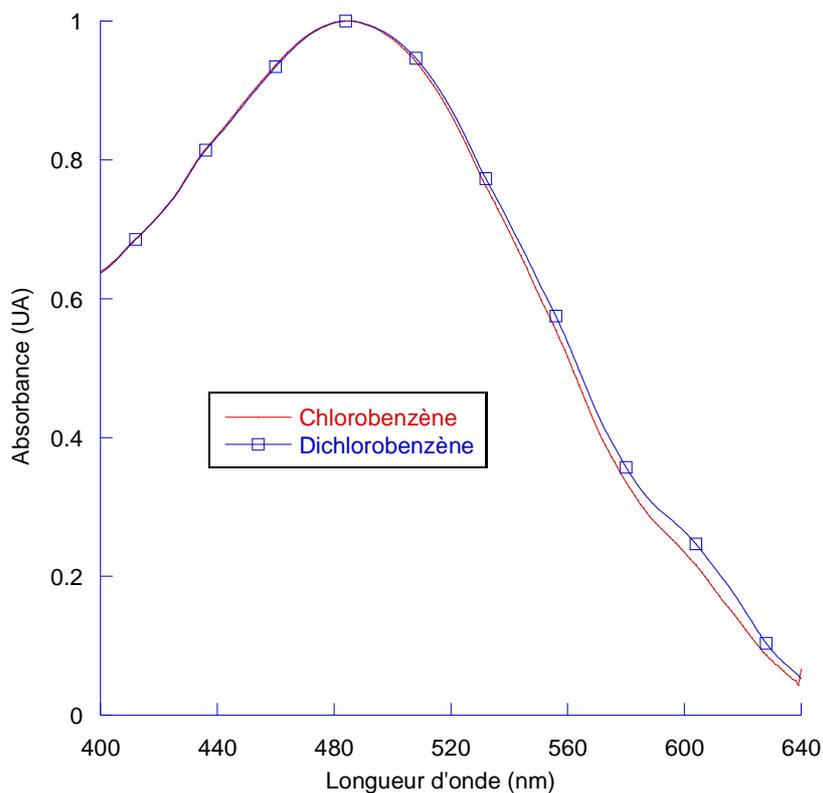


Figure 73 : Spectre d'absorption UV-visible de films polymères réalisés en solution chlorobenzène et ortho-dichlorobenzène

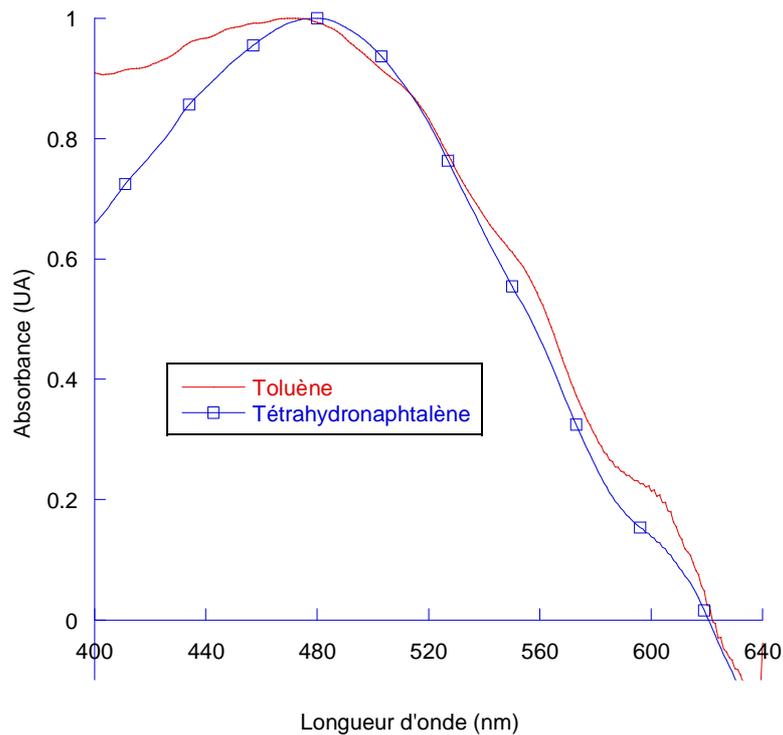


Figure 74 : Spectre d'absorption UV-visible de films polymères réalisés en solution toluène et tétrahydronaphtalène

Tous les spectres présentent un maximum d'absorption aux alentours de 480 nm avec un ou plusieurs épaulements.

Les spectres de film à base de chlorobenzène et de dichlorobenzène. Ils sont semblables tant du point de vue du maximum d'absorption (485 nm dans les deux cas) que dans la définition du spectre avec une unique réplique visible à 600 nm.

Comparons maintenant les spectres d'absorptions des films réalisés grâce au toluène et au chlorobenzène. Le pic d'absorption avec le toluène se trouve à 471 nm alors que celui avec le chlorobenzène se situe à 485 nm. On peut en déduire que la longueur de conjugaison est plus faible dans le film formé grâce au toluène, ce qui augmente la largeur de la bande interdite, et conduit donc à un décalage vers le bleu du spectre d'absorption. Trois épaulements à 510, 550 et 600 nm environ dans le cas du toluène et un seul épaulement à 600 nm environ dans le cas du chlorobenzène sont visibles.

Le spectre du film à base de tétrahydronaphtalène constitue une surprise puisqu'il est rapporté comme étant un solvant permettant une grande auto organisation de la couche active sans recuit¹⁴⁹. Il apparaît pourtant dans notre cas comme le solvant donnant la

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

couche active la moins organisée, puisque le spectre UV-visible ne montre qu'un unique et très faible épaulement vers 600 nm et que son maximum d'absorption se situe à 479 nm, plus bas que ceux du chlorobenzène et dichlorobenzène.

On peut déduire de ces spectres d'absorption que la température d'ébullition du solvant ne joue un rôle dans la qualité de l'organisation du film que dans le cas d'un séchage lent. Le cas étudié ici où le séchage ne s'étale que sur quelques secondes et à 50°C ne laisse pas le temps à la couche de s'organiser.

Seuls le chlorobenzène et le dichlorobenzène semblent donc permettre une relative organisation de la couche active vu les maxima d'absorption des films formés grâce à ces solvants et ceux des films formés grâce au toluène et au tétrahydronaphtalène.

II.5.2.2 Influence de l'homogénéité de la couche active d'une cellule sur ses performances photovoltaïques

Le solvant utilisé pour les essais suivant est donc le dichlorobenzène qui semble offrir les meilleures propriétés optiques pour les dispositifs photovoltaïques réalisés sans recuit post-production.

Les paramètres de dépôts utilisés sont les mêmes que ceux cités dans le paragraphe précédent. Ce sont en effet les seuls paramètres donnant des dépôts assez homogènes pour l'étude des dispositifs. Les premiers dispositifs réalisés présentaient de nombreux courts-circuits de part de nombreuses inhomogénéités de dépôt. Seuls les dispositifs ne présentant pas de différence notable de couleur dans la couche furent donc ensuite finalisés pour les mesures $I(V)$.

La Figure 75 représente les courbes $I(V)$ de dispositifs présentant d'une part une surface relativement homogène et d'autre part une surface présentant des irisations. Ces irisations proviennent de différences dans la structuration de la couche active. Ces différences de structuration apparaissent lors du séchage, la couche active séchant par plaque, de façon non homogène. Il en résulte un temps de séchage différent d'un endroit à un autre de la couche active, et donc une organisation et une absorption de la lumière différentes, d'où la présence d'irisations.

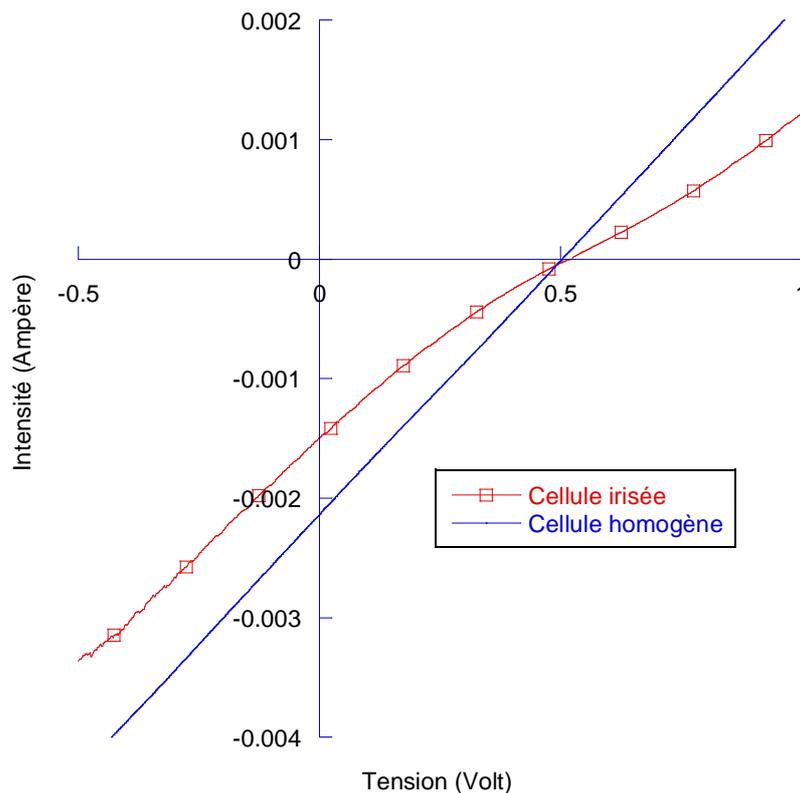


Figure 75 : Courbes I(V) d'une cellule fabriquée au Doctor Blade présentant une surface homogène et d'une cellule présentant une surface irisée

	Cellule homogène	Cellule irisée
V _{co} (Volt)	0,50	0,52
I _{cc} (mA)	2,2	1,5
FF	0,25	0,21
Rendement (%)	0,24	0,15

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) d'une cellule de 1 cm² à la couche active homogène et d'une cellule de 1 cm² à la couche active inhomogène

La cellule dont la couche active est homogène présente un facteur de forme de 0,25, une tension de circuit ouvert de 0,50 V et un courant de court-circuit de 2,2 mA. Ces paramètres I(V) permettent de calculer un rendement de conversion de 0,25% (Tableau 11).

La cellule possédant de nombreuses inhomogénéités de couleurs sur la couche active montre une contre-diode sur sa caractéristique I(V). Il s'agit d'un artefact apparaissant généralement quand une interface ITO/polymère ou polymère/métal est défectueuse. Bien que la tension de circuit ouvert soit conservée de part l'absence de courts-circuits dans la couche, les performances photovoltaïques du dispositif sont moindres de par un

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

courant de court-circuit plus faible (1,5 mA) et un facteur de forme inférieur à celui de la cellule A (la présence de la contre-diode mène à une valeur de seulement 0,21). Le rendement de conversion chute donc logiquement à 0,15%. Cette cellule est un bon exemple de l'influence de la qualité du dépôt sur les performances photovoltaïques du dispositif final.

Chapitre II : les cellules photovoltaïques souples grande surface

Conclusion du Chapitre II

Nous avons pu présenter dans ce chapitre les raisons de l'intérêt porté par Sony France au développement des procédés d'enduction de cellules photovoltaïques organiques grande surface sur son site de Sony Dax Tec., et les moyens mis en œuvre pour ce faire.

Un large éventail de techniques d'enduction a été présenté et les avantages et inconvénients de chacune rapportés. Une bibliographie des dispositifs éventuellement réalisés grâce à ces techniques a été attachée à cette présentation.

La production de cellules photovoltaïques de différentes tailles, ainsi que les difficultés liées à cette production en continu ont été décrites. La réalisation de modules photovoltaïques permettant d'obtenir de meilleures performances que des cellules simples de même surface laisse entrevoir de grands espoirs quant à la faisabilité d'une production rapide et facile de très grandes surfaces de dispositifs photovoltaïques.

Des cellules uniques de $0,1 \text{ cm}^2$, dont les couches polymères ont été déposées à l'air sur un substrat flexible et n'ayant subi aucun recuit, ont été créées. Elles présentent un rendement de 1%, ce qui est très encourageant.

Une cellule de 50 cm^2 a également été réalisée, mais l'influence néfaste de cette grande surface n'a permis d'obtenir un rendement de conversion de seulement 0,014%.

Par ailleurs, des modules de deux et six cellules ont été présentés, et montrent tout l'intérêt de la mise en série pour l'augmentation de la surface des dispositifs photovoltaïques. Un module de six cellules, présentant une surface de $8,5 \text{ cm}^2$, permet en effet d'obtenir un rendement de conversion plus de six fois supérieur à une cellule unique de même surface.

L'ensemble de ces résultats laisse donc entrevoir de grandes possibilités quant à l'utilisation d'un mode de production en continu pour les cellules photovoltaïques organiques souples.

Des cellules créées par Doctor Blade ont par ailleurs été présentées, et malgré une très mauvaise qualité des différentes couches polymères des performances intéressantes ont été obtenues.

**Chapitre III : TRAITEMENTS
MICRO-ONDE DE CELLULES
PHOTOVOLTAÏQUES
ORGANIQUES**

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

Nous avons pu voir dans le chapitre II que les cellules photovoltaïques organiques à base d'un mélange P3HT:PCBM ne présentent des performances optimales que lorsqu'elles subissent un recuit. Or le substrat PET utilisé dans ce travail se prête mal à un traitement thermique de part sa faible stabilité thermique. Nous avons donc décidé d'explorer une autre voie de recuit que la plaque chauffante ou l'étuve.

Nous présentons dans ce troisième et dernier chapitre un travail portant sur la réalisation d'un recuit de dispositifs photovoltaïques organiques grâce à une source micro-onde.

Une fois la problématique posée, la bibliographie sur le sujet et le montage qui a servi à effectuer ce travail présentés, nous nous intéresserons à une étude sur l'influence de la puissance d'un tel traitement sur les performances de cellules photovoltaïques organiques.

Nous verrons ensuite l'influence du temps du traitement sur ces performances, mais aussi l'importance du moment auquel est mené ce traitement dans le processus de fabrication des dispositifs.

III.1 Traitement micro-ondes : problématique du recuit industriel, bibliographie et montage expérimental

III.1.1 Problématique du séchage et du recuit à l'échelle industrielle, la piste micro-onde

Nous avons pu voir dans différentes parties de ce travail que l'influence du recuit et/ou de la vitesse de séchage sur la morphologie de la couche et par suite sur les performances finales d'un dispositif photovoltaïque organique est énorme.

On cite souvent comme intérêt majeur des cellules photovoltaïques organiques la possibilité de les fabriquer sur de grandes surfaces grâce à des technologies issues de l'impression, en un temps très court. Force est de constater que le séchage lent (ou encore le « solvant annealing ») proposé par certains chercheurs n'est pas compatible avec un tel mode de production. La machine d'enduction utilisée à Sony Dax Tec pour produire les cassettes VHS permettait d'atteindre des vitesses de défilements de plus de 600 mètres par minute. Dans ces conditions, le temps de passage dans le four, pourtant long de plusieurs dizaines de mètres (ce qui en faisait un appareil d'une taille considérable), n'excédait pas la minute, même aux vitesses basses de production. Une vitesse de défilement plus lente rend quant à elle l'argument de la production de masse rapide et facile obsolète.

Deux approches techniques existent donc pour la production de ces dispositifs au niveau industriel : l'ajout d'adjuvants tels que le diiodooctane dans le mélange polymère/fullerène, ou encore le traitement réalisé non pas en ligne mais après ré-enroulement du film.

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

La première solution mérite toute l'attention d'une personne souhaitant fabriquer des cellules photovoltaïques organiques souples en procédé continu. Néanmoins, au moment où commence cette thèse, l'équipe de Heeger n'a pas encore publié ses résultats sur l'utilisation du diodooctane, et les pistes explorées jusqu'alors dans l'équipe (comme les copolymères à blocs⁴⁶) ne donnent que des résultats encourageants mais pas suffisamment bons pour retenir notre attention à Sony Dax Tec. Il fallait que le sujet atteigne sa maturité. Nous nous sommes donc tournés vers l'étude du recuit.

A l'époque, celui-ci est essentiellement thermique dans la littérature. Le film est déposé sur une plaque chauffante entre 5 et 30 minutes à des températures comprises entre 100 et 180°C. Or, ceci pose un problème : comment recuire de façon uniforme un rouleau de film enroulé sur lui-même après l'enduction d'un produit dessus, faisant 1,50 mètre de large, plus de 80 cm de circonférence pour plus de 100 kg (ces rouleaux sont appelés jumbo roll) ? L'utilisation de plaques chauffantes est à proscrire car le substrat polymère se déforme à partir d'environ 70°C. De plus cette méthode n'est pas compatible avec de grandes surfaces. Recuire un objet possédant une telle inertie thermique requiert en effet un moyen dédié. Il s'agit des fours de maturation. Ce sont des enceintes confinées, dans lesquels la température est lentement montée, maintenue puis redescendue, afin d'obtenir un degré de maturation de la couche enduite à peu près identique au centre et à l'extérieur du « jumbo roll ». Ces fours offrent néanmoins l'inconvénient majeur d'un temps de fonctionnement particulièrement long. Suivant la température à atteindre et la vitesse à laquelle le matériau atteint maturité, ce processus peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'heures. Encore une fois, le nombre de fours de maturation nécessaires pour ne pas créer de goulot d'étranglement dans la chaîne de production dans le cadre d'une production de masse ne permettait pas d'envisager d'avoir recours à cette solution. Le coût en énergie serait par ailleurs énorme.

On peut donc voir l'impasse technique dans laquelle nous étions situés à l'époque : pas de possibilité de recuit autre que les fours à maturation, solution certes envisageable mais peu attractive. Le laboratoire ayant par ailleurs développé depuis plus de 30 ans de grandes compétences dans le domaine des micro-ondes, nous nous sommes tournés vers cette technique. De plus un article venait d'être publié sur l'utilisation du recuit micro-ondes pour les cellules photovoltaïques organiques¹⁵⁰.

