



HAL
open science

Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

Zouhair El Jouad

► **To cite this version:**

Zouhair El Jouad. Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. Physique [physics]. Université d'Angers; Université IBN TOFAIL au Maroc, 2016. Français. NNT: 2016ANGE0022 . tel-01443621

HAL Id: tel-01443621

<https://theses.hal.science/tel-01443621>

Submitted on 23 Jan 2017

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.

Thèse de Doctorat

Zouhair EL JOUAD

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
Grade de Docteur de l'Université d'Angers
Sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

Grade de Docteur de l'Université d'Angers

École doctorale : Matière, Molécule, Matériaux Pays de la Loire 3MPL

Discipline : Matériaux dense, Matériaux et composants

Spécialité : Physique

Unité de recherche : Institut de technologies moléculaires MOLTECH ANJOU, UMR CNRS 6136, Angers, France
Laboratoire d'Optoélectronique et Physico-Chimie des Matériaux, Kenitra, Maroc

Soutenu le 18 / 10 / 2016

Thèse N° :

Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

JURY

Rapporteurs : **Philippe TORCHIO**, Maitre de conférence HDR, Université de Aix Marseille France
Mohammed REGRAGUI, Professeur, Université Mohammed V Agdal Rabat Maroc

Examineurs : **Linda CATTIN**, Maitre de conférence HDR, Université de Nantes France
Kacem ZELLAMA, Professeur, UFR des Sciences Amiens France
Benali BOUZIANE, Professeur, Université Ibn Tofail Kenitra Maroc
Mohammed Chafik IDRISSE, Professeur, Université Ibn Tofail Kenitra Maroc

Directeur de Thèse : **Jean Christian BERNEDE**, Ingénieure de recherche HDR, Université de Nantes France

Co-directeur de Thèse : **Mohammed ADDOU**, Professeur, Université Abdelmalek Essaadi Tetouan Maroc

Thèse de Doctorat

Zouhair EL JOUAD

Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

Realization and characterization of organic photovoltaic cells

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans un projet d'élaboration et de caractérisation des cellules photovoltaïques organiques classiques et inverses, plus précisément il s'agit d'améliorer les performances des cellules via des couches tampons anodiques et cathodiques originales. Nous avons commencé d'améliorer les couches tampons cathodiques avec différents donneurs d'électrons: phtalocyanine de cuivre CuPc, subphtalocyanine SubPc et dérivés de thiophène organiques (BSTV et BOTV). Dans le premier cas de donneur d'électrons (CuPc), nous avons mis en évidence l'effet d'une fine couche d'un composé de césium, utilisée comme couche tampon cathodique dans des cellules inverses, sur la collecte des électrons après un traitement thermique. Nous avons montré aussi que la couche tampon cathodique hybride, Alq3 (9nm) / Ca (3nm) améliore les performances des cellules quelque soit le donneur d'électrons et sans nécessité de recuit. Dans le cas de dérivés de thiophène, nous avons montré comment la morphologie de surface des couches organiques peut influencer les performances des cellules photovoltaïques organiques. Et dans le cas de SubPc utilisé dans des cellules inverses, nous avons étudié l'effet de la vitesse de dépôt de la couche SubPc sur sa morphologie. Concernant l'amélioration de la couche tampon anodique, nous avons étudié des cellules classiques à base SubPc et du pentathiophène (5T). Après l'optimisation de l'épaisseur des donneurs d'électrons, nous avons montré que la bicouche MoO3 (3 nm) / Cul (1,5 nm) utilisée comme couche tampon anodique, permet d'améliorer les performances des cellules, quelque soit le donneur d'électrons. Dans le cas du SubPc, nous avons obtenu un rendement qui approche de 5%.

Mots clés

Cellule photovoltaïque, donneur d'électrons, couche tampon anodique, couche tampon cathodique, couche hybride, phtalocyanine de cuivre, subphtalocyanine, thiophène

Abstract

This thesis concerns elaboration and characterization of classical and inverse organic photovoltaic cells, specifically improving the anodic and cathodic buffer layers. We started by improving the cathode buffer layers with different electron donors: copper phthalocyanine CuPc, subphthalocyanine SubPc and thiophene derivatives (BSTV and BOTV). In the first case of electron donor (CuPc), we highlighted the effect of the thin layer of cesium compound, used as a cathodic buffer layer in inverse cells, on the collection of electrons after heat treatment.

We have also shown that the hybrid cathodic buffer layer, Alq3 (9 nm) / Ca (3nm) improves the cell performance whatever the electron donor without annealing. In the case of thiophene derivatives, we have shown how the morphology of the organic layers surface can influence the performance of organic photovoltaic cells. In the case of SubPc used in inverse cells, we studied the effect of the deposition rate of the layer on the morphology of SubPc surface.

Regarding the improvement of the anodic buffer layers, we investigated those based on the SubPc and pentathiophene (5T) in classical cells. After optimization of the electron donors thickness, we have shown that the bilayer MoO3 (3 nm) / Cul (1.5 nm) used as an anodic buffer layer, improves cell performances, whatever the electron donor. In the case of SubPc, we obtained a efficiency approaching 5%.

Key Words

Solar cell, electron donor, anode buffer layer, cathode buffer layer, hybrid layer, copper phthalocyanine, subphthalocyanine, thiophene

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- Vous n'avez pas le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<http://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/2.0/fr/>

Ces conditions d'utilisation (attribution, pas d'utilisation commerciale, pas de modification) sont symbolisées par les icônes positionnées en pied de page.



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université d'Angers et l'Université Ibn Tofail de Kénitra au Maroc. J'aimerais bien de remercier tous les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

J'aimerais bien remercier vivement mon directeur de thèse Mr Jean Christian BERNEDE de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et pour son soutien, ses conseils et sa rigueur, il a toujours été disponible et très ouvert à toutes les discussions. Je lui exprime mes sincères expressions de ma reconnaissance pour tous ce qui m'a appris durant la période dans la quelle on a travaillé ensemble, que ça soit par ses qualités scientifiques, et aussi bien humaines. J'ai bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur et de sa persévérance.

Je remercie aussi le Professeur Mohammed ADDOU de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire à l'université de Kénitra, pour son soutien et pour la confiance qu'il m'a accordée durant la réalisation de ce travail

Je remercie très sincèrement Madame Linda CATTIN pour sa permanente disponibilité, son aide et son soutien, aussi d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Morsli pour son aide durant la réalisation de ce travail.

Je remercie également les professeurs Philippe TORCHIO et Mohammed REGRAGUI d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également aux professeurs Kacem ZELLAMA, Mohamed CHAFIK EL IDRISSE, et Bouziane BENALI d'avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.

Je remercie très sincèrement Pr Mohamed EL JOUAD, Pr Zouhair SOFIANI, Pr Adil ECHCHELH, Pr Mohamed EL GIBARI pour leurs aides et leurs soutiens.

J'adresse mes remerciements chaleureux à tous les membres du laboratoire LOPCM pour leurs soutiens : Abdellali, Mehdi, Nabil, Amine, Sanae, Asmaa, Khadija, Amal, Nour El houda, Souad, Ali, Hajar, Rachid, Hawti, Karima, Rajae, Sofia.

Une sincère gratitude à mes parents, mes deux frères Mohamed et Ahmed El Mehdi et ma sœur Wafaa qui m'ont toujours encouragé et soutenu.

Je remercie tous les membres de la famille, pour leurs encouragements continus. Je remercie aussi : My Mhamed, Mohamed, Maria, Salah, Soufiane, Bader, Asmaa, Abdelilah, Mohamed, Mouad, Hicham, Najib, Wafaa, Samira, Ziad, Younes, Doha, Hind, Koçay, Ahmed El Mehdi, Youssef, Hamza, Souhila, Jamal, Abderrahime, Ismail, Abderrahmane, Amine, Ahmed, Mohamed, Abdelouahed, Fatime ezzahra, Mohammed, Ayoub, Souad, Aouatif, Fatima, Faiza, Sobha, Aicha, Nassiba, Yassine, Fatima, Mohamed, Khadija, Salma, Chahed, Alaa, Mohamed, Youssef, Rayan, Adam, Malika, Ismail, Amir. Mohamed Saad, Auday.

Un grand merci spécial à mes chers amis : Mustapha, Samir, Anas, Soufiane, Hicham, Tarik, Imad, Abdelillah, Ali, Zakaria, Badreddine, Achraf, Zakaria, Ayoub, Mustapha, Barouda, Jawad, Mustapha, Achraf, Youssef, Ali, Rachid, Meriem, Amal, Fatime ezzahra, Keltoum, Mustapha, Younes, Mohamed, Saif, Amine, Amine, Al Aarbi, Asmaa, Abdou Koudoussi, Souleymane, Edouardo Ortega, Denise, Lenny, Makha, Fouad, Fatima, Amine, Mehdi, Ali, Zakaria, Amine, Nephtali, Jordon, Nadir, Omar, Marcel, Ghizlane, Yasser, Mustapha, Amjad Issa, Rachid, Hossein, Manal, Mona, Sohaib, Nadia, Hamid, Louise, Lahcen, Hassane, Zocko

Je transmets aussi mes chaleureux remerciements à mes chers amis algériens : Pr Benamar, Pr Amara, Mustapha, Djamel, Kadda, Younes, Chahmi, Asmaa, Djamel Eddine, Boumediene, Nadir, Pr Abbachi, Pr Benchouk, Pr Kousskoussa, Pr Yamina, Pr Lamia.

Je transmets aussi mes chaleureux remerciements à mes chers amis tunisiens : Pr Touihri, Ahmed

Un grand merci spécial à la petite famille Nantaise : Koçay, Makha, Fouad, Amine, Mehdi, Ali, Zakaria, Amine et famille Hetache avec les quels j'ai passé des moments inoubliables.

Merci à tous ceux qui de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	14
Références d'introduction générale	20

Chapitre I

Généralités et état de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

1. Introduction	24
2. Généralités	25
2.1 L'énergie solaire	25
2.1.1 Soleil	25
2.1.2 Structure	25
2.1.3 Le rayonnement solaire	25
3. Un semi conducteur	28
4. Un semi conducteur organique	29
5. Effet photovoltaïque	33
6. Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques	33
6.1 La filière silicium	34
6.1.1 Le silicium monocristallin	35
6.1.2 Le silicium multicristallin	35
6.2 La filière couches minces	35
6.2.1 Le silicium amorphe	35
6.2.2 Le tellure de cadmium (CdTe)	37
6.2.3 Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)	40
6.3 La filière des cellules organiques	43
6.4 La filière des pérovskites	44
7. Structure des cellules photovoltaïques organiques	47
7.1 Structure Schottky	48
7.2 Structure hétérojonction	49

7.2.1	Système bicouche	49
7.2.2	Système à réseau interpénétré de deux matériaux	50
8.	Les matériaux donneurs des électrons	51
9.	Les matériaux accepteurs des électrons	53
10.	Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules photovoltaïques organiques	55
10.1	Absorption de photon et la génération d'exciton	55
10.2	Diffusion des excitons	56
10.3	Dissociation des excitons	57
10.4	Transport et collection des charges aux électrodes	58
11.	Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques	58
11.1	Caractéristique J(V)	58
11.1.1	Courant de court circuit	59
11.1.2	Tension à circuit ouvert	59
11.1.3	Facteur de forme	60
11.1.4	Le rendement de conversion en puissance (η)	60
11.1.5	Le rendement quantique externe EQE	60
11.2	Circuit équivalent	61
12.	Procédures expérimentales des cellules organiques	63
12.1	Choix des matériaux organiques	63
12.2	Choix des oxydes transparents conducteurs (OTC)	64
12.3	L'interface anode/ donneur d'électrons	65
12.4	L'interface accepteur d'électrons/cathode	66
12.5	Géométrie des cellules organiques	66
12.1.1	Cellules conventionnelles	66
12.1.2	Cellules inverses	69
12.6	Encapsulation	70