Les auteurs ont montré qu'un temps de recuit de 90 secondes conduit à une amélioration du courant de court-circuit et du facteur de forme, et à une multiplication par six du rendement de conversion (Figure 76). Les traitements micro-ondes présentés dans cette étude ont été effectués à 600 W, très probablement dans un four micro-onde. En effet, le montage n'est pas

autrement qualifié que par « cavité multimode » et la puissance utilisée correspond aux puissances généralement délivrées par les appareils issus de l'électroménager.

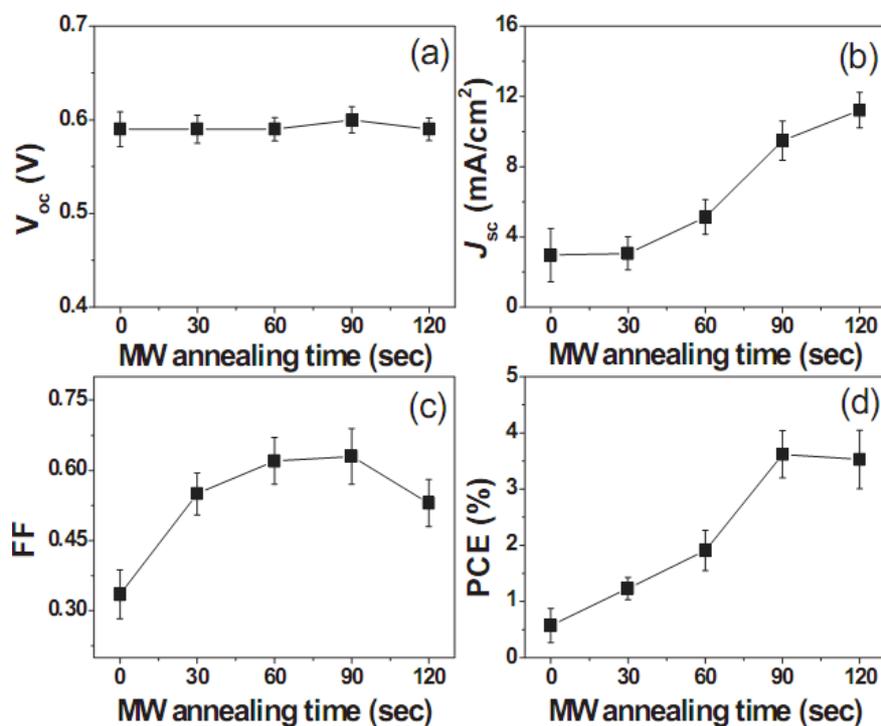


Figure 76 : Evolution des paramètres photovoltaïques de cellules soumises à un recuit micro-onde ¹⁵⁰

L'utilisation d'une molécule fluorescente se décomposant linéairement avec la température, la Rhodamine B, permet à cette équipe de montrer que seule la couche de P3HT:PCBM absorbe le rayonnement micro-onde, malgré la présence de verre, d'ITO, et de PEDOT:PSS (Figure 77). La cathode joue elle aussi un rôle majeur dans l'absorption de ce rayonnement (et donc de la chauffe du film).

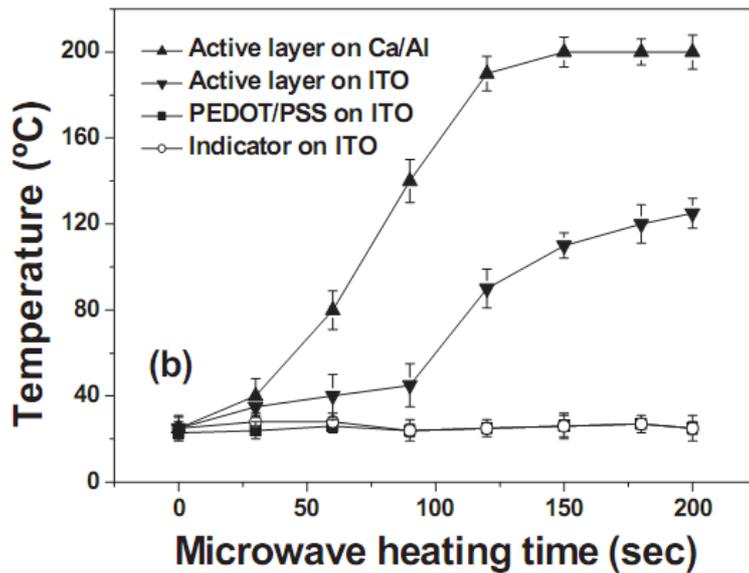


Figure 77 : Evolution de la température sur les couches constitutives d'une cellule photovoltaïque en fonction du temps de recuit micro-onde¹⁵⁰

Le rendement quantique externe de la cellule est magnifié mais la forme générale du spectre reste inchangée, ce qui tend à montrer l'amélioration des performances au travers du transport et/ou de la collecte des charges et non leur génération (Figure 78).

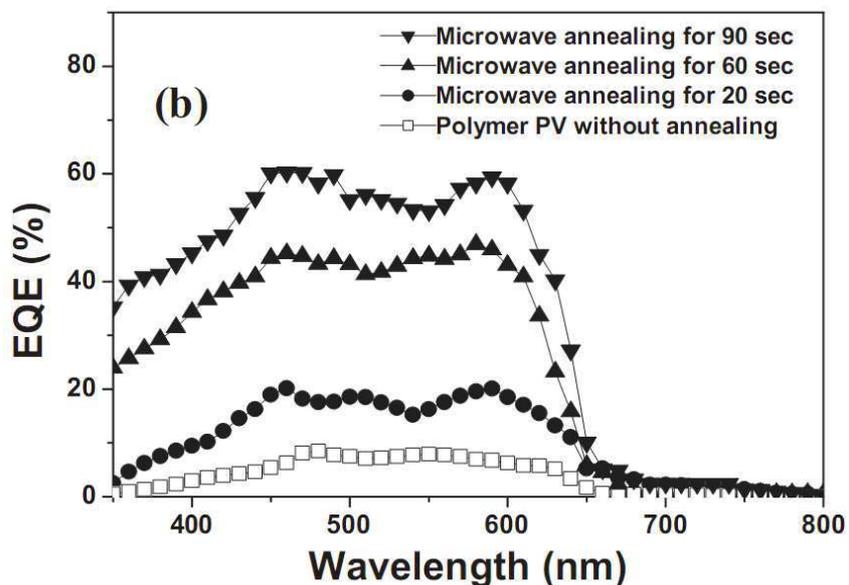


Figure 78 : Evolution du rendement quantique externe de cellules photovoltaïques polymères en fonction du temps de recuit micro-onde¹⁵⁰

La résistance série en passe de 58 à 24 ohms lors du recuit de 90 secondes, ce qui explique l'amélioration du facteur de forme et du courant de court-circuit observée.

La diffraction des rayons X permet également de démontrer un degré de cristallinité de la couche plus élevé après recuit, comme l'atteste l'intensité du pic (100), largement améliorée dans ce cas par rapport à la cellule non recuite (Figure 79).

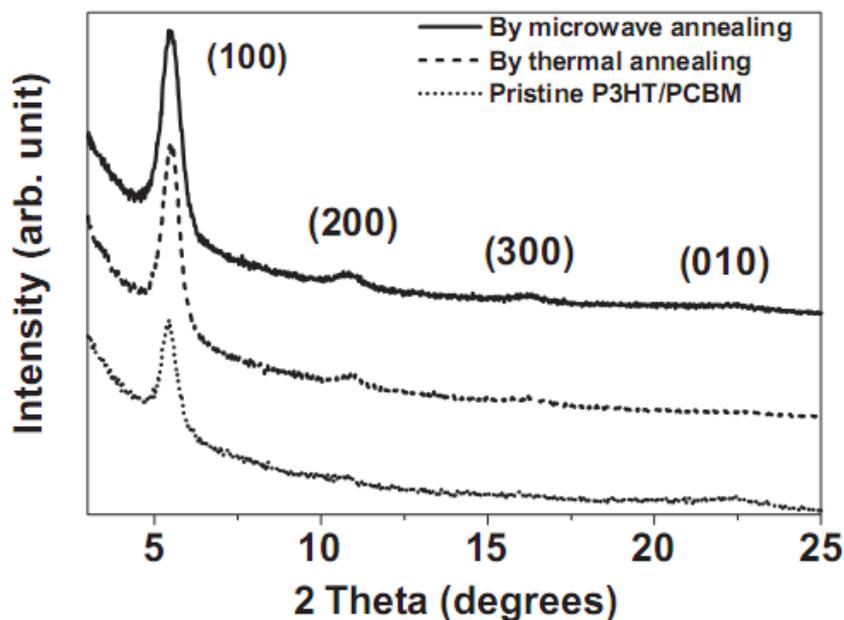


Figure 79 : Evolution du spectre rayon X de couches P3HT:PCBM non-recuite ou recuites thermiquement ou par micro-onde¹⁵⁰

On peut donc voir grâce à cette publication les possibilités offertes par le recuit micro-onde. Celui-ci est rapide, efficace, et on peut espérer profiter d'un chauffage « à cœur » du jumbo roll, comme dans l'ensemble des technologies de chauffages par micro-ondes.

III.1.2 Montage expérimental

La fréquence utilisée dans ce travail est de 2,45 GHz. Il s'agit de la fréquence standard des fours micro-ondes grand public issus de l'électroménager, mais aussi le plus souvent dans l'industrie alimentaire, car elle correspond à la fréquence d'agitation de la molécule d'eau. Deux sources disponibles au laboratoire émettent à cette fréquence.

La première est une source à état solide de marque Nuclétudes de 30 W réglable en puissance qui sera utilisée pour les substrats en PET (montage représenté en Figure 80, la source est annotée 2, la puissance délivrée par celle-ci étant commandée par une source de tension annotée 1). En effet, ce montage est suffisant pour les substrats en PET qui se déforment lorsqu'ils sont exposés à des puissances supérieures à 12 W. La seconde source utilisée est un

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

magnétron de 1,2 KW réglable en puissance de la société Sairem, utilisée dans le cadre des études sur substrat en verre, supportant et nécessitant de plus fortes puissances que 30 W.

La sortie de la source se fait grâce à un câble coaxial équipé de connecteurs N (annoté 3 sur la Figure 80). Celui-ci débouche dans une cavité résonante de type rectangulaire de section 86*43 mm et de longueur 175 où est placé l'échantillon (annotée 4 sur la Figure 80). Des mesures de montées en température des substrats ont été effectuées grâce à une fibre optique (qui ne perturbe pas le champ) et d'un thermomètre Luxtron annoté 5 sur la Figure 80.

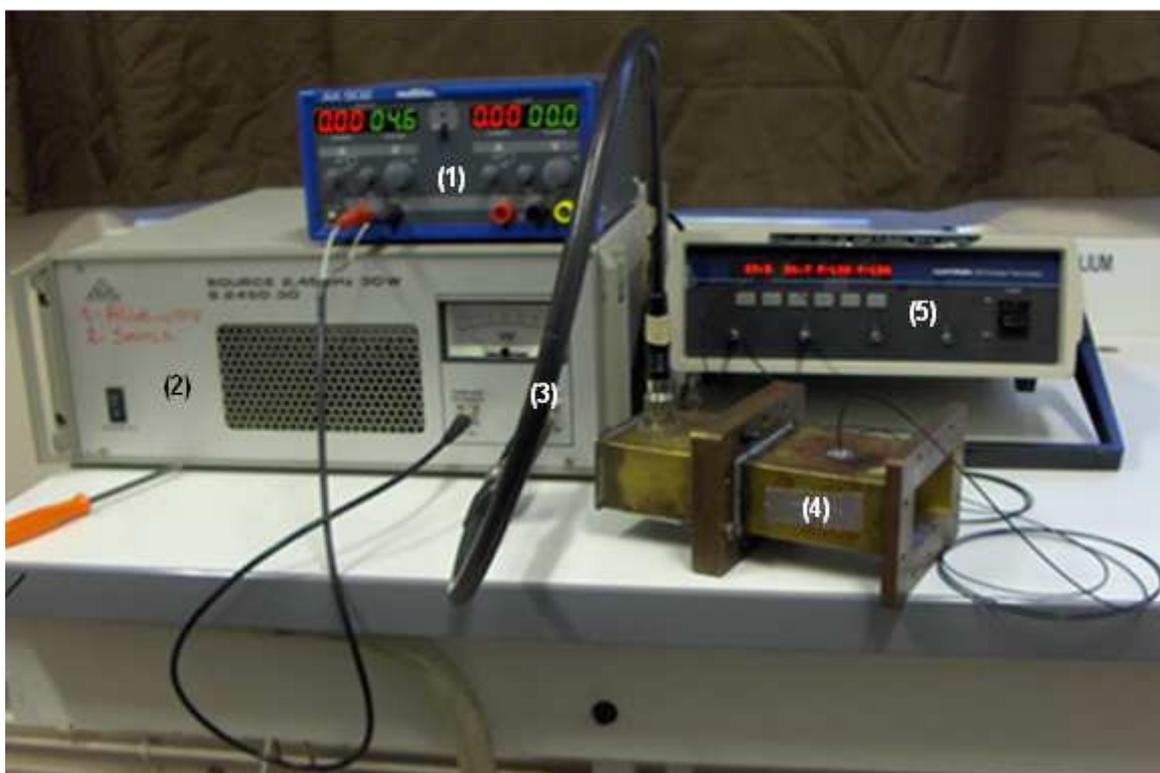


Figure 80 : Photographie du montage comprenant une source solide 30W et une cavité résonante rectangulaire

Le mécanisme de chauffage utilisé dans les fours micro-ondes de l'électroménager grand public est le suivant. De part son fort moment dipolaire, la molécule d'eau peut être assimilée à un dipôle. L'onde électromagnétique interagit avec ce dipôle, car il s'agit d'un champ électrique oscillant. Le dipôle constitué par la molécule d'eau va suivre le mouvement du champ électrique de l'onde. La molécule est donc mise en mouvement, et la friction des différentes molécules entre elles entraîne un échauffement du milieu à l'échelle macroscopique. C'est le mécanisme de chauffage proposé dans la publication de Ko et al, comme semble l'indiquer les mesures de températures effectuées grâce à la rhodamine B. On notera néanmoins que ces essais ont été effectués dans une cavité multimodale à des

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

puissances de 600 W. Il s'agit ici d'une différence majeure avec notre travail puisque nous utilisons une cavité résonante monomodale avec des puissances bien plus faibles (au-delà de 160W, les plaques de verre se cassent, et nous verrons par la suite que dans le cadre de ces expériences, une trop grande puissance peut nuire aux performances des cellules).

Le mécanisme de chauffage ici mis en œuvre est donc complètement différent. Premièrement, a priori peu de molécules d'eau sont présentes dans les substrats (verre et PET) et couches minces étudiées (P3HT:PCBM, et PEDOT:PSS). Ce n'est donc pas grâce à cette molécule que l'ensemble du système chauffera. On peut néanmoins supposer que d'autres molécules peuvent être sensibles aux ondes centimétriques : le PCBM par exemple est une molécule polaire, tout à fait à même de réagir aux ondes électromagnétiques.

Un mécanisme possible de chauffe de l'échantillon provient d'un autre phénomène physique : l'effet Joule.

L'application d'un champ électrique dans un matériau absorbant provoque l'apparition d'un courant électrique dans celui-ci, c'est la loi d'Ohm :

$$j = \sigma \cdot E \quad (1)$$

σ étant la conductivité du milieu considéré (en $S \cdot m^{-1}$), j la densité de courant électrique et E le champ électrique (en $V \cdot m^{-1}$).

Le comportement du matériau (transparent, absorbant) est lié à la nature de la matière constituée de charges mobiles (conductivité σ) et de charge fixes (permittivité ϵ) pouvant s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ. La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu peut conduire à un transfert d'énergie. Le champ alternatif fait osciller les charges. Suivant la fréquence, il peut y avoir déphasage entre le champ d'excitation et la réponse du matériau, qui ne suit plus l'oscillation de ce champ d'excitation. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'absorption de l'énergie engendrant le chauffage de nos cellules. La puissance absorbée par le matériau peut s'écrire :

$$P_{abs} = (\omega \epsilon'' \tan \delta + \sigma) \cdot E^2 \quad (2)$$

Avec $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ et $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

La matière qui absorbe l'énergie électromagnétique affecte le champ électrique qui décroît exponentiellement en pénétrant dans le matériau.

La puissance dissipée dans le matériau est d'autant plus grande que le courant traversant le matériau est important. Plus la puissance délivrée par la source d'onde électromagnétique est grande, plus le courant circulant dans le matériau sera important, plus celui-ci chauffera par effet Joule. Ceci est d'autant plus vrai que la conductivité du matériau sera faible.

L'échantillon doit être parallèle au champ électrique pour qu'il y ait effet Joule. La distribution de ce champ dans un guide rectangulaire est représentée Figure 81.

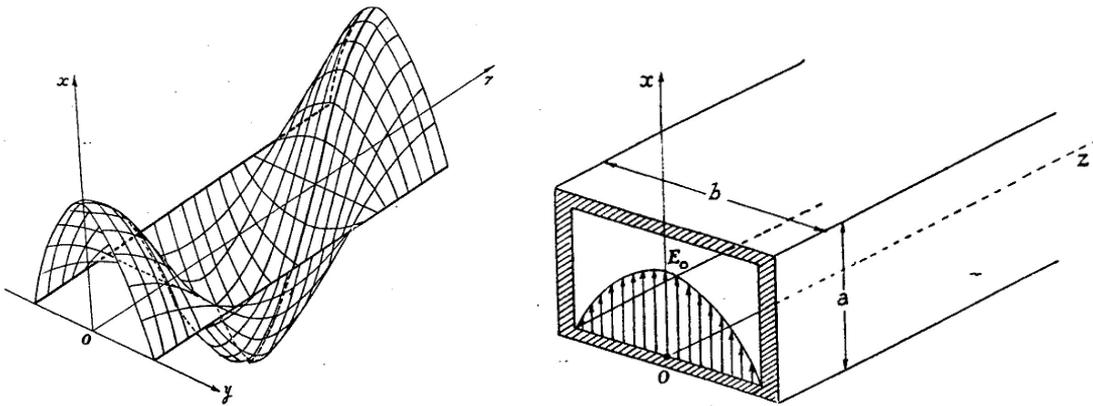


Figure 81 : Représentation de l'évolution du champ électrique dans un guide rectangulaire, mode fondamental TE_{10}

Dans notre cas nous rappelons que la fréquence de travail est des 2,45 GHz, et que les dimensions a et b sont respectivement de 43,18 mm et de 86,36 mm.