13. Conclusion -----	70
Références du chapitre 1 -----	72

Chapitre II

Amélioration de la collecte des électrons, via une couche mince d'un composé de césium, dans les cellules photovoltaïques organiques inverses

1. Introduction -----	80
2. Généralités sur les phtalocyanines -----	81
2.1 Historique -----	81
2.2 Les phtalocyanines -----	81
3. Résultats expérimentaux -----	83
3.1 Caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques inverses -----	83
3.2 Etude de la morphologie des couches ITO/CBL par le microscope électronique à balayage (MEB) -----	87
3.3 Etude des couches ITO / CBL par la microscopie à force atomique (AFM) -----	88
3.4 Analyse de la surface des structures ITO / CBL par XPS -----	89
3.5 Etude par voltamétrie cyclique du travail d'extraction de l'ITO et des structures ITO/CBL -----	92
4. Conclusion -----	95
Références du chapitre II -----	98

Chapitre III

Effet d'une couche tampon cathodique hybride Ca/Alq₃ et influence de la morphologie des couches organiques sur les performances des cellules photovoltaïques

1. Introduction -----	104
2. Utilisation d'une couche tampon cathodique hybride Alq₃/Ca dans des cellules classiques -----	105
2.1 Résultats expérimentaux -----	106
2.1.1 Caractérisation des cellules avec BSTV comme donneur d'électrons -----	106

2.1.2	Etude de la morphologie des couches de BSTV par microscopie électronique à balayage (MEB) -----	108
2.1.3	Etude optiques des couches minces de BSTV-----	109
2.1.4	Effet de l'épaisseur de Ca sur les paramètres de la cellule -----	109
2.1.5	Effet de la couche tampon cathodique hybride sur la dégradation des cellules -----	110
3.	Cellules classiques avec BSTV et BOTV comme donneurs d'électrons et la couche hybride Alq ₃ /Ca comme couche tampon cathodique-----	112
3.1	Résultats expérimentaux -----	113
3.1.1	Cellules classiques avec BOTV comme donneur d'électrons -----	113
3.1.2	Effet de l'élargissement du domaine d'absorption de la lumière sur les performances des cellules classiques -----	115
3.1.3	Caractérisation par voltamétrie cyclique de BSTV et BOTV -----	117
3.1.4	Etude de la morphologie des couches de BSTV et de BOTV par microscopie électronique à balayage (MEB)-----	118
3.1.5	Etude des couches de BSTV et de BOTV par microscopie à force atomique (AFM) -----	120
4.	Cellules inverses avec BSTV et BOTV comme donneur d'électrons -----	123
5.	Interprétation et discussion des résultats-----	125
6.	Conclusion-----	130
	Références du chapitre III-----	132

Chapitre IV

Amélioration des cellules photovoltaïques organiques inverses à base de subphthalocyanine par utilisation d'une double couche tampon cathodique

1.	Introduction-----	138
2.	Les subphthalocyanines-----	139
3.	Résultats expérimentaux -----	140
3.1.	Cellules inverses avec CuPc comme donneur d'électrons-----	140
3.2.	Cellules inverses avec SubPc comme donneur d'électrons -----	142
3.3.	Etude de la morphologie de la structure ITO/Ca/Alq ₃ /C ₆₀ /SubPc par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique -----	143

3.4. Performances des cellules inverses en utilisant SubPc comme donneur avec différentes couches tampons cathodiques	147
3.5. Interprétation et discussion des résultats	149
4. Conclusion	153
Références du chapitre IV	154

Chapitre V

Amélioration des cellules photovoltaïques organiques à base de subphthalocyanine par l'utilisation d'une double couche tampon anodique

1. Introduction	160
2. Résultats expérimentaux	161
2.1 Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques	161
2.2 Niveaux des énergies aux contacts CuPc/C₆₀ et SubPc/C₆₀	163
2.3 Etude des propriétés optiques des couches de SubPc déposées sur différentes couches tampons anodiques	167
2.4 Etude par microscopie à force atomique des couches de SubPc déposées sur différentes couches tampons anodiques	168
2.5 Structures à conduction par trous (hole-only)	170
2.6 Evolution des paramètres au cours du temps des OPVCs	174
3. Conclusion	176
Références du chapitre V	178

Chapitre VI

Première étude du potentiel du pentathiophène comme donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques

1. Introduction	184
2. Résultats expérimentaux	185
2.1 Optimisation de l'épaisseur de la couche de pentathiophène (5T) et de l'interface ITO/5T	185
2.2 Etude par voltamétrie cyclique du pentathiophène	187

2.3	Etude des propriétés optiques des couches de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques -----	187
2.4	Etude par diffraction des rayons X des couches minces de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques -----	188
2.5	Etude par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique des couches minces de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques -----	189
2.6	Structure de bande de PHJ 5T/C₆₀ -----	191
3.	Conclusion et perspectives -----	192
	Références du chapitre VI -----	194
	Conclusion générale -----	198

Abréviations

AM : masse d'air	Cs₂CO₃ : carbonate de césium
HOMO : L'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée	BSTV : (E)-Bis-1,2-(5,5''-Dimethyl-(2,2':3',2''-terthiophène) vinylène
LUMO : L'orbitale moléculaire non occupée d'énergie la moins élevée	BOTV : (E)-Bis-1,2-(5,5''-Dimethyl-(2,2':3',2'':3',2'''-tetrathiophène) vinylène
ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain	BoSubPcCl : Boron chlorosubphthalocyanine
OTC : oxyde transparent conducteur	5T : pentathiophene
ABL : couche tampon anodique	Ca : Calcium
CBL : couche tampon cathodique	ZnO : oxyde de zinc
EBL : couche bloqueuse des excitons	TiO₂ : Dioxyde de titane
OPVC : cellule photovoltaïque organique classique	Wf : travail de sorti
IPOVC : cellule photovoltaïque organique inverse	Rs : résistance série
ITO : oxyde d'indium dopé à l'étain	Rsh : résistances shunt
C₆₀ : le fullerene	Jsc : densité de courant de court-circuit
CuPc : phtalocyanine de cuivre	Voc : tension de circuit ouvert
Alq3 : tris(8-hydroxyquinoline) d'aluminium	η : rendement des cellules
Al : aluminium	FF : facteur de forme
Se : Sélinium	PI : potentiel d'ionisation
MoO3 : trioxyde de molybdène	Bc : bande de conduction
CsI : iodure de césium	BI : bande interdite
	Bv : bande de valence