On observe la présence de deux types de maxima, le premier apparaissant sur l'axe z et le second sur l'axe y.

Dans une cavité résonnante, la présence d'une plaque de métal au bout de la cavité, par réflexion de l'onde incidente et interaction entre celle-ci et l'onde réfléchi, permet l'établissement d'un champ stationnaire pur. La distribution du champ change donc alors (par rapport à la représentation de gauche de la Figure 81, qui représente le champ dans la cavité si celle-ci n'est pas fermée) pour ne laisser apparaître qu'un réseau de maxima (dits « ventres ») et d'annulations (dits « nœuds ») du champ, sans inversion de sens du champ. Les ventres se situent à une distance d de la plaque fermant la cavité :

$$d = \frac{\lambda_g}{4} + k \frac{\lambda_g}{2}$$

Où λ_g représente la longueur d'onde dans le guide.

En remplaçant l'échantillon systématiquement à ces endroits on est donc assuré d'obtenir une parfaite reproductibilité des expériences : la puissance reçue par l'échantillon n'est

fonction que de la puissance émise par la source. Le maximum apparaissant sur l'axe z sera donc source de reproductibilité pour les expériences menées par la suite. En effet, les dimensions connues de la cavité résonnante permettent de situer précisément ces maxima dans la structure. La cavité utilisée ici était de longueur λ_g , soit 175 mm pour une fréquence de 2,45 GHz. En plaçant l'échantillon à $\frac{\lambda_g}{4}$ du court-circuit dans le sens de la longueur, on est donc assuré de se trouver sur un maximum de champ électrique.

Ce maximum pose en revanche un léger souci d'homogénéité de chauffage. La taille de l'échantillon n'est en effet pas assez petite pour considérer comme négligeable la décroissance du champ électrique sur son axe y. Le meilleur positionnement est donc central c'est-à-dire symétrique par rapport l'axe z car c'est l'endroit où les variations de champ sont les moins importantes. Ce gradient de champ électrique a néanmoins souvent posé problème avec des échantillons de grandes tailles, en permettant un chauffage plus intense au centre de ceux-ci qu'à leurs extrémités.

Dans ces conditions, et dans un souci d'assurer la plus grande homogénéité de chauffage dans l'échantillon et la plus grande reproductibilité possible des expériences, l'échantillon sera toujours placé au centre de la cavité, à une longueur sur z de $\frac{\lambda_g}{4}$, parallèlement au champ électrique.

III.2 Etude préliminaire : effet du traitement thermique sur substrat de verre

Avant de présenter les résultats sur le traitement micro-ondes, nous avons fait une étude sur le traitement thermique sur plaque chauffante. Nous avons notamment voulu savoir si le traitement thermique était plus efficace avant ou après le dépôt de la cathode en Aluminium.

Deux plaques de cellules sont donc créées par spin coating. La première plaque subit un traitement thermique avant le dépôt sous vide de l'Aluminium (traitement pré-production) tandis que la deuxième subit le traitement après le dépôt de l'Aluminium (traitement post-production). La température utilisée est de 175°C, la durée est de 30 minutes et ces traitements sont effectués sous atmosphère inerte (diazote). Les courbes I(V) des meilleures cellules ainsi produites sont présentées Figure 82.

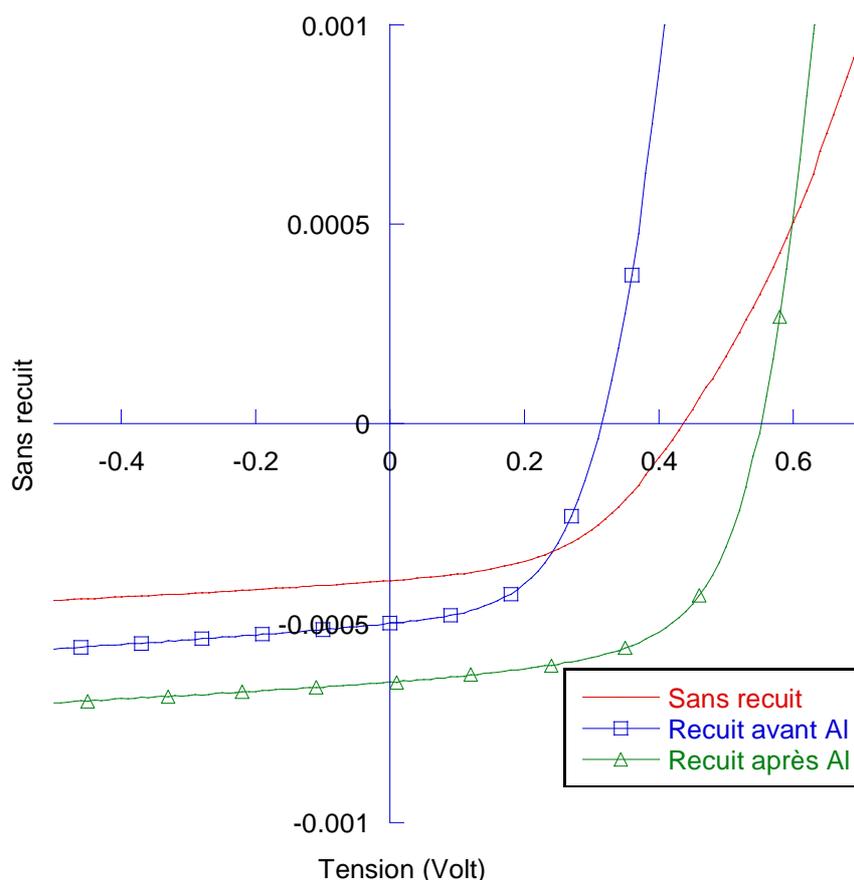


Figure 82 : Courbes I(V) de cellules non recuites, et recuites thermiquement à 175°C pendant 30 minutes avant et après évaporation de la cathode

	Sans traitement	Traitement pré-production	Traitement post-production
Vco (Volt)	0,44	0,32	0,54
Icc (mA)	0,4	0,52	0,65
FF	0,47	0,51	0,58
Rendement (%)	0,81	0,86	2,1
Rs (ohm)	420	160	125
Rsh (ohm)	7800	6200	6400

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement

La plaque témoin (n'ayant subi aucun traitement) présente un courant de court-circuit de 0,4 mA, une tension de circuit ouvert de 0,44 V, un facteur de forme de 0,47 pour un rendement de conversion de 0,81% (Tableau 12).

Le traitement effectué avant le dépôt de l'Aluminium permet d'améliorer sensiblement le courant de court-circuit puisqu'une valeur de 0,52 mA est atteinte. On note en revanche un recul de la tension de circuit ouvert, observé sur l'ensemble des cellules

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

créées selon ce procédé dit de traitement pré-production. Dans ce cas précis la valeur décroît jusque 0,32 V. Le facteur de forme est légèrement amélioré avec une valeur de 0,51. Le rendement de conversion, malgré la chute de la tension de circuit ouvert est donc légèrement meilleur et atteint 0,86%.

C'est néanmoins le traitement effectué après le dépôt de la cathode qui montre les meilleures performances, à tous points de vue. Le courant de court-circuit voit sa valeur encore augmentée à 0,65 mA, la tension de circuit ouvert passe à 0,54 V et le facteur de forme est porté à une valeur de 0,58. Le rendement de conversion est logiquement bien meilleur que dans le cas des précédentes cellules et atteint 2,1%.

Cette valeur est faible par rapport à l'état de l'art et les valeurs obtenues dans le laboratoire pour le système P3HT:PCBM (comprises entre 3 et 4% couramment et 5% au maximum) car les cellules n'ont pas été réellement optimisées.

Comme on peut le constater dans le Tableau 12, la résistance série voit sa valeur divisée par plus de deux dans le cas du traitement pré-production et par plus de trois dans le cas du traitement post-production. La résistance parallèle est dans les deux cas légèrement moins bonne que dans le cas de la cellule non recuite, et ne semble pas affectée par le moment du traitement.

Il semble donc qu'effectuer le traitement thermique après le dépôt de l'Aluminium soit bien plus bénéfique en terme de performance qu'un traitement effectué avant le dépôt de l'Aluminium.

Des images de microscopie optique et de microscopie électronique à transmission vont nous permettre de comprendre l'origine de ces disparités de performance.

La Figure 83 montre le cliché pris en microscopie optique à un grossissement de 20 fois, pour une plaque recuite pré-évaporation. Ce cliché a été pris à travers le substrat de verre, afin de voir l'état de la couche active sous la surface de la cathode. En effet nous avons maintes fois observé que la texturation de la couche active sous la cathode et en dehors de celle-ci pouvait être très différente. Or, c'est bien la texturation de la couche active de la cellule qui nous intéresse, soit celle présente sous la cathode.

Les clichés réalisés pour l'étude de la couche active pour l'échantillon non recuit et celui recuit post-évaporation montrent une couche active qui semble homogène, sans défaut ou ségrégation apparente. Le cliché de l'échantillon recuit pré-évaporation montre en revanche des cristallites de plusieurs micromètres de long (Figure 83). La ségrégation du P3HT et du PCBM dans ce dernier cas a suffisamment augmenté pour permettre la formation de dendrites de PCBM. Le dépôt de la cathode semble avoir empêché la formation de ces dendrites dans le cas du traitement post-évaporation, ce qui explique l'homogénéité des plaques recuites post-production.

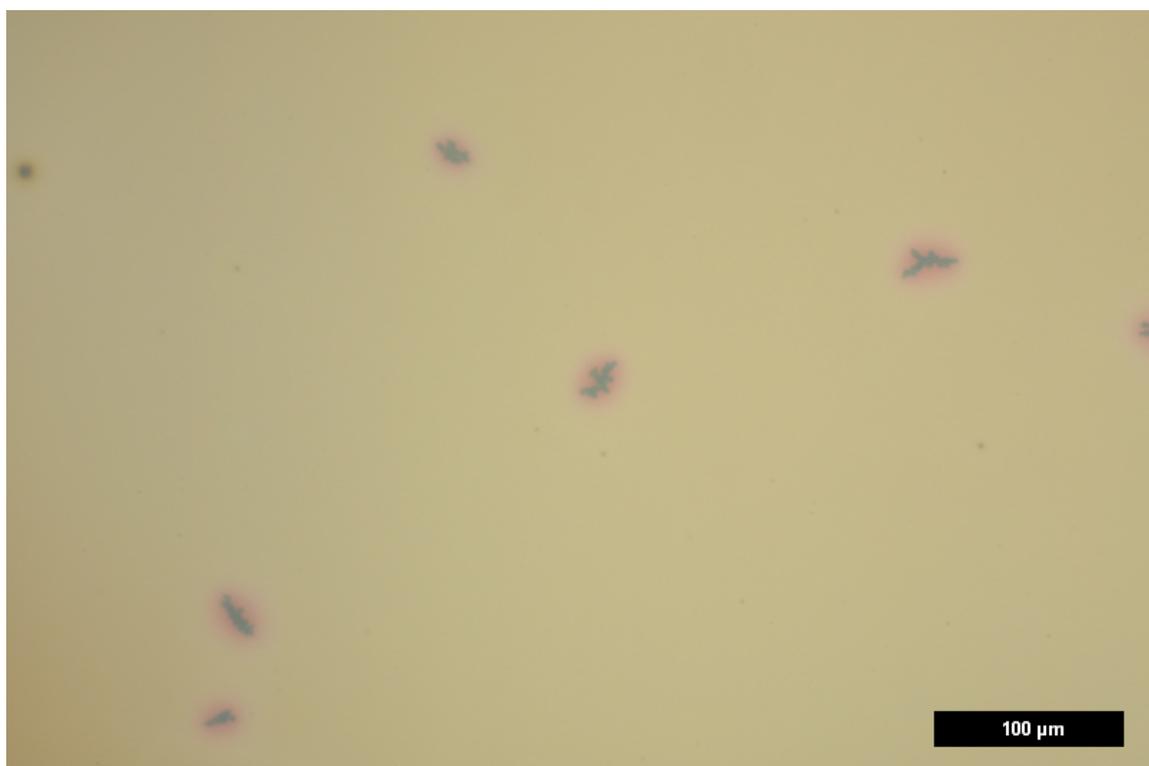


Figure 83 : Cliché pris en microscopie optique montrant l'état de la couche mince de P3HT:PCBM recuite avant l'évaporation d'Aluminium

La microscopie électronique à transmission permet de voir l'augmentation de la taille des cristallites de PCBM, comme montrée dans la Figure 84. Les mesures ont été effectuées au centre de microscopie de Bordeaux II.

Le cliché du haut représente une vue de face d'une couche de P3HT:PCBM n'ayant subi aucun traitement, tandis que celle du bas nous montre une vue de face d'une couche de P3HT:PCBM ayant subi un traitement de 30 mn à 170°C avant le dépôt de la cathode.

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

Sans traitement on observe clairement l'existence de deux phases dans la couche. Celle apparaissant en noir représente les agrégats de PCBM pris dans la matrice de P3HT, qui apparaît en gris/blanc. Le traitement entraîne une modification notable de ce mélange : on peut voir sur l'image du bas que la taille des domaines riches en PCBM a augmenté, ce qui traduit une plus grande démixtion du mélange. Le traitement permet de faire diffuser les molécules de PCBM présentes entre les chaînes de P3HT vers les agrégats déjà formés et de les faire croître, ce qui a aussi pour conséquence de libérer la place entre les chaînes polymères et donc d'accroître leur ordre moléculaire. C'est donc cette diffusion qui permet de faire croître la taille des cristallites de PCBM et des domaines de P3HT.

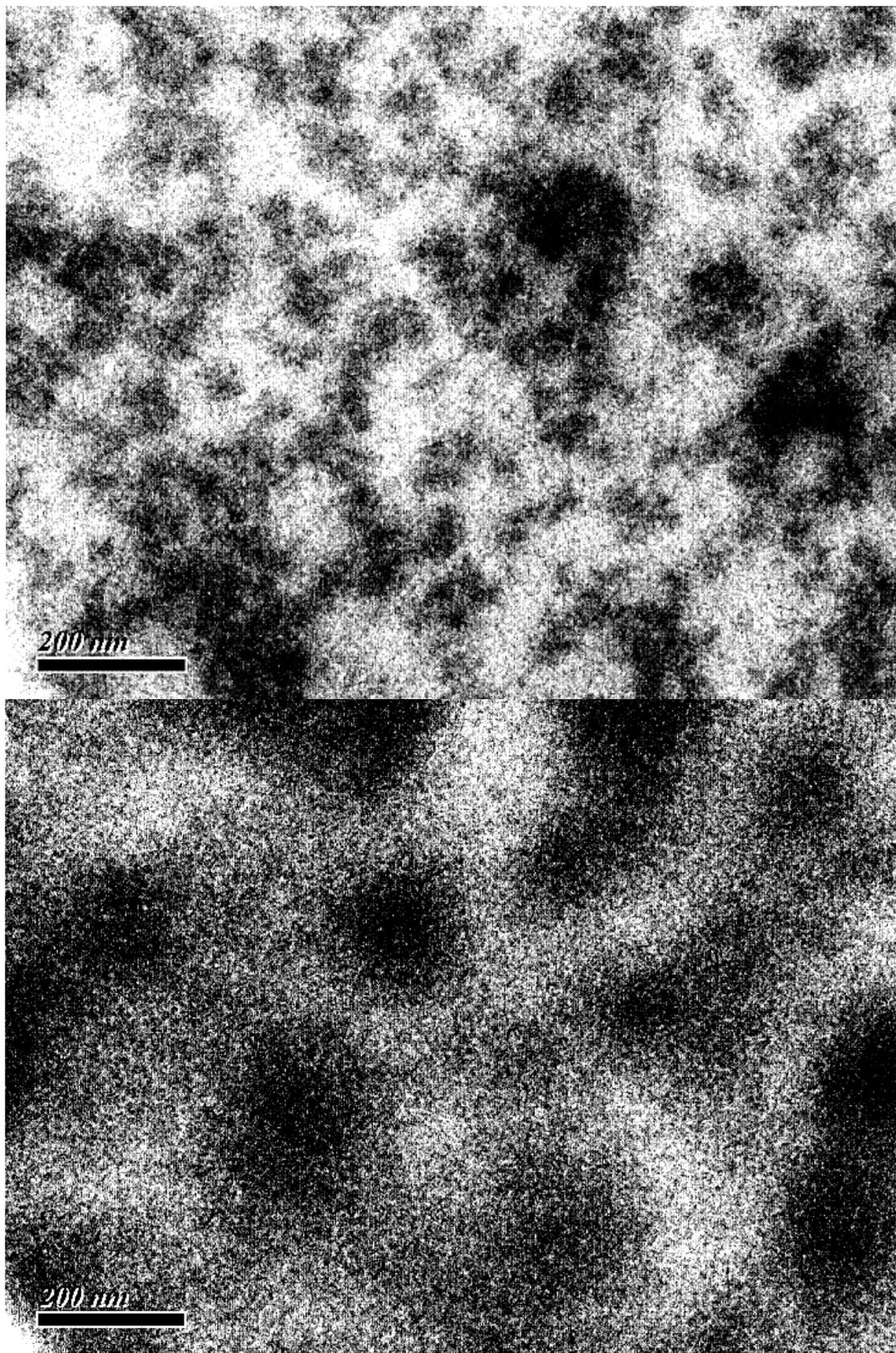


Figure 84 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement thermique de 30 minutes à 170°C avant dépôt de la cathode (bas)

III.3 Etude de l'effet du traitement micro-onde sur substrat de verre

Les traitements micro-ondes ont tout d'abord été effectués sur des cellules photovoltaïques sur substrat de verre pour mettre au point la technique. Les études sur substrats souple (PET) seront présentées dans une partie suivante.

Toutes les cellules réalisées sur verre présentées ici ont subi les mêmes étapes de préparation.

Dans un premier temps, des substrats de verre possédant un revêtement d'ITO ($R_{\text{carrée}} = 10 \text{ ohms/carré}$) sont lavées à l'eau, l'acétone, l'éthanol et enfin l'isopropanol dans un bain à ultrason. Chacun de ces lavages dure 15 minutes. Cette étape a pour objectif d'éliminer toute trace d'impureté à la surface de l'ITO. Ces lames sont ensuite traitées par un plasma UV-ozone pendant 20 minutes. Une couche de PEDOT:PSS est ensuite déposée au spin coating à 4000 rpm pendant 90 secondes. La couche ainsi déposée est recuite à l'étuve à 110°C pendant 30 minutes.

Une solution de P3HT:PCBM d'une concentration de 10:10 mg/mL dans le chlorobenzène permet alors de déposer la couche active au spin coating, à une vitesse de 2000 rpm pendant 2 minutes.

Enfin, la cathode en Aluminium est déposée par évaporation sous vide (pression inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ mBar), sur une épaisseur variant de 50 à 110 nm (épaisseur assurant une parfaite conduction et réflexion de la cathode). Les traitements micro-onde sont effectués avant le dépôt de la cathode, sauf mention contraire.

III.3.1 Traitements effectués à une puissance nominale de 130, 140 et 150 Watts

Des tests préliminaires ont montré qu'une puissance appliquée supérieure à 160 W entraîne une dégradation de la couche active (l'aspect de la couche passe de rouge/marron à jaune/orange) voire la cassure de la lame de verre. La première étude se portera donc sur le domaine allant de 130 à 150 watts, soit 3 plaques de 4 cellules chacune. Le temps du traitement est de 10 minutes. Les courbes I(V) des trois meilleures cellules des trois plaques sont présentées dans la Figure 85 et les caractéristiques photovoltaïques résumées dans le Tableau 13.

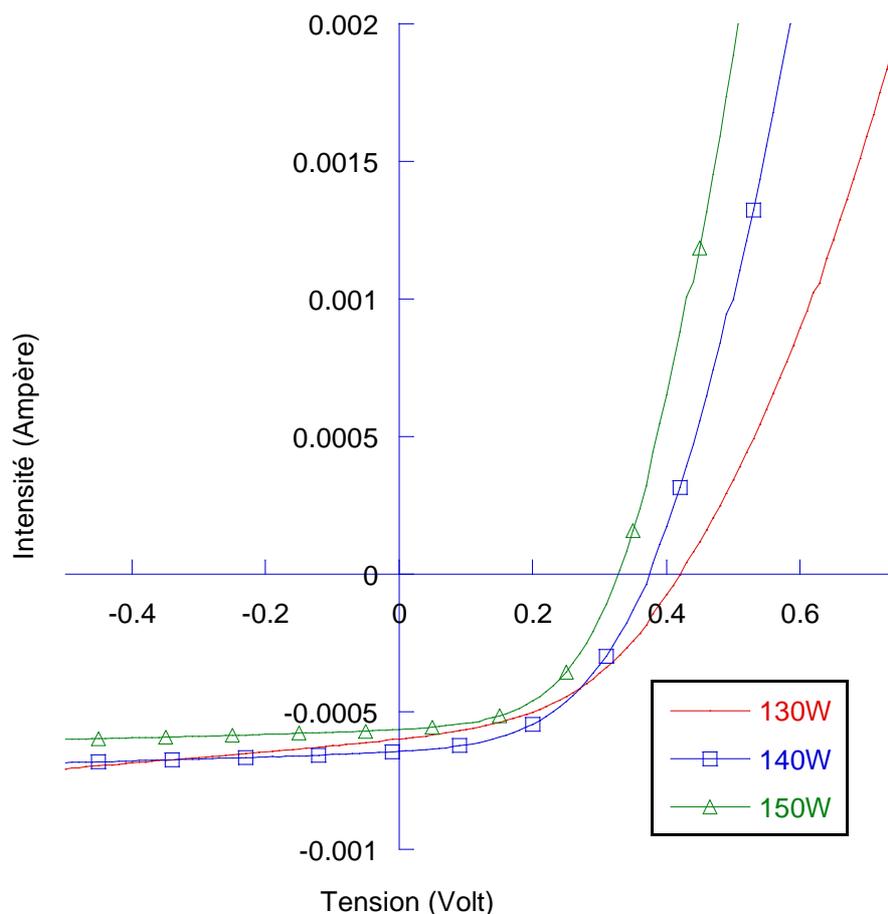


Figure 85 : Courbes I(V) de cellules traitées à 130, 140 et 150 W pendant 10 minutes

	Traitement 130W	Traitement 140W	Traitement 150W
V _{co} (Volt)	0,43	0,38	0,33
I _{cc} (mA)	0,60	0,64	0,56
FF	0,43	0,47	0,50
Rendement (%)	1,11	1,16	0,94
R _s (ohm)	257	180	166
R _{sh} (ohm)	3900	7300	9400

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence de la puissance du traitement entre 130 et 150W

Le traitement à 130 W donne une cellule avec une intensité de court-circuit de 0,60 mA, une tension de circuit ouvert à 0,43 V, et un facteur de forme de 0,43. Le rendement de conversion de la cellule est de 1,11%.

Le traitement à 140 W permet d'améliorer sensiblement le courant de court-circuit (0,64 mA) mais aussi le facteur de forme (0,47) ; on observe cependant une légère chute de la tension de circuit ouvert (0,38 V). Le rendement de conversion passe à 1,16%.

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

La chute de la tension de circuit ouvert se poursuit dans le cas du traitement à 150 W (0,33 V). Le courant de court-circuit chute lui aussi (0,56 mA), tandis que le facteur de forme augmente à nouveau à 0,50. Le rendement chute donc logiquement à 0,94%, soit en dessous des deux précédents traitements.

Ces résultats semblent indiquer qu'une détérioration de la couche intervient à partir de 140 W.

L'accroissement du courant de court-circuit entre 130 et 140 W peut être associé à une meilleure organisation de la couche active, entraînant une amélioration de l'efficacité du transport de charge. En parallèle, une diminution de la résistance série (R_s) et une augmentation de la résistance parallèle (R_{sh}) est observée ce qui permet d'améliorer le facteur de forme.

Entre 140 et 150 W l'amélioration des résistances série et parallèle permet d'augmenter le facteur de forme mais la chute du courant de court-circuit conduit à un rendement moindre à 150 W.

III.3.2 Traitements effectués à 90, 100 et 110 Watts

On a pu voir dans les expériences précédentes que les plaques semblent posséder une certaine sensibilité à la puissance reçue, puisque les performances mais aussi morphologies sont fortement affectées par celle-ci. Il semblerait également que le domaine de puissance étudié (130-150 W) soit capable de détériorer les plaques (diminution de la tension de circuit ouvert progressive avec l'augmentation de la puissance reçue par la cellule).

Un domaine plus faible de puissance est donc étudié, s'étendant de 90 à 110 W, afin de vérifier si de telles puissances, plus faibles que les précédentes, peuvent malgré tout provoquer un effet sur la morphologie des films polymères, mais sans provoquer de diminution de performances sur des temps comparables à ceux déjà étudiés (les résultats ici présentés concernent également des traitements de 10 mn). Les courbes $I(V)$ des trois plaques exposées à 90, 100 et 110 W sont présentées Figure 86, et les grandeurs caractéristiques des cellules résumées dans le Tableau 14.

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

Le traitement effectué à 90 W donne une valeur de V_{oc} de 0,37, un courant de court-circuit de 0,50 mA. Le facteur de forme est de 0,48 et le rendement de conversion de 0,85%.

Soumise à une puissance de 100 W, la plaque suivante voit son facteur de forme et sa tension de circuit ouvert rester presque identiques aux valeurs du traitement précédent (0,38 et 0,48 respectivement), tandis que le courant de court-circuit gagne 20% sur la valeur précédente (0,60 mA), portant le rendement de conversion à 1%.

Le traitement mené à 110 W fait chuter le courant de court-circuit à 0,52 mA, une valeur proche de celle mesurée pour le traitement à 90 W. La tension de circuit ouvert (0,38 V) et le facteur de forme (0,49) restent stables. Le rendement de conversion est donc diminué par rapport à celui de la plaque traitée à 100 W et atteint la valeur de 0,97%.

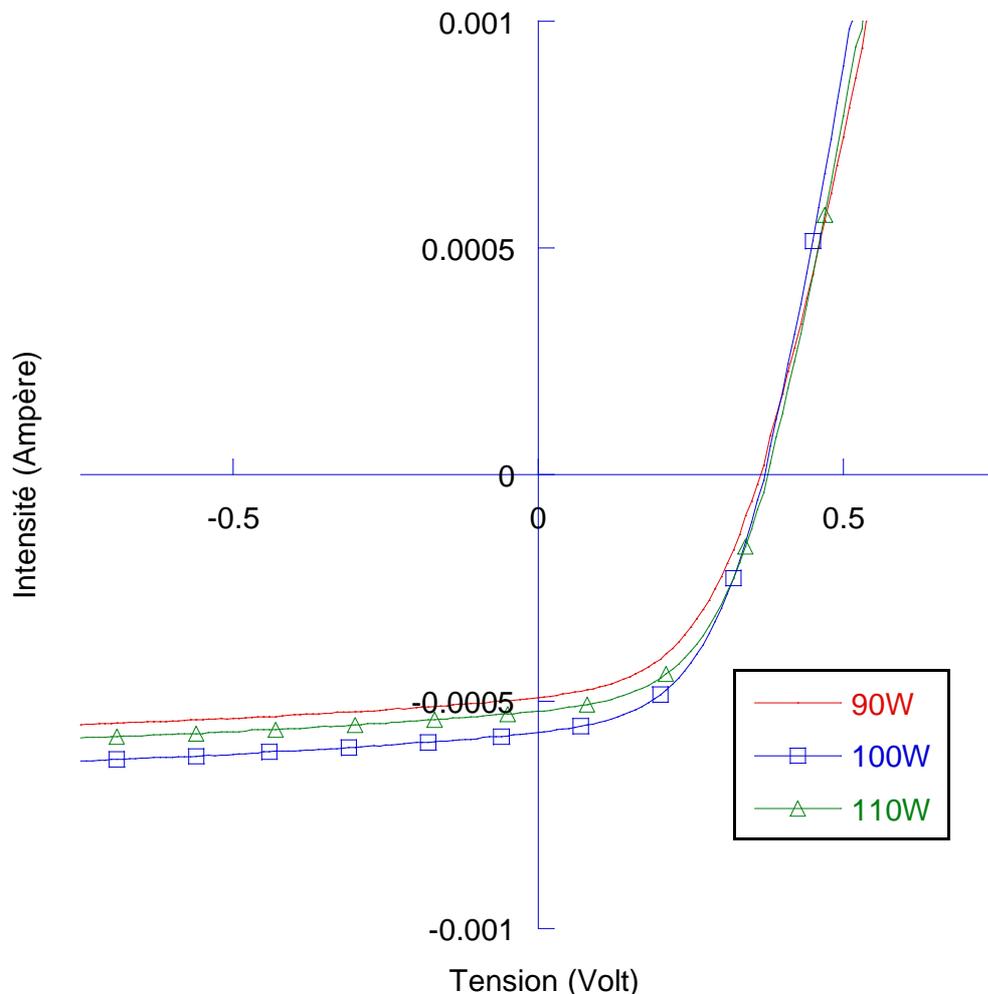


Figure 86 : Courbes I(V) de cellules traitées à 90, 100 et 110 W pendant 10 minutes

	Traitement 90W	Traitement 100W	Traitement 110W
V _{co} (Volt)	0,37	0,38	0,38
I _{cc} (mA)	0,50	0,60	0,52
FF	0,48	0,48	0,49
Rendement (%)	0,85	1	0,97
R _s (ohm)	245	192	216
R _{sh} (ohm)	7600	6200	7800

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence de la puissance du traitement entre 90 et 110 W

Comme attendu vue la forme des courbes I(V), les valeurs de résistance série sont assez proches les unes des autres avec 250 ohms pour la cellule traitée à 90 W et 200 ohms environ pour les cellules traitées à 100 et 110 W (Tableau 14).

Les cellules traitées présentent des valeurs de résistance parallèle relativement proches également à 7600 et 7800 ohms (traitements à 90 et 110 W respectivement) et une valeur plus basse de 6200 ohms pour la cellule traitée à 100 W.

L'effet du traitement micro-ondes sur la morphologie des films minces P3HT:PCBM a également été étudié afin de mieux comprendre le comportement des cellules après ce type de traitement. Dans ce but nous avons observé nos échantillons par Microscope Electronique à Transmission (MET).

La Figure 87 montre les clichés MET d'une cellule sans traitement (en haut) et d'une cellule après traitement pendant 10 minutes à 110 W (en bas).

On voit clairement un important changement de morphologie entre les deux clichés. Les zones sombres (représentant des zones riches en PCBM) sont plus localisées et de plus grandes tailles sur le cliché de l'échantillon recuit que sur celui de l'échantillon non recuit. Le traitement micro-ondes permet donc, au même titre que le traitement thermique sur plaque chauffante, d'augmenter la ségrégation entre le P3HT et le PCBM dans la couche active.

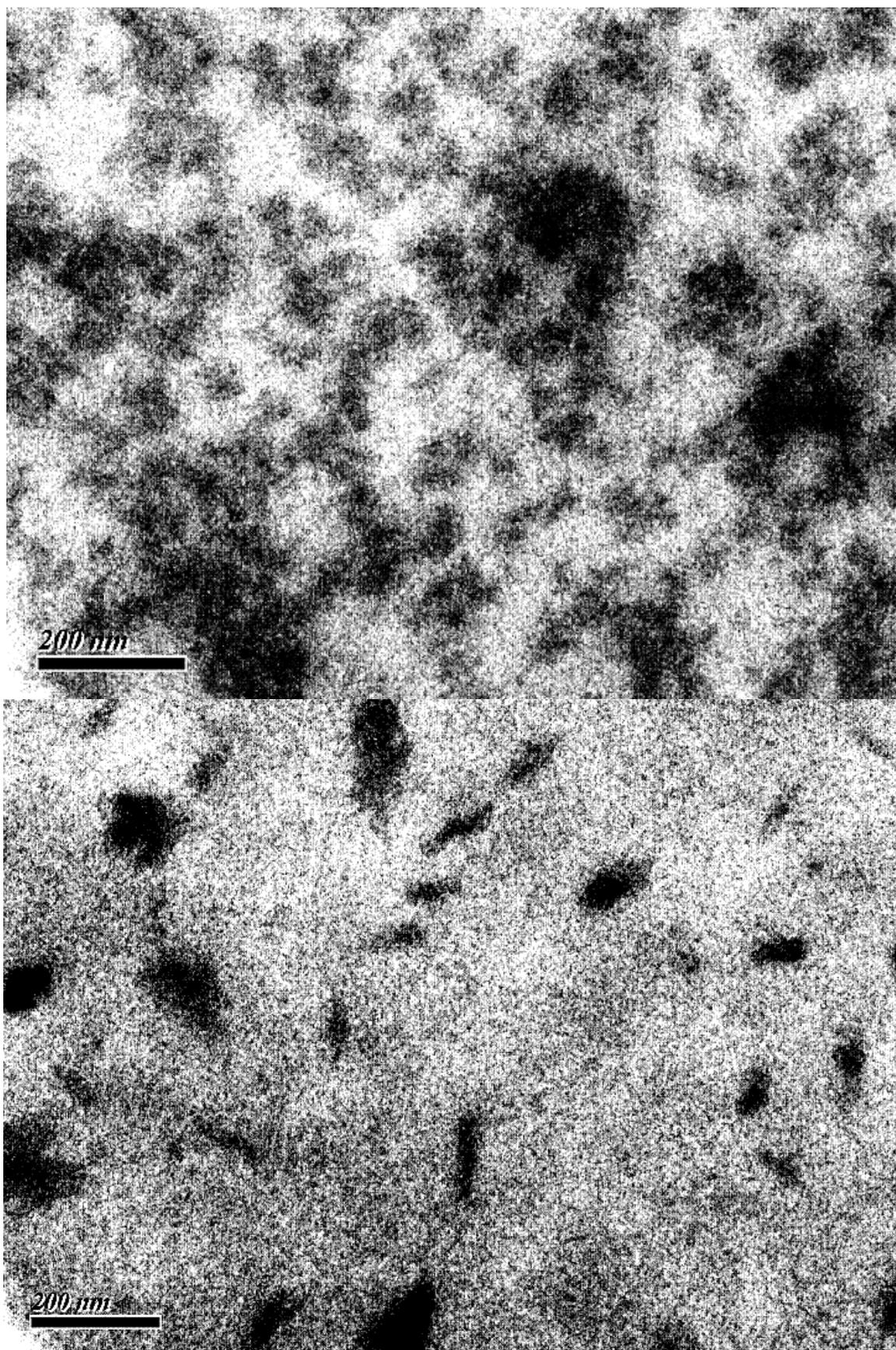


Figure 87 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 10 minutes à 110 Watts (bas)

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

III.3.3 Conclusion sur l'influence de la puissance émise sur les performances photovoltaïques des cellules

D'après le Tableau 15, il semble qu'un traitement à 130 et 140 W pendant 10 minutes permet d'obtenir les meilleures valeurs de tension de circuit ouvert de courant de court-circuit. Au-dessous et au-dessus de ces valeurs les performances diminuent.