E_g : largeur de la bande interdite

L_D : longueur de diffusion

μ : Mobilité des porteurs de charge

α : coefficient d'absorption

MEB : microscopie électronique à balayage

AFM : microscopie à force atomique

XPS : La spectrométrie photoélectronique X

SC : semi-conducteur

CV : cycles voltamétriques (CV)

PI : potentiel d'ionisation

SCLC : courant limité par charge d'espace

IG : mode de croissance en îlots

LG : mode de croissance couche par couche

SK : mode de croissance Stranski-Krastanov

Introduction générale

Les principales ressources énergétiques utilisées actuellement de part le monde sont les combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz), le nucléaire, les énergies renouvelables... Un inventaire de ces différentes sources d'énergie permet de constater que nous dépendons fortement des énergies fossiles... Or ces dernières sont amenées à disparaître. De plus l'utilisation massive de ces énergies a un effet néfaste sur l'environnement, le changement climatique, la pollution de l'air, les déversements de pétrole.

La combustion de combustibles fossiles produit des gaz qui retiennent la chaleur qui sont la cause principale de l'augmentation continue des températures atmosphériques mondiales. Le forage d'exploration de pétrole et de gaz constitue également une menace majeure pour les écosystèmes fragiles dans le monde entier. En dépit de ces catastrophes annoncées, nos besoins énergétiques continuent de croître et nous continuons la recherche de pétrole et de gaz au large des côtes, en soumettant les communautés côtières, la faune et les écosystèmes à de grands risques.

Ainsi ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure des sociétés. De nombreux axes de recherches ont donc été orientés vers l'utilisation des énergies propres dites renouvelables. Il y a cinq énergies renouvelables principales: les énergies solaires, éolienne, hydraulique, géothermique et l'énergie provenant de la biomasse. Parmi ces énergies, celle qui nous intéresse dans ce travail est l'énergie solaire photovoltaïque.

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante, La quantité d'énergie libérée par le soleil et captée par la terre pendant une heure pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an, on peut dire que le soleil déverse chaque année sur notre terre l'équivalent de 100 000 milliards de tonnes de pétrole. Une partie du rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire photovoltaïque.

Les avantages de l'énergie solaire :

- le coût : une fois les équipements amortis, cette énergie est gratuite
- l'autonomie : les systèmes de production de cette énergie renouvelable n'ont pas besoin d'être reliés à des réseaux de gaz ou d'électricité (à condition de savoir la stocker)
- la quantité : cette énergie est indéfinie et illimitée

- l'écologie : cette énergie permet de diminuer les émissions de gaz à effet de serre.

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse. En 1839, le physicien français Antoine Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide, il découvre l'effet photovoltaïque tout en l'expérimentant avec une cellule électrolytique constituée de deux électrodes métalliques placés dans une solution conductrice d'électricité. L'expérience de Becquerel prouve que des quantités accrues d'électricité peuvent être générées lorsque la cellule est exposée au soleil [1]. En 1875, Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs. En 1887, l'effet photoélectrique a été compris et présenté par Heinrich Rudolf Hertz qui en publia les résultats dans la revue scientifique *Annalen der Physik*. En 1905, Einstein expliqua le phénomène photoélectrique et obtint le prix Nobel de physique sur ses travaux en 1921. Mais jusqu'à la Seconde Guerre Mondiale, le phénomène reste encore une curiosité de laboratoire. En 1954, trois chercheurs américains, Chapin, Pearson et Prince, mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement (6%) au moment où l'industrie spatiale naissante cherche des solutions nouvelles pour alimenter ses satellites [2]. En 1958 Hoffman Electronique réalise des cellules photovoltaïques efficaces avec un rendement de 9%, après deux ans, il réalise de cellules photovoltaïques efficaces avec 14%. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. La crise de l'énergie en 1970 a vu le début d'un intérêt majeur à l'utilisation de cellules solaires pour produire de l'électricité dans les foyers et les entreprises, mais les prix exorbitants (environ 30 fois plus élevé que le prix actuel) rendent une application à grande échelle économiquement irréaliste. En 1973, la première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. En 1983, la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4 000 km en Australie. En 1995, des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

L'énergie solaire photovoltaïque est produite par un dispositif, la cellule photovoltaïque, qui transforme l'énergie lumineuse en courant électrique. Cependant les applications liées à

l'énergie solaire photovoltaïque restent limitées à cause des méthodes de production des photopiles qui sont complexes, pour ce qui concerne les couches minces inorganiques, et coûteuses en énergie dans le cas du silicium, et donc cher. Une voie économique consisterait à passer des matériaux inorganiques aux organiques, c'est le thème de mon mémoire de thèse.

Le premier chapitre est une introduction générale des cellules photovoltaïques organiques. Nous parlons des différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques. Nous décrivons la structure des cellules photovoltaïques organiques, les processus physiques de la conversion photovoltaïque dans ces cellules et leurs performances. Ensuite nous abordons les cellules photovoltaïques organiques inversées

Dans le deuxième chapitre, Nous parlons des cellules photovoltaïques organiques inverses (IOPVCs), basées sur l'hétérojonction planaire $C_{60}/CuPc$. Il a pour but de montrer l'effet d'une couche mince d'un composé de césium, utilisée comme couche tampon cathodique, sur la collecte des électrons après un traitement thermique dans les cellules inverses.

Le troisième chapitre est consacré aussi aux cellules photovoltaïques organiques inverses (IOPVCs), mais cette fois nous changeons le donneur des électrons $CuPc$ par deux dérivés de thiophène organiques. Nous comparons les résultats des ces deux donneurs des électrons. Nous montrons l'effet d'une double couche tampon cathodique, Alq_3/Ca sur les performances des cellules. Et nous montrons comment la morphologie de surface des couches organiques peut influencer les performances des cellules photovoltaïques organiques.