Une diminution du temps de traitement peut être une solution envisageable pour ne pas endommager la couche active. De plus, raccourcir le temps de traitement de la couche est tout à fait intéressant d'un point de vue industriel puisque cela permet d'augmenter la cadence de production. Le paragraphe suivant portera donc sur l'influence du temps de traitement sur les performances photovoltaïques des dispositifs créés à l'IMS.

	90W	100W	110W	130W	140W	150W
V _{co} (Volt)	0,37	0,38	0,38	0,43	0,38	0,33
I _{cc} (mA)	0,50	0,60	0,52	0,60	0,64	0,56
FF	0,48	0,48	0,49	0,43	0,47	0,50
Rendement (%)	0,85	1	0,97	1,11	1,16	0,94

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des performances photovoltaïques des cellules traitées à 90, 100, 110, 130, 140 et 150 W

III.4 Importance du moment et de la durée du traitement micro-onde sur les performances photovoltaïques des cellules

III.4.1 Influence du temps de traitement micro-ondes sur les spectres UV-visible des couches minces déposées par spin coating

Afin de vérifier l'influence du temps de traitement sur la morphologie du film, l'absorption dans le visible de couches de P3HT:PCBM traitées à 150 W est mesurée. Le spectre UV-visible de la couche est pris avant traitement, après 5 minutes et 15 minutes de traitement et entre 400 et 650 nm, domaine de longueur d'onde où l'essentiel de l'absorption des cellules à base de P3HT:PCBM peut être observé. La structure des lames étudiées est verre/ITO/P3HT:PCBM. On peut ainsi savoir si la montée en température des couches polymères et de la plaque de verre/ITO est lente ou rapide, et donc savoir si de longs temps de chauffage pourraient encore modifier la ségrégation du film, entraînant un changement éventuel dans les performances photovoltaïques. Les trois spectres sont représentés dans la Figure 88.

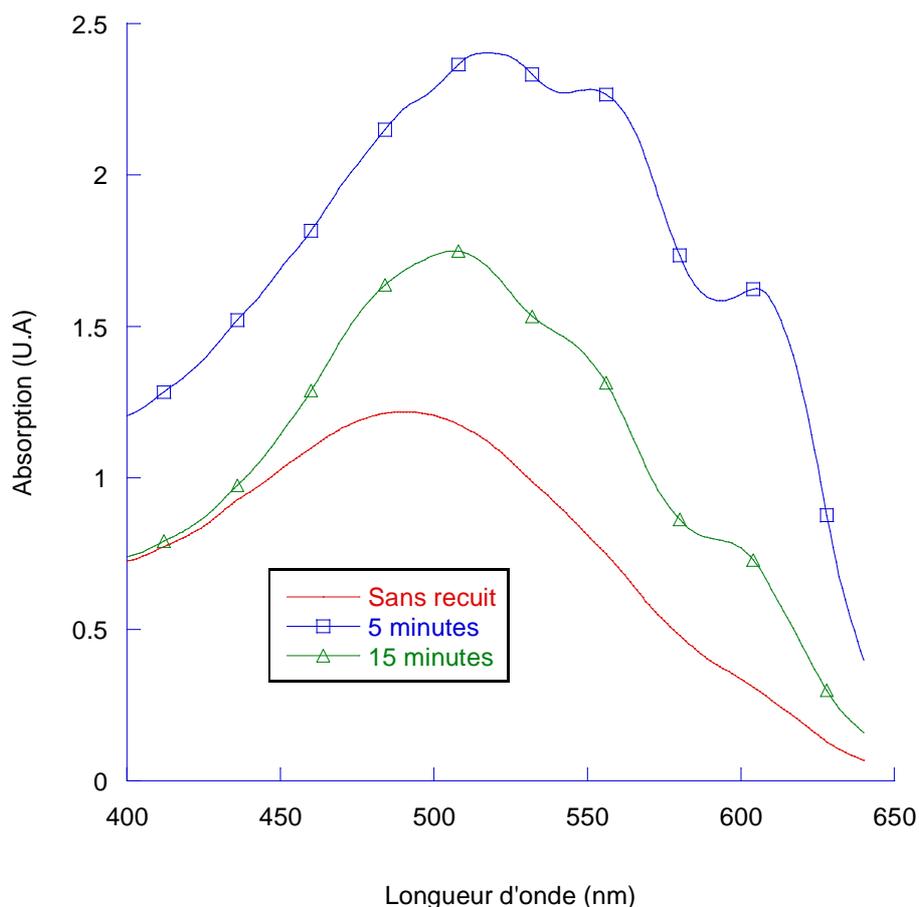


Figure 88 : Spectre UV-visible de couches minces de P3HT:PCBM non traitée, traitées à 150W 5 minutes et 15 minutes (substrat verre)

On voit bien l'effet du traitement ici : dès les 5 premières minutes, le spectre est entièrement modifié. De 490 nm, le maximum d'absorption passe à 517 nm, ce qui traduit une réorganisation des chaînes de P3HT vers un meilleur recouvrement des orbitales moléculaires. La couche active passe donc d'un état presque amorphe (aspect peu défini du spectre) vers un état plus cristallin. Cette tendance est confirmée par l'apparition de maxima secondaires. Ces bandes d'absorption n'apparaissent que lorsque les chaînes de P3HT sont stériquement proches, entraînant un recouvrement des orbitales moléculaires et permettant les transitions π - π^* interchaînes autrement interdites¹⁷⁻¹⁸.

On observe sur le spectre du traitement de 15 minutes un décalage vers le bleu du maximum d'absorption par rapport au traitement de 5 minutes, qui passe de 517 à 507 nm. Les pics secondaires présents à 551 et 605 nm disparaissent au profit

d'épaulements. Un tel décalage traduit une diminution de la longueur de conjugaison apparente : il y a donc peut être eu détérioration de la couche active.

III.4.2 Influence du moment du traitement (avant ou après dépôt de la cathode) sur les performances photovoltaïques

Le moment auquel le traitement thermique est conduit est primordial dans les performances finales des cellules photovoltaïques comme nous avons pu le voir dans le paragraphe III.2 dans le cas du traitement thermique. Tous les traitements effectués jusqu'alors l'ont été avant de déposer la cathode d'Aluminium. La raison de ce choix est que l'Aluminium est réfléchissant aux ondes centimétriques. Nous avons donc supposé au début de cette étude que le traitement micro-onde serait fortement perturbé sur une cellule dont la cathode aurait déjà été déposée.

Afin de confirmer l'influence de la place du traitement dans le procédé de fabrication de la cellule dans ses performances finales dans le cas des traitements micro-ondes, des cellules sont réalisées. L'une est traitée à 110 W avant dépôt de la cathode d'Aluminium tandis que l'autre est traitée à 110 W après ce dépôt. Le temps de traitement est fixé à 10 minutes. Les courbes I(V) de ces cellules sont présentées Figure 89.

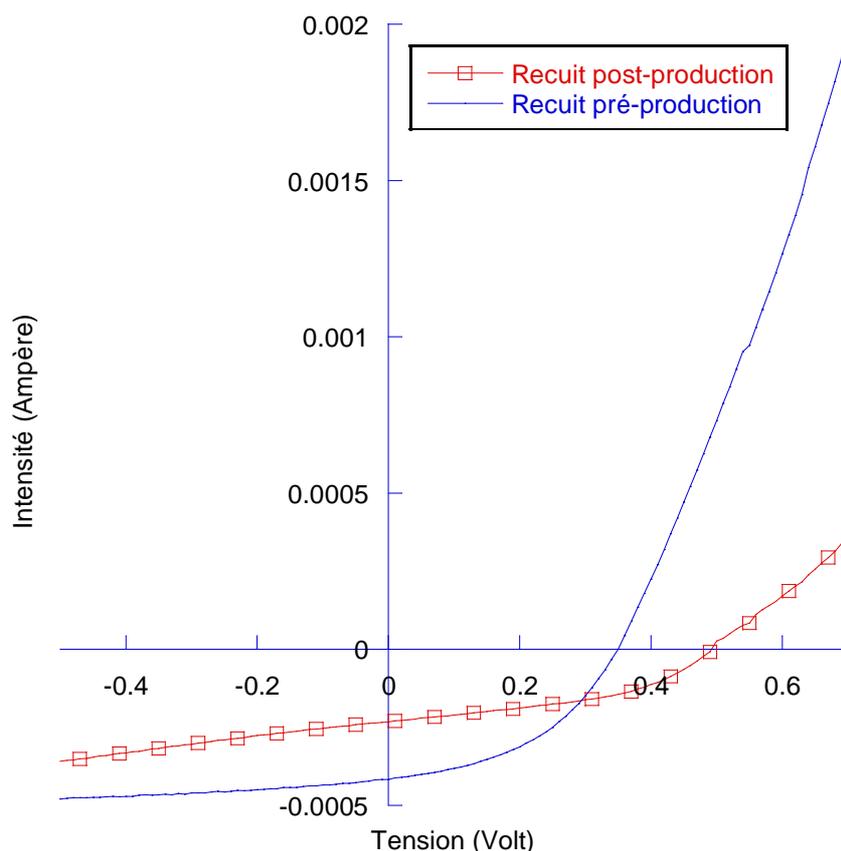


Figure 89 : Courbes I(V) de cellules traitées à 110 W pendant 10 minutes, avant et après dépôt de la cathode

	Traitement pré-production	Traitement post-production
V _{co} (Volt)	0,36	0,51
I _{cc} (mA)	0,41	0,26
FF	0,42	0,42
Rendement (%)	0,60	0,55
R _s (ohm)	275	570
R _{sh} (ohm)	4650	5135

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement dans le cas d'un traitement micro-ondes de 10 minutes à 110 W

Le traitement d'une durée de 10 mn en pré-production permet d'obtenir un courant de court-circuit de 0,41 mA et un facteur de forme de 0,42, tandis que la tension de circuit ouvert est de 0,36 V. Le rendement de la plaque est donc de 0,6 % (Tableau 16).

Un traitement de 10 mn à 110 W après dépôt de la cathode ne permet d'obtenir une valeur de courant de court-circuit de 0,26 mA, ce qui est bien en-deçà de la valeur du traitement pré-production. Le facteur de forme est le même. C'est en revanche de la valeur de tension de circuit ouvert que provient la grande différence entre les deux types

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

de traitements : là où cette valeur a tendance à diminuer par rapport aux cellules non traitées dans le cas du traitement avant évaporation, celle-ci augmente dans le cas du traitement post-production ; elle est de 0,51 V dans notre cas. Le rendement est donc de 0,55%.

On peut voir que si on est tenté de juger la cellule traitée après le dépôt d'Aluminium de meilleure qualité par rapport à la cellule produite pré-production à première vue de part un bien meilleur V_{co} (plus proche de l'état de l'art), le rendement de conversion de la cellule traitée post-production est inférieur à celui de la cellule traitée pré-production, qui compense sa mauvaise tension de circuit ouvert par une valeur de courant de court-circuit très importante.

L'étude présentée en début de chapitre et concernant les traitements thermiques est donc confortée puisque la tendance à l'augmentation du courant de court-circuit et du facteur de forme mais la baisse de la tension de circuit ouvert est observée dans le cas d'un traitement post-production par rapport à un traitement pré-production.

On observe, contrairement au cas des traitements thermiques présentés plus tôt, une plus forte valeur de la résistance série dans le cas du traitement pré-production que dans le cas du traitement post-production (Tableau 16). La valeur de résistance parallèle quant à elle est du même ordre de grandeur, même si légèrement meilleure dans le cas du traitement post-production.

Une nouvelle série de plaque est produite, et cette fois-ci le temps du traitement est fixé à 20 minutes, toujours à 110 W. Le but est ici de voir dans quelle mesure le traitement continue d'influencer la couche active dans les deux cas de traitements étudiés passés les 10 minutes jusqu'ici utilisées comme temps de référence pour nos traitements. Les courbes $I(V)$ de ces cellules sont reportées Figure 90.

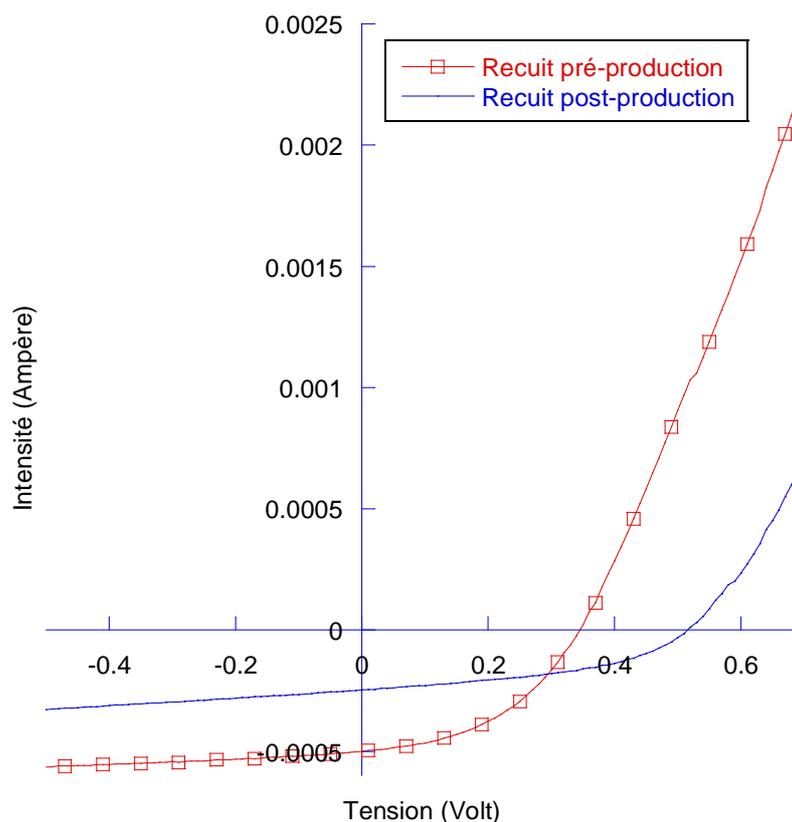


Figure 90 : Courbes I(V) de cellules traitées à 110 watts pendant 20 minutes, avant et après le dépôt de la cathode

	Traitement pré-production	Traitement post-production
Vco (Volt)	0,35	0,52
Icc (mA)	0,49	0,25
FF	0,43	0,39
Rendement (%)	0,76	0,50
Rs (ohm)	245	535
Rsh (ohm)	4200	5575

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des grandeurs I(V) pour l'étude de l'influence du moment du traitement dans le cas d'un traitement micro-ondes de 20 minutes à 110 W

Si l'on compare les traitements de 10 et 20 minutes à 110W, le traitement de 20 mn en pré-production apporte encore une amélioration du courant de court-circuit avec une valeur de 0,49 mA. Le facteur de forme comme la tension de circuit ouvert restent identiques (avec des valeurs respectives de 0,43 et 0,35). Le rendement se trouve donc encore amélioré et atteint 0,76%.

Chapitre III : Recuits micro-ondes de cellules photovoltaïques organiques

Le traitement de la couche pour une durée de 20 mn en post-production ne change pas le constat d'infériorité par rapport au traitement pré-production, et possède même un rendement de conversion légèrement inférieur (0,50%) à la cellule traitée 10mn de part un facteur de forme de seulement 0,39. La tension de circuit ouvert (0,52V) et le courant de court-circuit (0,25mA) ne semble pas affectés par la durée accrue du traitement.

Les valeurs de résistance série et parallèle semblent suivre la même évolution que dans le cas du traitement de 10 minutes (Tableau 17).

Il apparaît donc qu'il convient de traiter les couches avant dépôt de la cathode et de préférence pour une durée de 20 minutes.

De plus, vu le comportement aux temps de traitement longs, la présence de la cathode semble être, comme attendu, un paramètre très perturbant pour l'efficacité de ce traitement. Celle-ci crée en effet un minimum de champ électrique, limitant ainsi la génération de courant nécessaire à l'échauffement par effet Joule. De plus, elle facilite l'écoulement des charges créées par le champ électrique et limite donc considérablement l'échauffement de la couche active sous la cathode. Il se peut donc que le traitement observé ait été mené grâce aux zones ne possédant pas de cathode, qui ont chauffé normalement. Par conduction, la chaleur s'est propagée dans la couche et a permis une réorganisation partielle de celle-ci.

La microscopie optique va nous donner des indices sur les mécanismes conduisant à ces comportements au traitement. La Figure 91 représente des clichés pris en grossissement *20 de couches actives vues de dessous la cathode, au travers du substrat d'une cellule ayant subi un traitement à 110W 20 minutes.

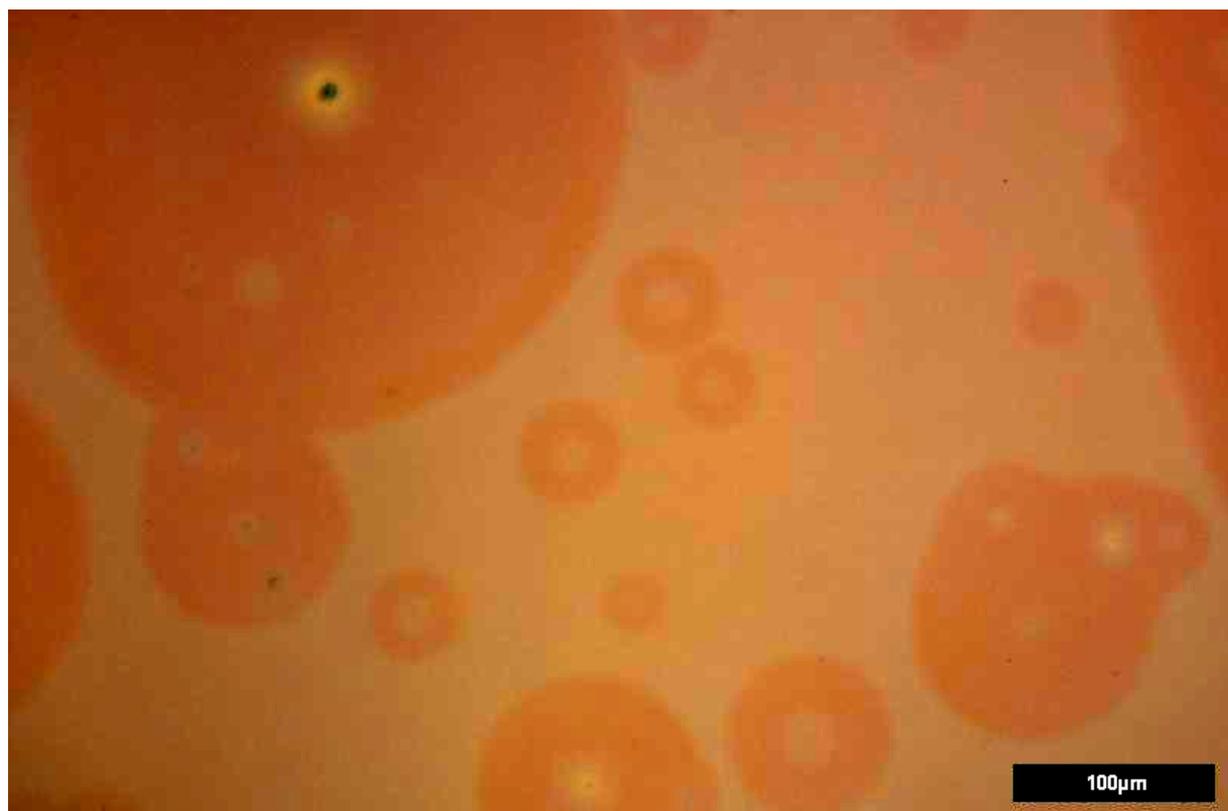


Figure 91 : Clichés pris en microscopie optique montrant l'état des couches minces de P3HT:PCBM traitées à 110W pendant 20mn

Les cellules n'ayant subi aucun traitement présentent une couche active uniforme, ne présentant ni dendrites ni séparation de phase.

Les cellules ayant été traitées à 110W après le dépôt de la cathode présentent en revanche des domaines de couleur de forme circulaire présentant parfois une tâche noire au centre. Il n'est pas clair, de part le caractère aléatoire de la présence de cette tâche centrale, que celle-ci soit un cristal de PCBM en formation. De plus, nous avons vu dans un précédent paragraphe que la cathode semblait empêcher la formation de telles cristallites. Il s'agit donc peut-être de défauts présents dans la couche avant le traitement et ayant servi de point de nucléation à un changement de phase ou de morphologie de la couche active, ce que peut supporter la forme circulaire des figures observées. Il est également tout à fait possible que des défauts soient au centre des cercles ne présentant pas de tâches mais ne soient pas visibles ici de part leur taille. Cela laisse donc en suspend la question de l'existence de cristallites de PCBM, plus petites, qui n'auraient pas eu le temps de grandir davantage. Seul un traitement plus long ou à plus forte puissance permettrait une croissance respectivement plus aboutie ou plus rapide

de ces cristallites et d'en prouver l'existence. Si ce sont de simples défauts (poussières par exemple), ceux-ci ne devraient pas voir leur taille augmenter.

III.5 Traitement sur substrat de PET

Les traitements micro-ondes ont également été effectués sur substrat souples en PET. La technique d'enduction utilisée pour les dépôts est le Doctor Blade. Cependant cette étude ayant été réalisée en fin de thèse, seules les études des couches au niveau optique ont pu être menées. Les dispositifs correspondant n'ont pas été fabriqués et caractérisés.

Une étude préliminaire a été menée afin de déterminer l'influence du solvant utilisé pour le dépôt sur les propriétés d'absorption finales de la couche active.

Des couches minces de P3HT:PCBM ont donc été déposées à partir de solution dans le toluène, le chlorobenzène, l'*ortho*-dichlorobenzène et le tétrahydronaphtalène sur un substrat PET/ITO sans couche de PEDOT:PSS. Nous avons ainsi voulu éviter de faire entrer en jeu la qualité de la couche de PEDOT:PSS, que nous considérons comme un facteur à même de fausser les résultats de part sa faible reproductibilité quand elle est déposée par Doctor Blade. Les spectres UV-visibles de ces couches ont été pris sur les couches telles que déposées, puis après 5mn de traitement à 10W et 15 minutes de traitement à 10 W. Les puissances de traitement sont beaucoup plus faibles que dans le cas du substrat verre car passée la puissance de 12 W, le substrat PET commence à se détériorer.

III.5.1 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le toluène

Les spectres UV-visibles des couches déposées à partir d'une solution dans le toluène sont présentées Figure 92. La concentration de la solution utilisée pour le dépôt est de seulement 5 mg/mL, en P3HT et en PCBM. Nous avons pris le parti d'utiliser une solution relativement diluée car la solubilité du PCBM dans le toluène est mauvaise. Des agrégats auraient donc pu se former en solution et gêner les mesures UV-visible.

La concentration utilisée pour les études concernant les trois autres solvants sera de 20 mg/mL pour le P3HT et le PCBM.

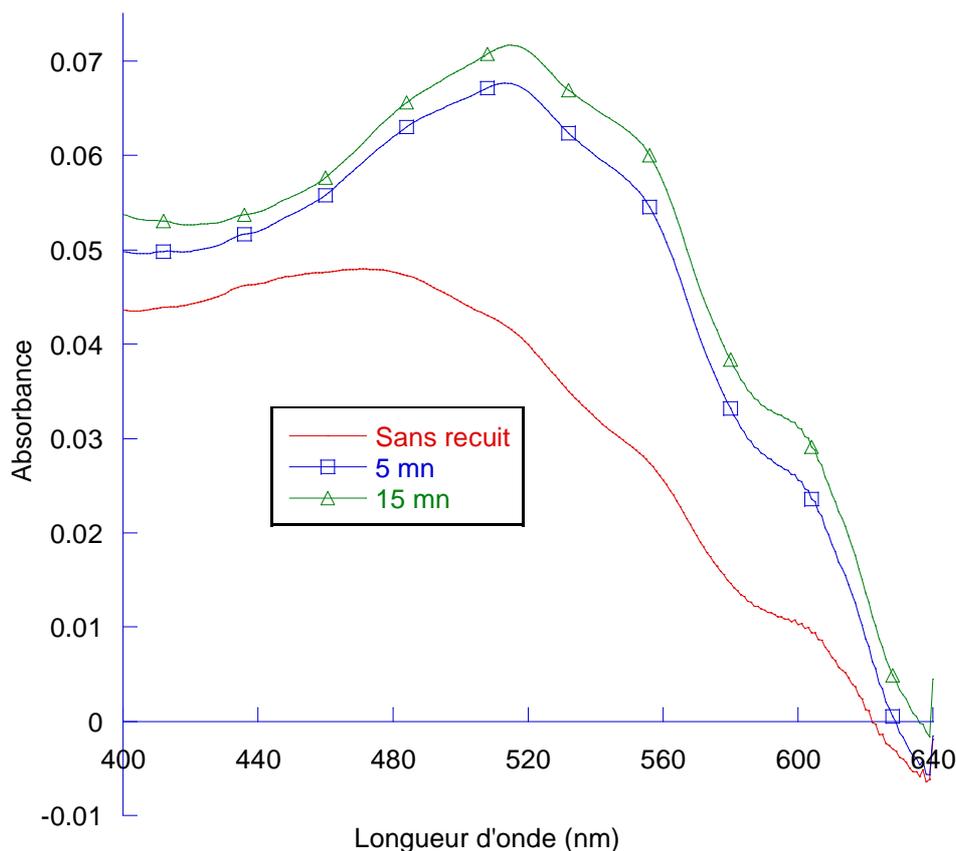


Figure 92 : Spectres UV-visible d'une couche mince de P3HT:PCBM déposée au Doctor Blade en solution toluène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10 W

La couche non traitée présente une certaine texturation comme l'atteste la présence d'épaulements aux environ de 515 nm, 555 nm et 600 nm. Le maximum d'absorption se situe néanmoins à seulement 471 nm, ce qui en fait une couche de très mauvaise qualité pour les applications photovoltaïques (plus le maximum d'absorption se trouve dans les hautes énergies, c'est-à-dire dans les basses longueurs d'onde, et plus la capacité de la couche à générer des excitons est basse).

Le traitement de 5 minutes apporte non seulement une amélioration de l'absorption de la couche dans tout le domaine de longueur d'onde étudié, mais aussi un changement dans la morphologie de la couche de P3HT:PCBM, comme l'attestent le déplacement du maximum d'absorption vers une valeur de 513 nm, et le renforcement considérable de l'intensité des épaulements. Tous ces changements montrent une réorganisation de la couche, vers une plus grande cristallinité c'est-à-dire une plus grande démixtion du mélange P3HT:PCBM. Le traitement a donc une influence majeure, comme prévu, sur la capacité de la couche à générer des excitons, et certainement à transporter les porteurs de charge via l'augmentation de la cristallinité de la couche.

Le traitement de 15 minutes n'apporte que de faibles changements par rapport au traitement de 5 minutes. On observe un léger effet bathochrome (glissement du maximum d'absorption de 513 à 515 nm) et une légère augmentation de l'absorption.

En conclusion, on peut voir que le traitement micro-onde est parfaitement réalisable sur un substrat souple tel que le PET. L'utilisation du toluène reste problématique de part la faible solubilité du PCBM dans ce solvant, mais permet en revanche d'obtenir des couches de P3HT:PCBM bien organisées.

III.5.2 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le chlorobenzène

Les spectres UV-visibles des couches déposées à partir d'une solution dans le chlorobenzène sont présentées Figure 93.

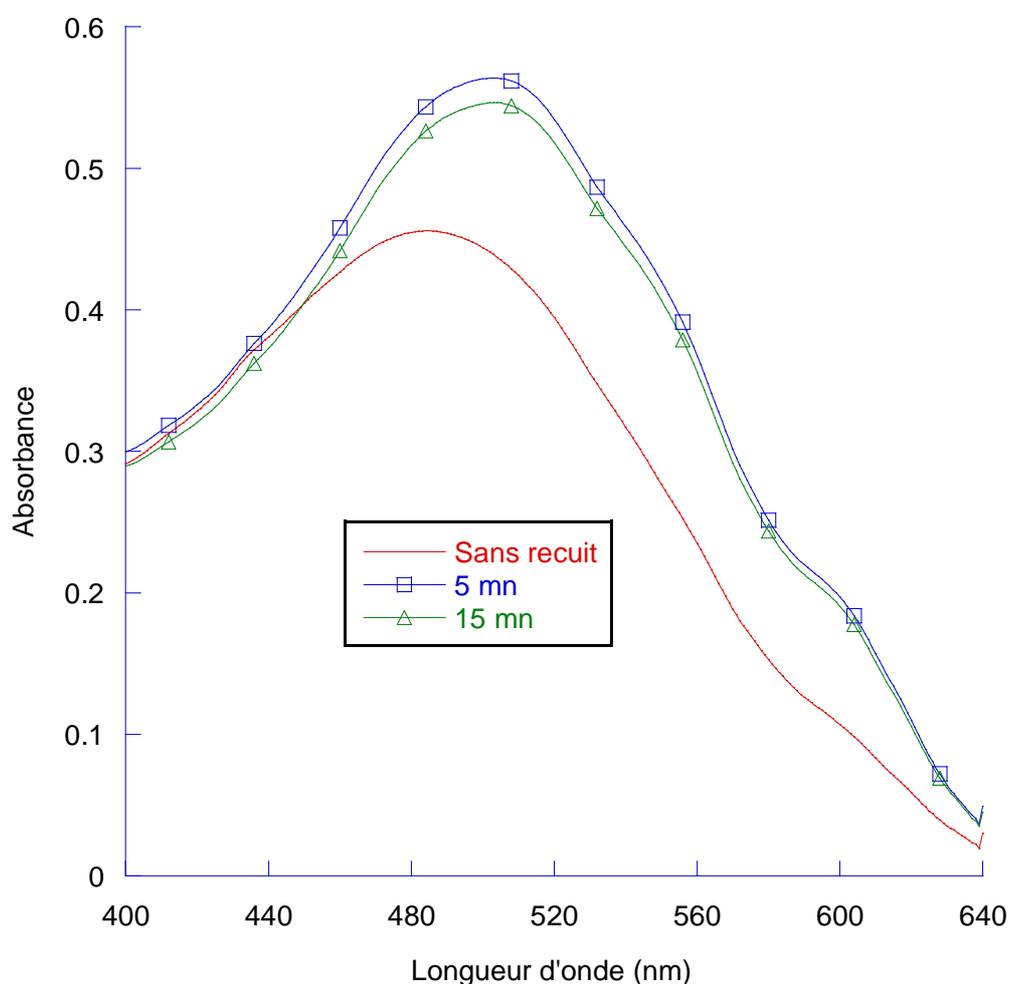


Figure 93 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution chlorobenzène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10W

Le maximum d'absorption se situe pour la couche non traitée à 485 nm, bien plus haut que dans le cas du toluène. On a donc une meilleure capacité à générer des excitons dans

la couche active dans le cas d'une couche déposée à partir d'une solution dans le chlorobenzène que dans le cas d'une couche déposée à partir d'une solution dans le toluène.

Néanmoins, la surprise vient du fait que le traitement de 5 minutes n'apporte pas un aussi grand décalage dans le rouge du spectre d'absorption que dans le cas du toluène. Le maximum ne se déplace en effet que de 18 nm (contre 52 dans le cas du toluène !) pour arriver à 503 nm (contre 513 dans le cas du toluène). La plus grande absorption observée avec le chlorobenzène qu'avec le toluène est due à une épaisseur plus importante, elle-même due à une concentration en P3HT:PCBM de la solution utilisée pour le dépôt plus importante. Néanmoins, la couche déposée dans le toluène semble capable d'absorber des photons un peu plus loin dans le rouge que la couche déposée dans le chlorobenzène.

Le traitement de 15 minutes ne change pas cet état de fait. On observe une stagnation du maximum d'absorption à 503 nm, et pas de modification notable des épaulements présents.

Concernant ces épaulements, aussi bien dans le cas du traitement de 5 minutes que dans le cas du traitement de 15 minutes, on observe également que leur intensité par rapport au reste de la courbe est beaucoup plus importante dans le cas du toluène que du chlorobenzène. Ceci, avec la valeur du maximum d'absorption plus importante que dans le cas du chlorobenzène, semble indiquer un degré de cristallinité de la couche bien plus grand dans le cas du toluène.

III.5.3 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le dichlorobenzène

Les spectres UV-visible des couches déposées à partir d'une solution dans le dichlorobenzène sont présentés Figure 94.

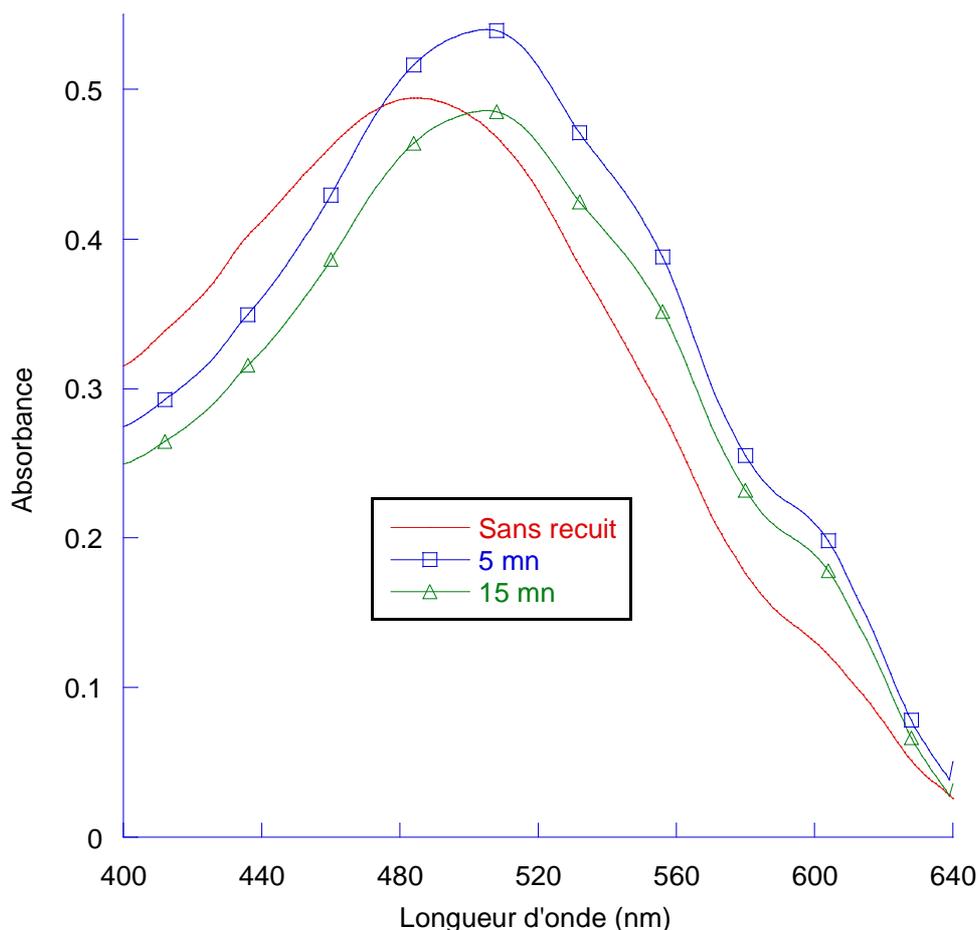


Figure 94 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution dichlorobenzène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10 W

L'évolution des spectres UV-visible pour les couches déposées par dichlorobenzène est très semblable aux couches réalisées par chlorobenzène.