Le quatrième chapitre étant l'étude à un autre donneur d'électrons, le $SubPc$. Nous commençons d'abord par l'optimisation des cellules photovoltaïques organiques inverses basée sur l'hétérojonction plane $C_{60}/CuPc$ en introduisant une double couche tampon cathodique Alq_3/Ca . Nous montrons que cette double couche est aussi efficace quand $CuPc$ est substitué par $SubPc$ dans ces cellules. Et nous finissons en étudiant l'effet de la vitesse de dépôt de la couche $SubPc$ sur sa morphologie

Dans le cinquième chapitre, nous abordons des cellules photovoltaïques organiques classiques à base de $SubPc/C_{60}$. Nous étudions l'amélioration de ces cellules par l'utilisation d'une double couches tampons anodique, MoO_3/CuI et nous comparons les résultats avec de cellules à base de $CuPc /C_{60}$. Nous montrons que la morphologie des films de $SubPc$ dépend de la nature de la couche de transport de trous.

Dans le sixième chapitre, nous abordons aussi des cellules photovoltaïques organiques classiques mais cette fois le donneur d'électrons, qui est aussi l'absorbeur de lumière, est le pentathiophène (5T). Nous optimisons d'abord l'épaisseur de 5T, ensuite nous améliorons les cellules par l'utilisation d'une double couche tampons anodiques $\text{MoO}_3 / \text{CuI}$.

Après ces optimisations de pentathiophène et de la double couche tampons anodiques $\text{MoO}_3 / \text{CuI}$, notre perspective sera d'introduire trois couches simples superposées comprenant le C_{60} et le SubPc comme des accepteurs d'électrons et le pentathiophène comme donneur d'électrons dans le but d'élargir le domaine d'absorption, et de rendre la dissociation des excitons plus efficace qui sera en deux étapes.

Références d'introduction générale

- [1] BECQUEREL (A.E.). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 9, 561-567 (1839).
- [2] http://www.energies-renouvelables-fr.com/Historique-et-evolution_a61.html

Chapitre I

Généralités et état de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

1. Introduction

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de nos sociétés. De nombreuses voies de recherches se sont donc orientées vers l'utilisation des énergies propres dites renouvelables. Du côté de ces dernières, plusieurs sources ont déjà été proposées. Les deux nouvelles sources les plus répandues sont l'énergie éolienne et l'énergie solaire. Dans ce travail nous intéressons à cette dernière énergie.

L'énergie photovoltaïque est une source d'énergie renouvelable très intéressante, dans la mesure où elle est abondante, présente sur toute la planète et gratuite. Toutes les heures le soleil fournit à la terre l'énergie dont les hommes ont besoin en 1 an. L'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a calculé qu'une surface de 145 000 km² (soit 4 % de la surface des déserts les plus arides) serait suffisante pour couvrir la totalité des besoins en électricité de la planète.

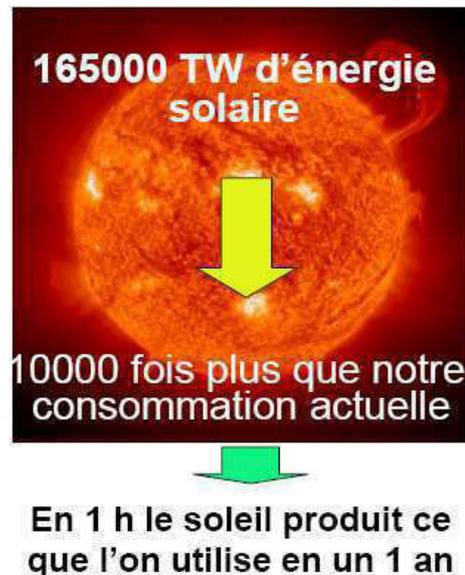


Figure I-1 : L'énergie fournie par le soleil

L'énergie solaire est maintenant devenue un produit de choix pour les énergies renouvelables vu son coût qui ne cesse de baisser et sa longévité. Le photovoltaïque présente aussi plusieurs avantages tels que :

- Très longue durée de vie des panneaux solaires- 35 à 50 ans (la plupart des panneaux ont une garantie de 20 ou 25 années « au moins 80% de leur puissance nominale »)
- Pratiquement sans entretien.
- Relativement facile à installer.

- Silencieux.
- En général, ne nécessitent pas beaucoup de grand équipement, il est donc facile à installer dans des endroits éloignés.

2. Généralités

2.1 L'énergie solaire

2.1.1 Soleil

Le soleil est une petite étoile centrale du système solaire magnétiquement active, il est presque sphérique, c'est une boule de gaz et de plasma. Il a un diamètre d'environ 1 392 684 kilomètres, ce qui équivaut à 109 fois le diamètre de la Terre et une masse de 2×10^{30} kg ce qui équivaut à 330 000 fois la masse de la terre, il représente environ 99,86% de la masse de système solaire.

2.1.2 Structure

Le noyau du soleil s'étend du centre à environ 0,2 rayon solaire. Sa masse volumique est supérieure à $150\,000 \text{ kg/m}^3$, C'est là où se produit l'énergie solaire. La zone radiative s'étend de 0,2 à 0,7 rayon solaire environ, sa température est bien plus basse que celle du noyau, mais sa densité reste très forte. Cette zone joue un rôle important dans les transferts et le filtrage de l'énergie, du cœur vers la surface du Soleil. La zone de convection s'étend de 0,8 rayon solaire du centre à la surface visible, elle est séparée de la zone de radiation par une couche épaisse d'environ 3 000 km appelée la tachocline, elle permet les échanges d'énergie entre la zone radiative et la photosphère. En raison de sa faible densité, les échanges dans cette zone se font par convection: les gaz chauds remontent à la surface, se refroidissent, puis redescendent, se réchauffent, remontent, et ainsi de suite. La photosphère a une épaisseur d'environ 400 km, c'est la partie externe de l'étoile, sa température moyenne est de 6 000 K, 99% de la lumière émise par le Soleil provient de la photosphère. L'atmosphère solaire est la structure du soleil au-delà de la photosphère, elle comprend trois zones principales : la chromosphère, la couronne et l'héliosphère. La chromosphère est séparée de la photosphère par une zone de température minimale et de la couronne par une zone de transition.

2.1.3 Le rayonnement solaire

Le soleil émet de l'énergie dans toutes les directions, et la Terre intercepte et reçoit une partie de cette énergie. Le flux de puissance atteignant le sommet de l'atmosphère de la Terre est

d'environ 1400 Watts / m². L'atmosphère relativement dense de la Terre filtre environ 400 W/m², y compris la plupart de rayons ultraviolets.

Les rayonnements émis sont de type électromagnétique. Ils constituent un spectre continu allant des ultra-violet à l'infrarouge en passant par le visible ou il émet avec le maximum d'intensité. Les rayons solaire prennent 8.33 minutes pour arriver à la terre puisque ils se propagent à une vitesse de 3×10^8 km s⁻¹ et la distance entre la terre et le soleil 150×10^6 km.

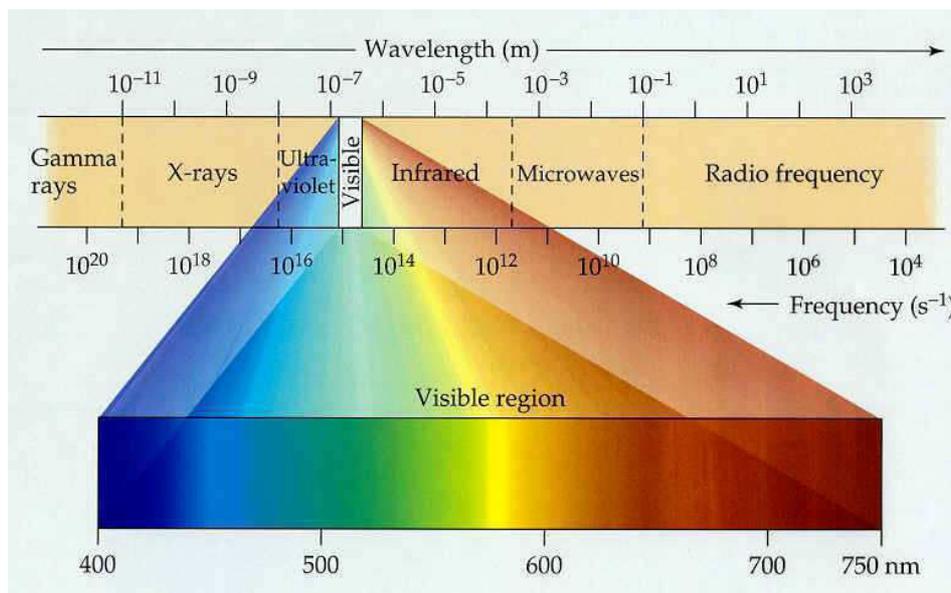


Figure I.2 : Spectre solaire

Le rayonnement solaire au sol dépend de l'épaisseur de l'atmosphère traversée par les rayons lumineux et n'est pas homogène sur toute la surface de la terre. On introduit la notion « d'air masse » notée AM_x , elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique.

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

Où l'angle θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle entre le rayonnement solaire et l'horizontal à la terre.

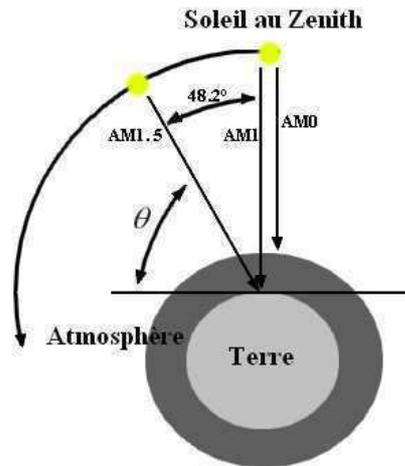


Figure I-3 : Différentes constantes d'illumination

Par définition, AM_0 correspond à une masse d'air nulle pour un éclairage solaire au delà de l'atmosphère à incidence normale. La masse d'air AM_1 correspond à l'éclairage solaire arrivant à la surface de la terre en incidence normale. L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air $AM_1.5$. Cette dernière sert de standard pour quantifier les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques.

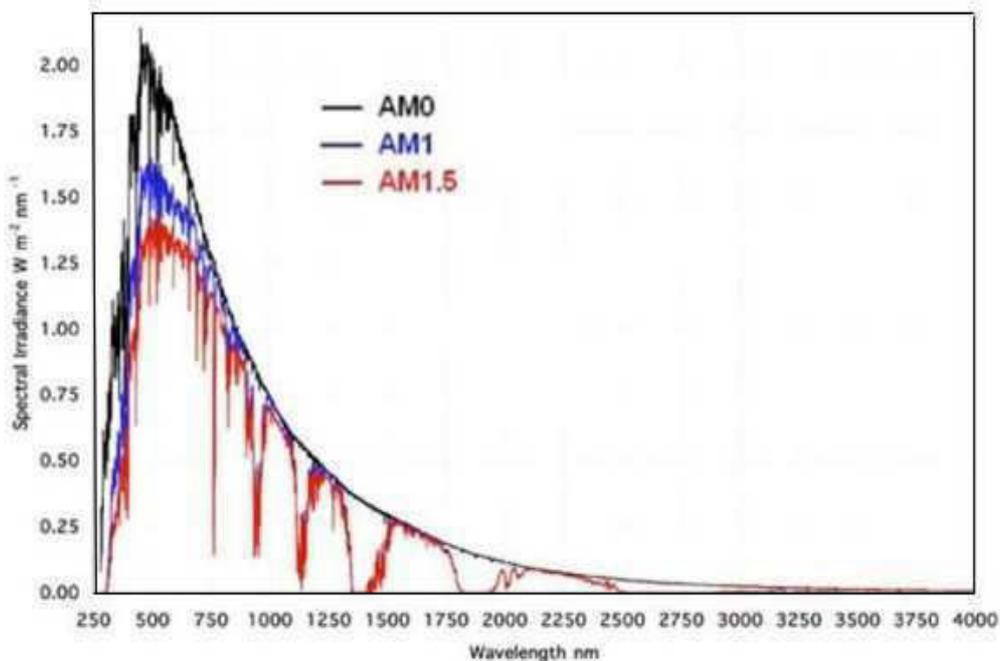


Figure I.4 : Spectres d'irradiation selon le nombre d'air masse du rayonnement solaire (AM_0 , AM_1 et $AM_1.5$) [1]

3. Un semi conducteur

Il y a deux groupes de matériaux solides les semi-conducteurs ou isolants et les conducteurs.