Sans traitement, le maximum d'absorption se trouve à 485 nm tandis que les traitements à 5 et 15 minutes portent cette valeur à 505 nm, soit 2 nm de mieux seulement que le chlorobenzène. Les épaulements présents sont les mêmes, et là encore leur intensité relative par rapport au pic principal est assez faible.

III.5.4 Couche mince déposée à partir d'une solution dans le tétrahydronaphtalène

Le tétrahydronaphtalène, grâce à son haut point d'ébullition (207°C), est généralement considéré comme un solvant intéressant pour déposer les couches minces de P3HT:PCBM dans le cadre d'un dépôt au spin coating. En effet, de part un séchage lent de la couche, on obtient un grand degré d'organisation de la couche sans même avoir à la recuire¹⁴⁹.

Il en va autrement pour le dépôt au Doctor Blade, comme l'atteste les spectres UV-visibles présentés Figure 95.

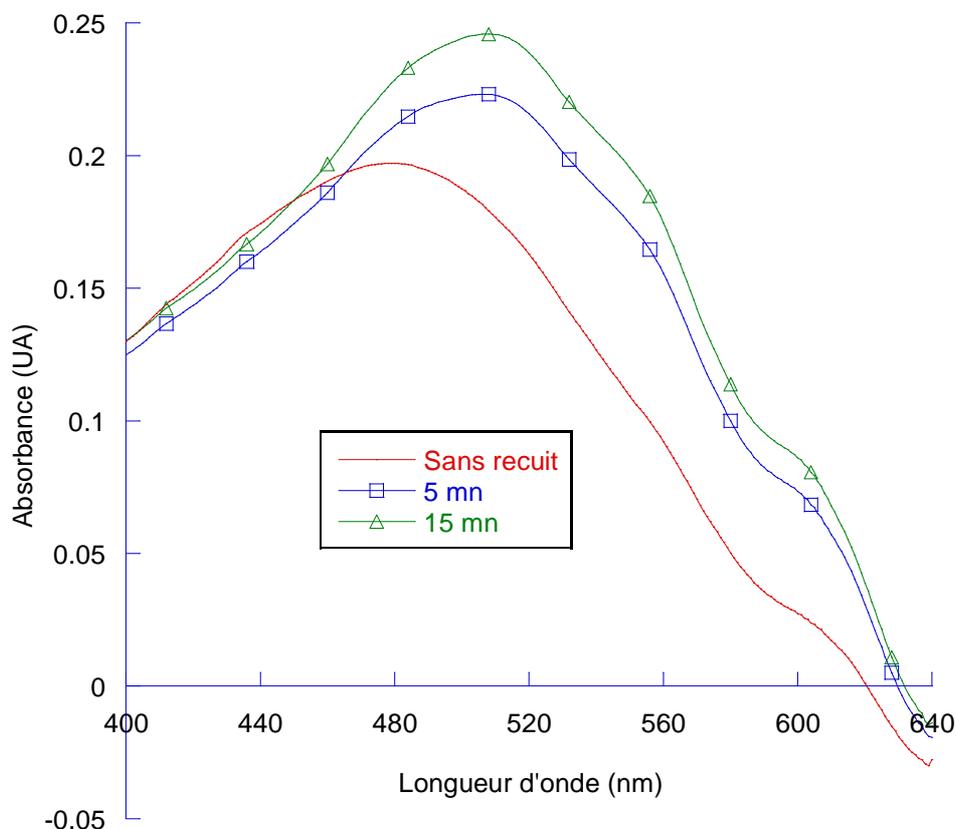


Figure 95 : Spectres UV-visible de couche mince de P3HT:PCBM déposé au Doctor Blade en solution tétrahydronaphtalène sans traitement, et traité 5 et 15 minutes à 10W

On peut y voir un maximum d'absorption à seulement 479 nm, ce qui le rend moins bon que le chlorobenzène et le dichlorobenzène, bien que légèrement meilleur que le toluène. Le traitement permet de le rendre meilleur que le chlorobenzène et le dichlorobenzène avec un maximum à 507 nm dans le cas du traitement de 5 minutes et de 508 nm dans le cas du traitement de 15 minutes. Les épaulements sont semblables à ceux observés pour le chlorobenzène et le dichlorobenzène.

Si le temps imparti par cette thèse l'avait permis, le dichlorobenzène aurait été choisi pour étudier les performances photovoltaïques de dispositifs déposés par Doctor Blade sur substrat souple et traitement par micro-onde. En effet, c'est le solvant qui permet d'obtenir les meilleurs spectres d'absorption sans traitement, mais présente aussi une forte évolution de ce spectre lors du traitement. Le toluène aurait aussi été un candidat intéressant, mais la faible solubilité du PCBM dans ce solvant et donc les faibles

épaisseurs envisageables pour la couche active auraient certainement entraîné des performances faibles dans les dispositifs photovoltaïques organiques souples.

III.5.5 Etude au microscope électronique à transmission de couches minces déposées grâce au chlorobenzène et traitées par micro-ondes

Des clichés TEM sont réalisés afin de vérifier l'effet du traitement micro-onde sur la morphologie de la couche P3HT:PCBM lorsque celle-ci est déposée sur un substrat en PET/ITO. Les clichés sont présentés Figure 96 et Figure 97.

Le traitement entraîne une plus grande démixtion du mélange P3HT:PCBM. On peut en effet voir sur la Figure 96 que des objets de plus de 200nm font leur apparition sur le cliché de la couche traitée 5mn à 10W. Pour autant, la nanostructuration du mélange n'est pas complètement altérée comme le montre la Figure 97 : les clichés, réalisés à Haute Résolution, montrent de grandes similitudes. Il y a donc eu ségrégation partielle du mélange. D'une part, le PCBM a suffisamment diffusé pour commencer à former de plus grands ensembles (Figure 96), mais d'autre part il est resté suffisamment mélangé au P3HT pour préserver une structuration à l'échelle nanométrique (Figure 97). L'ordre de la couche active à courte distance est donc peu altéré tandis que l'ordre à longue distance est grandement modifié.

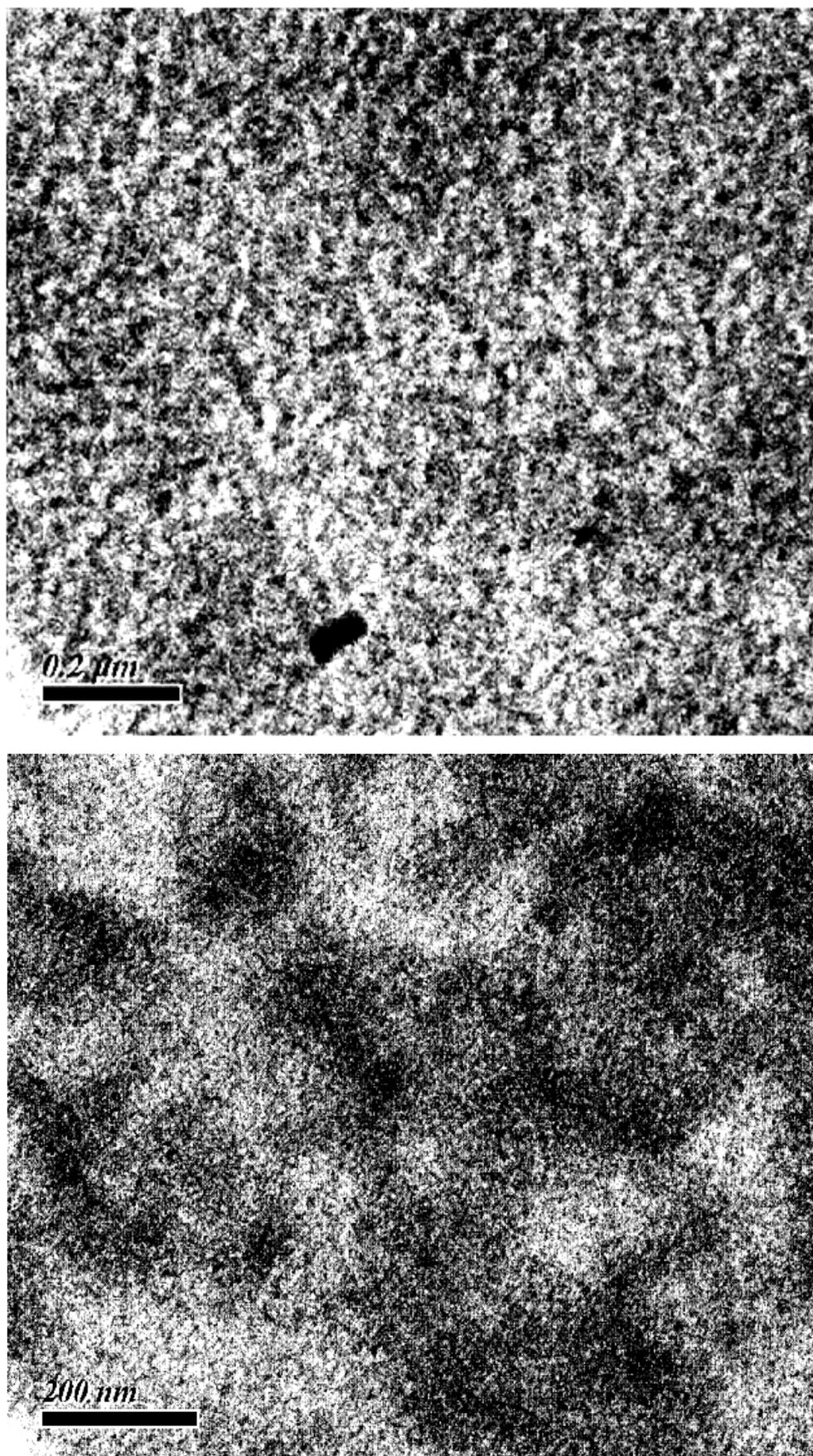


Figure 96 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM déposé sur PET/ITO n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 5 minutes à 10 Watts (bas)

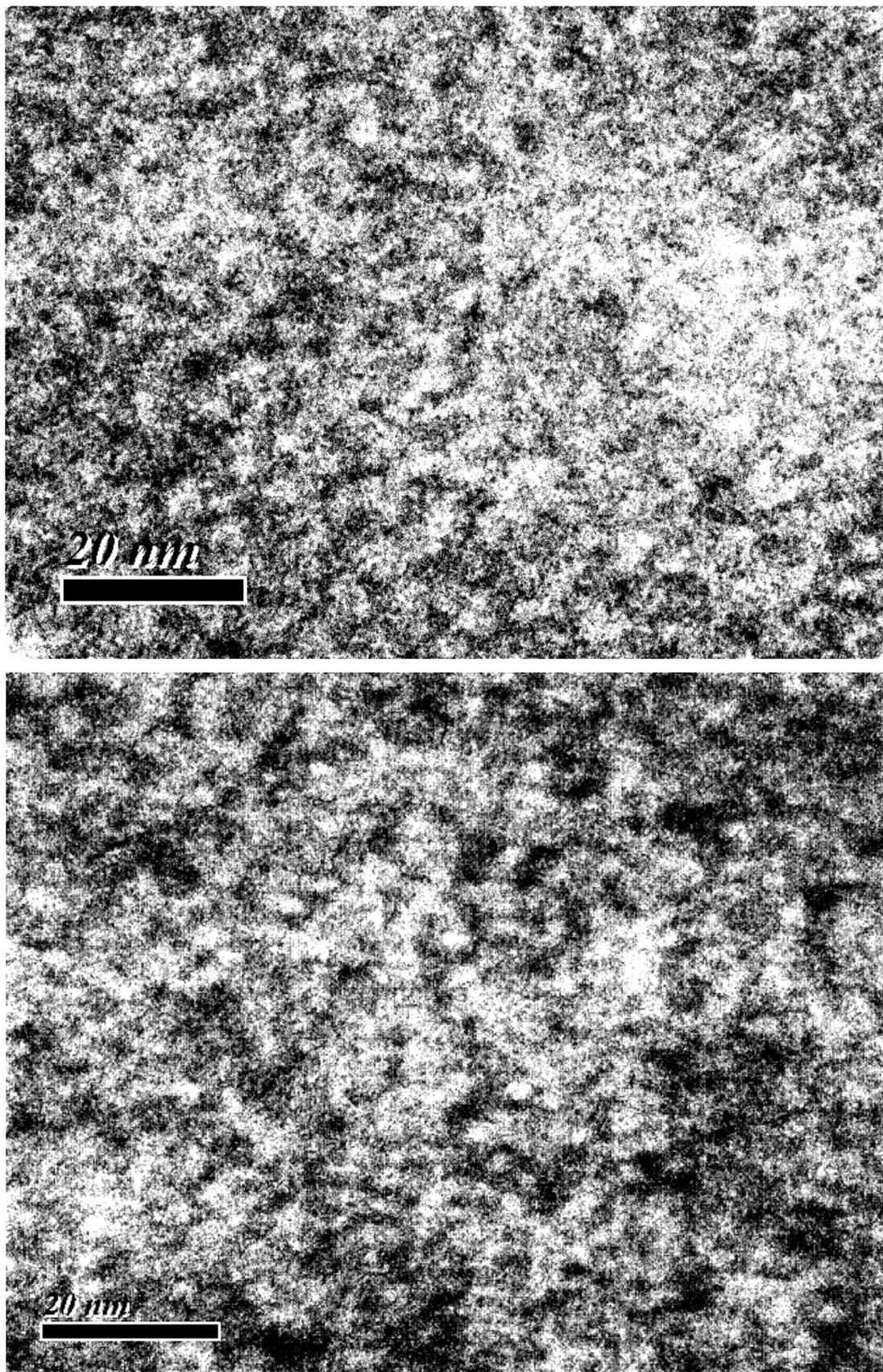


Figure 97 : Clichés MET pris de face d'un film P3HT:PCBM déposé sur PET/ITO n'ayant pas subi de traitement (haut) et ayant subi un traitement de 5 minutes à 10 Watts (bas)

Conclusion du chapitre III

Nous avons donc pu voir que le traitement micro-onde est une option tout à fait viable pour le recuit des couches actives des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère. Dans le cas de traitement menés sur des substrats en verre, les paramètres ayant donnés les meilleurs performances sont un traitement de 140 W, d'une durée de 10 minutes et mené avant le dépôt de la cathode.

De nombreuses optimisations restent néanmoins nécessaires : les phénomènes d'interfaces et de morphologie doivent être mieux étudiés et compris afin de mieux comprendre la chute de tension de circuit ouvert observée lors des traitements pré-production. De même, la puissance du traitement post-production et sa durée doivent être mieux couvertes afin de déterminer les paramètres optimaux.

Le temps imparti à cette thèse ne nous a malheureusement pas permis d'étudier l'influence d'un traitement micro-ondes sur les performances des dispositifs photovoltaïques déposés sur substrat souple. Les études UV-visible et de microscopie optique nous permettent néanmoins d'affirmer que celui-ci a un effet notable, comme dans le cas du traitement sur substrat verre, sur la morphologie de la couche active. Les performances devraient donc être affectées par ce type de traitement.

La pénétration réelle des ondes dans la cellule reste encore à étudier : si trois cellules sont mises dans la cavité résonnante suivant l'axe z , quelle sera la distribution des performances ? Sera-t-elle homogène, ce qui serait très encourageant pour la suite, ou bien peut-on voir des différences entre la cellule centrale et les cellules périphériques ? Ou encore y aura-t-il des différences entre la cellule la plus proche de la source (face à l'onde incidente) et les cellules situées derrière ?

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Afin de permettre la production de cellules photovoltaïques organiques souples sur le site industriel de Sony Dax Tec, une étude de la faisabilité de cellules et modules grandes surfaces grâce à deux procédés a été menée.

Les cellules grandes surfaces ont tendance à posséder de faibles rendements de conversion à cause de l'effet néfaste de la résistance de l'anode en ITO sur la densité de courant et le facteur de forme de ces cellules. Une solution a été proposée à la problématique des piètres performances obtenues par les cellules grandes surfaces. Des modules constitués de cellules unitaires de petite taille (environ 1 cm²) ont été produits et leurs performances photovoltaïques étudiées. Il apparaît que de tels modules constituent une excellente alternative aux cellules grandes surfaces puisque lorsque bien réalisés, la seule perte de performance observable consiste en l'aire perdue par la connexion des différentes cellules. Les technologies de gravure LASER doivent permettre de réduire cet espace inutilisé à une aire tout à fait négligeable par rapport aux dimensions des cellules ici étudiées.

Nous avons donc démontré la faisabilité de la production de cellules photovoltaïques organiques grandes surfaces souples. Il est à noter que tous les résultats produits sur le procédé microgravure et Doctor Blade l'ont été en atmosphère non contrôlée, et qu'aucun de ces dispositifs n'a subi de recuit.

Afin de répondre à la difficulté d'effectuer un tel recuit dans le cadre d'une production en continu et de masse, une étude portant sur le traitement micro-ondes de cellules photovoltaïques a été présentée. Les avantages et inconvénients d'une telle technique ont été présentés, et l'influence des paramètres puissance et place du traitement dans le processus de fabrication a été étudiée. Dans l'état actuel de l'étude, il semble que ce mode de traitement ne permette pas d'atteindre les performances autrement atteignables grâce à un recuit thermique. Néanmoins, seul un faible domaine de puissance a été couvert, et seuls des dispositifs sur verre ont été réalisés. Des temps très courts de traitements micro-onde sont envisageables sur substrat PET de part la plus faible inertie thermique du substrat, laissant la porte ouverte à une application en ligne du traitement micro-onde.

Conclusion générale

De nombreux travaux restent à mener afin de démontrer le potentiel de production de cellules photovoltaïques organiques souples. En premier lieu, on notera qu'aucune étude n'a été menée sur la durée de vie de ces dispositifs. Non encapsulés, ceux-ci ont généralement des demi-vies très courtes, et il convient de trouver des solutions à ce problème. Ces solutions existent d'ors et déjà dans l'industrie des cellules souples inorganiques mais doivent encore faire leurs preuves dans les applications organiques.

De plus, la réalisation de cellules photovoltaïques souples entièrement grâce à un procédé continu reste à réaliser. Le dépôt de la cathode en Aluminium en continu par évaporation, s'il est malaisé, est tout à fait réalisable techniquement. De plus en plus de formulations d'encres conductrices ont par ailleurs vu le jour cette dernière décennie et il y a fort à parier qu'un jour elles viendront concurrencer en terme de performances les dépôts réalisés par évaporation.

La problématique liée au prix, à la disponibilité, les mauvaises performances électriques et la relative fragilité mécanique de l'ITO reste également entière. Néanmoins, de nombreux matériaux sont candidats à son remplacement et présentent des résultats tout à fait prometteurs, parmi lesquels les nanotubes de carbones, ou encore les oxydes de zinc dopés à l'Aluminium (AZO).

Grâce à toutes ces avancées technologiques, il ne fait aucun doute que des cellules photovoltaïques organiques entièrement fabriquées en continu sont réalisables. L'Histoire dira si elles seront assez compétitives par rapport à leur concurrentes inorganiques pour voir un jour la lumière non pas d'un simulateur solaire, mais du Soleil lui-même!

Références

N°	Références
01	http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2009/fact_sheets_WEO_2009.pdf
02	http://www.sfen.org/fr/question/uranium.htm
03	http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm.pdf
04	Brown, Oli (2008): Migration and Climate Change. In: International Organization for Migration (IOM): Research Series No. 31, IOM Geneva.
05	http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/coal.html
06	http://www.ukerc.ac.uk/support/tiki-index.php?page=Global+Oil+Depletion
07	http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/table5.pdf
08	http://www.industrie.gouv.fr/energie/prospect/pdf/scenario-2004.pdf
09	J. Zhao, A. Wang, M.A. Green et F. Ferrazza, <i>Applied Physics Letters</i> 1998 , 73, 1991
10	M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa et W. Warta, <i>Progress in Photovoltaics: Research and Applications</i> 2008 , 16, 61
11	J.-C. Muller, <i>Techniques de l'Ingénieur</i> , dossier BE8579
12	Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter, David B. Mitzi, http://dx.doi.org/10.1002/adma.200904155 (2010)
13	P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D.R. MacFarlane et M. Gratzel, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2004 , 126, 13590
14	C.W. Tang, <i>Applied Physics Letters</i> 1986 , 48, 183
15	V.Y. Meritt, <i>IBM Journal of Research and Development</i> 1978 , 22, 353
16	http://www.pv-tech.org/news/_a/solarmer_breaks_organic_solar_pv_cell_conversion_efficiency_record_hits_nre/
17	A.J. Attias, <i>Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Technique de l'ingénieur</i> , traité électronique E1 862
18	A. Moliton, <i>Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants</i> , (Springer 2003)
19	J. Frenkel, <i>Physical Review</i> 38, 309 (1931)
20	G. H. Wannier, <i>Physical Review</i> 52, 191 (1937)
21	K. Yamashita, Y. Harima, and H. Iwashima, <i>The Journal of Physical Chemistry</i> 91, 3055-3059 (1987).
22	C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, and A. J. Heeger, <i>Physical Review B</i> 49, 2396 (1994).
23	I. H. Campbell, T. W. Hagler, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, <i>Physical Review Letters</i> 76, 1900 (1996).
24	F.-R. Fan and L. R. Faulkner, <i>The Journal of Chemical Physics</i> 69, 3341-3349 (1978).
25	S. Barth and H. Bässler, <i>Physical Review Letters</i> 79, 4445 (1997).
26	R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, <i>Journal of Physics: Condensed Matter</i> 6, 1379 (1994).
27	I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and J. R. A. Pascal, <i>Chemical Physics Letters</i> 327, 181-188 (2000).
28	M. Liess, S. Jeglinski, Z. V. Vardeny, M. Ozaki, K. Yoshino, Y. Ding, and T. Barton, <i>Physical Review B</i> 56, 15712 (1997).
29	S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, <i>Physical Review Letters</i> 81, 1082 (1998).
30	R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler, and E. O. Göbel, <i>Physical Review Letters</i> 73, 1440 (1994).
31	M. Knapfer, <i>Applied Physics A: Materials Science & Processing</i> 77, 623-626 (2003).
32	A. K. Ghosh and T. Feng, <i>Journal of Applied Physics</i> 49, 5982-5989 (1978).
33	C. Nasr, T. Taleb, R. M. Leblanc, and S. Hotchandani, <i>Applied Physics Letters</i> 69, 1823-1825 (1996).
34	M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, and O. Inganäs, <i>Physical Review B</i> 61, 12957 (2000).
35	A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, and K. Müllen, <i>Physical Review B</i> 59, 15346 (1999).

Références

- 36 L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, and O. Inganas, *Journal of Applied Physics* 86, 487-496 (1999).
- 37 T. Stübinger and W. Brütting, *Journal of Applied Physics* 90, 3632-3641 (2001).
- 38 J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Applied Physics Letters* 68, 3120-3122 (1996).
- 39 T. J. Savenije, J. M. Warman, and A. Goossens, *Chemical Physics Letters* 287, 148-153 (1998).
- 40 C. Schlebusch, B. Kessler, S. Cramm, and W. Eberhardt, *Synthetic Metals* 77, 151-154 (1996).
- 41 V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 69, 1492-1494 (1996).
- 42 H. R. Kerp and E. E. v. Faassen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1761-1763 (1999).
- 43 P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* 76, 2650-2652 (2000).
- 44 K. Y. Law, *Chemical Reviews* 93, 449-486 (1993).
- 45 M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* 2000, 1, 381
- 46 M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, *Organic Electronics* 2007, 8, 727
- 47 E. Gautier, A. Lorin, J.-M. Nunzi, A. Schalchli, J.-J. Benattar, and D. Vital, *Applied Physics Letters* 69, 1071-1073 (1996).
- 48 C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Applied Physics Letters* 70, 1348-1350 (1997).
- 49 J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, *Journal of Applied Physics* 84, 6859-6870 (1998).
- 50 M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, *Journal of Applied Physics* 86, 1688-1692 (1999).
- 51 G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J. F. Silvain, A. S. Barrière, and J. P. Parneix, *Thin Solid Films* 485, 247-251 (2005).
- 52 F. Nüesch, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao, and L. J. Rothberg, *Journal of Applied Physics* 87, 7973-7980 (2000).
- 53 S. Kirchmeyer and K. Reuter, *Journal of Material Chemistry* 15, 2077-2088 (2005).
- 54 T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, P. Denk, K. Forberich, M. C. Scharber, C. J. Brabec, and K. Hingerl, *Journal of Applied Physics* 103, 084506-6 (2008).
- 55 F. Zhang, M. Johansson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, and O. Inganäs, *Advanced Materials* 14, 662-665 (2002).
- 56 S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, S. H. Oh, J. Kim, and D. Y. Kim, *Advanced Functional Materials* 18, 3956-3963 (2008).
- 57 Y. M. Chang, L. Wang, and W. F. Su, *Organic Electronics: physics, materials, applications* 9, 968-973 (2008).
- 58 A. Tej Mallajosyula, N. Srivastava, S. Sundar Kumar Iyer, and B. Mazhari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* In Press, Corrected Proof (2008).
- 59 A. Colsmann, F. Stenzel, G. Balthasar, H. Do, and U. Lemmer, *Thin Solid Films* 517, 1750-1752 (2009).
- 60 S. Tan, J. Zhai, B. Xue, M. Wan, Q. Meng, Y. Li, L. Jiang, and D. Zhu, *Langmuir* 20, 2934-2937 (2004).
- 61 S. X. Tan, J. Zhai, M. X. Wan, L. Jiang, and D. B. Zhu, *Synthetic Metals* 137, 1511-1512 (2003).
- 62 R. Valaski, F. Muchenski, R. Mello, L. Micaroni, L. Roman, and I. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry* 10, 24-27 (2006).
- 63 H. Bejbouji, L. Vignau, J. L. Miane, M.-T. Dang, E. M. Oualim, M. Harmouchi, and A. Mouhsen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* In Press, Corrected Proof (2009).
- 64 A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, and M. Chhowalla, *Applied Physics Letters* 87, 1-3 (2005).
- 65 A. J. Miller, R. A. Hatton, and S. R. P. Silva, *Applied Physics Letters* 89, 133117-3 (2006).
- 66 M. Vaezzadeh, M. R. Saeedi, T. Barghi, and M. R. Sadeghi, *Chemistry Central Journal* 1 (2007).
-

Références

-
- 67 Y. Feng, X. Ju, W. Feng, H. Zhang, Y. Cheng, J. Liu, A. Fujii, M. Ozaki, and K. Yoshino, *Applied Physics Letters* 94, 123302 (2009).
- 68 M. Oukachmih, *Thèse* 2003, Université Toulouse-Paul Sabatier
- 69 R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. de Boer, *Polymer Reviews* 48, 531 - 582 (2008).
- 70 C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, M. T. Rispens, L. Sanchez, a. J. C. Hummelen, and T. Fromherz, *Thin Solid Films* 403-404, 368 (2002).
- 71 M. Lenes, G.-J. A. H. Wetzelaer, F. B. Kooistra, S. C. Veenstra, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* 20, 2116-2119 (2008).
- 72 S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* 1984, 111, 93
- 73 S. Glenis, G. Tourillon et F. Garnier, *Thin Solid Films* 1986, 139, 221
- 74 W. Riess, S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier et M. Schwoerer, *Journal of Luminescence* 1994, 60-61, 906
- 75 G. Gustafsson, O. Inganäs, M. Sundberg et C. Svensson, *Synthetic Metals* 1991, 41, 499
- 76 F.J. Esselink et G. Hadziioannou, *Synthetic Metals* 1995, 75, 209
- 77 N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger et F. Wudl, *Science* 1992, 258, 1474
- 78 N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl, *Applied Physics Letters* 1993, 62, 585
- 79 M.M. Koetse, J. Sweelssen, K.T. Hoekerd, H.F.M. Schoo, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, X. Yang et J. Loos, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 083504
- 80 M.M. Alam et S.A. Jenekhe, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4647
- 81 T. Kietzke, D.A.M. Egbe, H.H. Horhold et D. Neher, *Macromolecules* 2006, 39, 4018
- 82 J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 5757
- 83 G. Yu et A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics* 1995, 78, 4510
- 84 J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti et A.B. Holmes, *Nature* 1995, 376, 498
- 85 T. Kietzke, H.H. Horhold et D. Neher, *Chem. Mater.* 2005, 17, 6532
- 86 S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz et J.C. Hummelen, *Applied Physics Letters* 2001, 78, 841
- 87 M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 1481
- 88 W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Li et A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 2005, 15, 1617
- 89 K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori et J. Sakai, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 073514
- 90 P. Peumans, A. Yakimov et S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* 2003, 93, 3693
- 91 G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppel, M. Egginger, R. Autengruber et N.S. Sariciftci, *Applied Physics Letters* 2006, 89, 073502
- 92 A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F.B. Kooistra, J.C. Hummelen, M.G.R. Turbiez, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen et P.W.M. Blom, *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 1897
- 93 V. Shrotriya, E. Wu, G. Li, Y. Yao et Y. Yang, *Applied Physics Letters* 2006, 88, 064104
- 94 J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante et A.J. Heeger, *Science* 2007, 317, 222
- 95 T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C. J. Brabec, *Energy and Environmental Sciences* 2, 347-363 (2009)
- 96 F. Padinger, C.J. Brabec, T. Fromherz, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, *Opto-electronics review* 8(4), 280-283 (2000)
- 97 C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Mat. And Solar Cells* 91 (2007) 379-389
- 98 Yu-Han Chang, Shin-Rong Tseng, Chun-Yu Chen, Hsin-Fei Meng, En-Chen Chen, Sheng-Fu Horng, Chian-Shu Hsu, *Organic Electronics* 10 (2009) 741-746
- 99 S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.* 79(18), 2996-2998 (2001)
- 100 F. C. Krebs, J. Alstrup, H. Spanggaard, K Larsen, E Kold, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83, 2-3 (2004) 293-300
-

Références

- 101 Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Seok-Ju Kang, Dong-Yu Kim, *Sol.EnergyMater.Sol.Cells* (2009)
102 R.G. Sweet, *Signal apparatus with fluid drop recorder*, US Patent no. 3,596,275 (1971)
103 S.L. Zoltan, *Pulse droplet ejection system*, US Patent no. 3,857,049 (1974)
104 Jean-Jacques ELTGEN, *techniques de l'ingénieur* (1992)
105 T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Giroto, J. Genoe, and J. Poortmans *Appl. Phys. Lett.* 92, 033306 (2008)
106 C. N. Hoth, S. A. Choulis, P. Schilinsky, and C. J. Brabec *Adv. Mater.* 2007, 19, 3973–3978
107 Byoungchoo Park, Mi-young Han, 2009 / Vol. 17, No. 16 / *Optics express* 13831
108 F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003)
109 X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels and R. A. J. Janssen, *Nano Lett.*, 2005, 5, 579.
110 T. Hu, F. Zhang, Z. Xu, S. Zhao, X. Yue, and G. Yuan, *Synthetic Metals* 159, 754-756 (2009).
111 H. Kim, W. W. So, and S. J. Moon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 581-587 (2007).
112 K. Inoue, R. Ulbricht, P. C. Madakasira, W. M. Sampson, S. Lee, J. Gutierrez, J. Ferraris, and A. A. Zakhidov, *Synthetic Metals* 154, 41-44 (2005).
113 M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Applied Physics Letters* 87, 083506 (2005).
114 W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 15, 1617-1622 (2005)
115 Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree, *Nature Materials* 5, 197-203 (2006).
116 A. Swinnen, I. Haeldermans, P. Vanlaeke, J. D'Haen, J. Poortmans, M. D'Olieslaeger, and J.V. Manca, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 36, 251-256 (2006).
117 T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stuhner, P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, *Advanced Functional Materials* 15, 1193-1196 (2005).
118 T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, and O. Ambacher, *Thin Solid Films* 511-512, 483-485 (2006).
119 U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, and N. Serdar Sariciftci, *Thin Solid Films* 496, 679-682 (2006).
120 L. H. Nguyen, H. Hoppe, T. Erb, S. Gónes, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* 17, 1071-1078 (2007).
121 Y. C. Huang, Y. C. Liao, S. S. Li, M. C. Wu, C. W. Chen, and W. F. Su, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 888-892 (2009).
122 V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, and Y. Yang, *Chemical Physics Letters* 411, 138-143 (2005).
123 P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J. V. Manca, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 2150-2158 (2006).
124 G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang, *Journal of Applied Physics* 98, 043704 (2005).
125 T. J. Savenije, J. E. Kroeze, X. Yang, and J. Loos, *Thin Solid Films* 511-512, 2-6 (2006).
126 R. Cugola, U. Giovanella, P. Di Gianvincenzo, F. Bertini, M. Catellani, and S. Luzzati, *Thin Solid Films* 511-512, 489-493 (2006).
127 H. Kim, W.-W. So, and S.-J. Moon, *Journal of the Korean Physical Society* 48, 441-445 (2006).
128 M. Caironi, T. Agostinelli, D. Natali, M. Sampietro, R. Cugola, M. Catellani, and S. Luzzati, *Journal of Applied Physics* 102, 024503-7 (2007).
129 M. Dante, J. Peet, and T. Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* 112, 7241-7249 (2008).
130 T. M. Clarke, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, *Advanced Functional Materials* 18, 1-7 (2008).
131 S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 841
132 H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D. Meissner and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 1005.
133 T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. D. Schepper and R. Andriessen, *Synth. Met.*, 2003, 138, 243.
134 T. Martens, Z. Beelen, J. D'Haen, T. Munters, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. D. Schepper and R. Andriessen, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 2003, 4801,

Références

- 40.
- 135 M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, *Chem. Commun.*, **2003**, 2116.
- 136 Gang Li , Vishal Shrotriya , Jinsong Huang , Yan Yao , Tom Moriarty , Keith Emery and Yang Yang, *Nature Materials* **4**, 864–868 (**2005**)
- 137 J. Peet, C. Soci, R.C. Coffin, T.Q. Nguyen, A. Mikhailovsky, D. Moses, G.C. Bazan, *Appl. Phys. Lett.* **89** (**2006**) 252105.
- 138 J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nat. Mater.* **6** (**2007**) 497
- 139 Jae Kwan Lee, Wan Li Ma, Christoph J. Brabec, Jonathan Yuen, Ji Sun Moon, Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Guillermo C. Bazan, and Alan J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, **130**, 3619–3623
- 140 Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, **18**, 1783.
- 141 S. Cook, A. Furube, and R. Katoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**(2), 1238–1241 (**2008**)
- 142 M Al-Ibrahim, HK Roth and S Sensfuss, *Appl. Phys. Lett.* **85** (**2004**)
- 143 A.K. Pandey, J.M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton *Physics Letters A* **372** (**2008**) 1333–1336
- 144 Dhritiman Gupta, Monojit Bag, and K. S. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 163301, (**2008**)
- 145 Sun-Young Park, Won-Ik Jeong, Do-Geun Kim, Jong-Kuk Kim, Dong Chan Lim, Joo Hyun Kim, Jang-Joo Kim, and Jae-Wook Kang *Appl. Phys. Lett.* **96**, 173301 (**2010**)
- 146 Seungkeun Choi, W. J. Potscavage Jr., and B. Kippelen *J. Appl. Phys.* **106**, 054507 (**2009**)
- 147 F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, J. Alstrup, *J. Mater. Chem.* **2009**, **19**, 5442
- 148 A. Cravino, P. Schilinsky, C. J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, **17**, 3906–3910
- 149 M. T. Dang, *Thèse* **2009**, Université Bordeaux I
- 150 Chu-Jung Ko, Yi-Kai Lin, Fang-Chung Chen, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 3520–3523
-