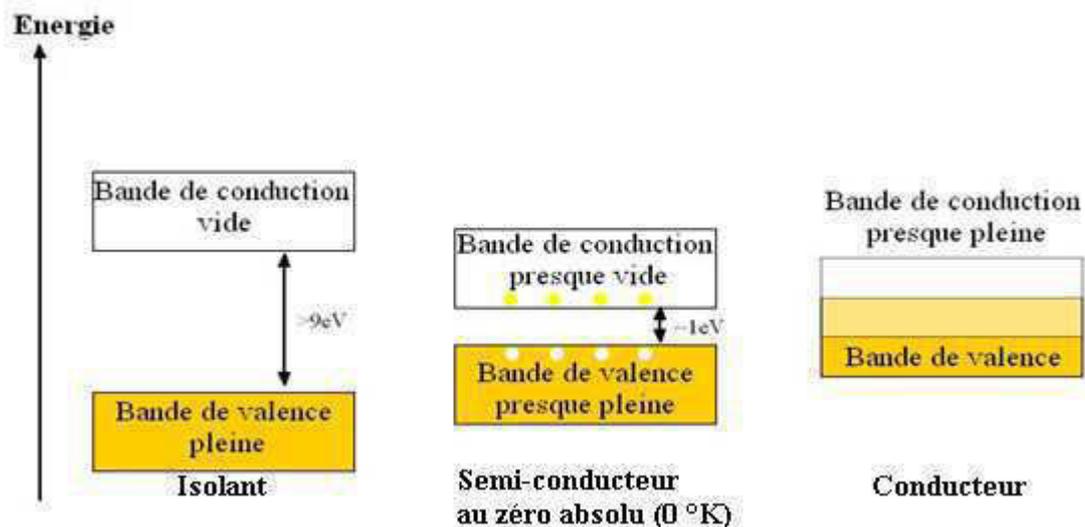


Figure I-5 : Représentation des bandes d'énergie

Donc pour préciser la nature d'un matériau, il faut s'intéresser au remplissage des bandes de valences et de conduction et à la taille de la bande interdite, à l'état fondamental de la matière.

- Si la bande de conduction est partiellement remplie, des électrons au sein du matériau participent à la conduction électrique : le matériau est conducteur ;
- Si la bande de conduction est vide :
 - si l'écart de la bande interdite est grand (plusieurs électrons-volt), aucun électron du matériau ne peut participer à la conduction : le matériau est isolant ;
 - si l'écart de la bande interdite est suffisamment petit (de l'ordre de l'électron-volt), le matériau est isolant au repos. Mais la moindre excitation, thermique ou électrique, permet à certains électrons de la bande de valence de franchir l'écart de la bande interdite et le matériau devient conducteur. On parle alors de matériau semi-conducteur.

Tableau I-1 : Conductivité des matériaux

Type du Matériau	Conductivité de Matériau (S/cm)
Isolant	$\sigma < 10^{-8}$
Semi-conducteur	$10^{-8} < \sigma < 10^3$
Conducteur	$10^3 < \sigma$

S/cm : le siemens par centimètre ($1 \text{ S/m} = \text{A}^2 \cdot \text{s}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$). C'est le rapport de la densité de courant par l'intensité du champ électrique

On peut dire qu'un semi-conducteur est un isolant mais qui peut devenir un conducteur très facilement en excitant les électrons de valence : ce qui peut se faire en chauffant le matériau, ou en l'éclairant, ou en le soumettant à une tension électrique bien définie.

4. Un semi conducteur organique

Un matériau semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, qui montre des propriétés similaires aux matériaux semi-conducteurs inorganiques, telles que la conduction par les électrons et les trous et la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique.

Tableau I-2 : la similarité entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques

Semi-conducteur inorganique	Semi-conducteur organique
Haut de la Bande de valence	HOMO
Bas de la Bande de conduction	LUMO
Bande interdite	Bande interdite

Avec HOMO : L'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : L'orbitale moléculaire non occupée d'énergie la moins élevée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

L'atome de carbone est l'élément principal de la structure des matériaux organiques. Le carbone appartient à la classe des semi-conducteurs, c'est un pentavalent et ses quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p ($2p_x$; $2p_y$; $2p_z$). Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbital 2s à l'orbital 2p.



Figure I-6 : Représentation en cases quantiques de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité

L'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale non hybride $2p_z$ perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 . Chaque orbitale hybride pointe vers l'atome voisin et forme par recouvrement axial une liaison covalente σ . Le quatrième électron de valence situé dans l'orbitale non hybride $2p_z$ forme par recouvrement latéral avec un autre électron $2p_z$ de l'autre atome, c'est une liaison π .

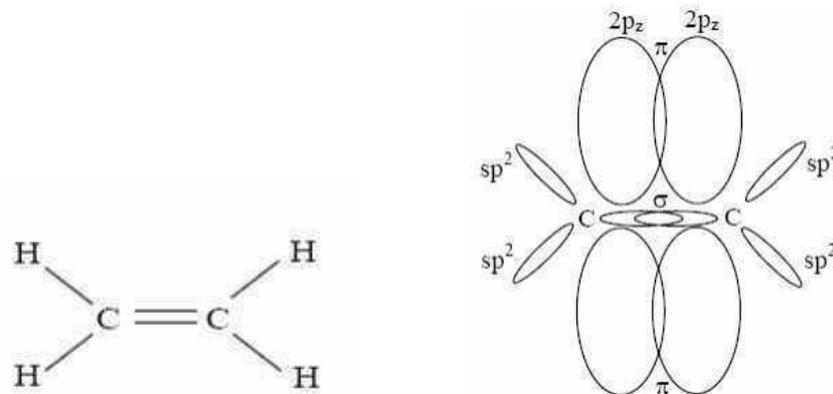


Figure I-7 : Représentation des orbitales pi (π) et sigma (σ) de la molécule d'éthylène

Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, ils ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction, par contre ceux de la liaison π peuvent le faire.

L'existence dans la molécule organique d'une alternance de liaisons simple σ et double (σ et π), entre les atomes de carbone le long de la chaîne carbonique, entraîne la formation d'un système d'orbitales π délocalisées ou système conjugué (figure I-7). Ce système d'orbitales π délocalisées est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques.

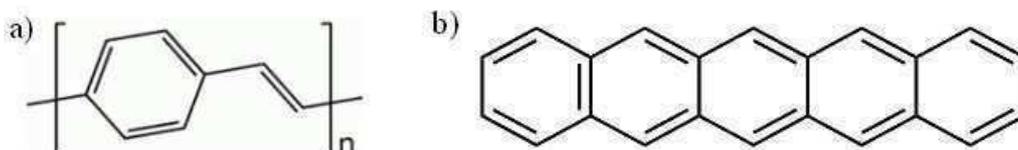


Figure I-8 : a) Structure du PPV (polyphénylène vinylène) , b) Structure de Pentacène

Les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs classiques (inorganiques). En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie. La bande d'énergie remplie la plus élevée en énergie est appelée bande de valence. Dans le cas des polymères, on parle plutôt de HOMO, qui correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation. Elle 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 première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO, qui correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est-à-dire, l'affinité électronique. Elle est constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants (Figure I-9). L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée bande interdite du polymère. La valeur énergétique de cette bande interdite permet de différencier un isolant d'un conducteur : Les polymères semi-conducteurs ont une bande interdite relativement large. Ils sont donc naturellement isolant. Mais, comme nous l'avons dit précédemment, les orbitales π permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme semi-conducteur [2].

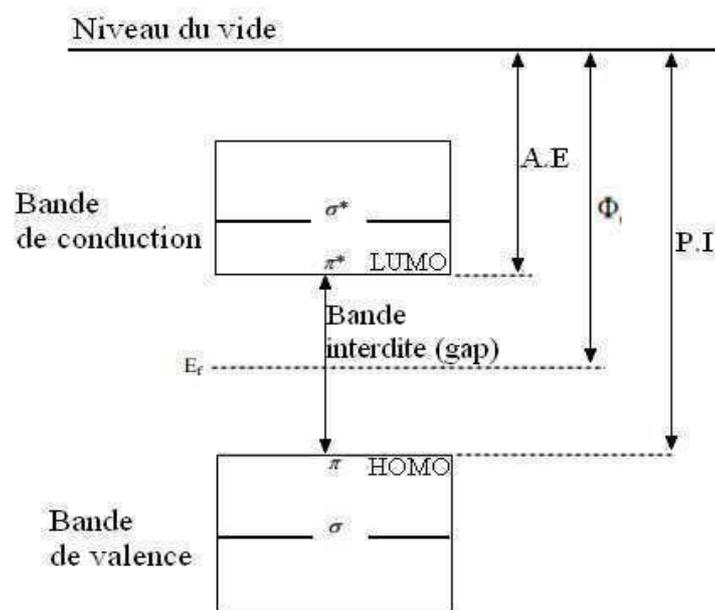


Figure I-9 : Structure de bande d'un semi-conducteur organique avec A.E l'affinité électronique, Φ le travail de sortie et P.I le potentiel d'ionisation

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, dans les semi-conducteurs organiques on parle de matériau de type donneur ou type p, si celui-ci possède une valeur d'affinité électronique importante (typiquement 4 eV) et on parle de matériau de type accepteur ou type n, si la valeur de son potentiel d'ionisation est faible (typiquement 5 eV). On considère qu'un accepteur conduit mieux les électrons que les trous et inversement dans le cas d'un donneur d'électrons.

Le classement de matériaux organiques comme donneur et accepteur d'électrons, dépend aussi de la position relative des niveaux HOMO et LUMO de ces deux types de matériaux. Par exemple, dans la couche active (donneur + accepteur) d'une cellule photovoltaïque organique la HOMO et la LUMO de l'accepteur sont plus grande que celles du donneur d'électrons en valeur absolues.

Les semi-conducteurs organiques offrent plusieurs avantages :

- Légèreté : pratique pour la portabilité
- Facilité de fabrication et auto-assemblage : les semi-conducteurs sont généralement faciles et économiques à fabriquer en laboratoire. Le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. Ces méthodes de fabrication tranchent avec les processus onéreux et plus difficiles des technologies inorganiques, nécessitant par exemple de très hautes températures et des salles blanches [3].

Cette technologie présente aussi certaines limitations :

- Durée de vie : le temps de vie des dispositifs d'affichage organique est plus court que celui des LCD traditionnels. Cela est dû au blanchiment des molécules organiques qui émettent la lumière de couleur.
- Jetable : l'industrie voit dans les semi-conducteurs organiques, grâce à leur faible coût et à leur facilité de fabrication, la possibilité de faire des dispositifs électroniques jetables [3].

Application [3] :

Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de :

- diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode) avec lesquelles on peut fabriquer des dispositifs d'affichage concurrents des LCD (Liquid Crystal Display) actuels.
- panneaux solaires
- transistors à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor)
- fenêtres intelligentes qui s'obscurcissent lorsqu'il y a trop de soleil. On se sert déjà de cette technologie pour faire des lentilles de lunettes qui s'obscurcissent lorsqu'on sort à l'extérieur.
- papier électronique (e-paper).

5. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par la production et le transport, dans le semi-conducteur, de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

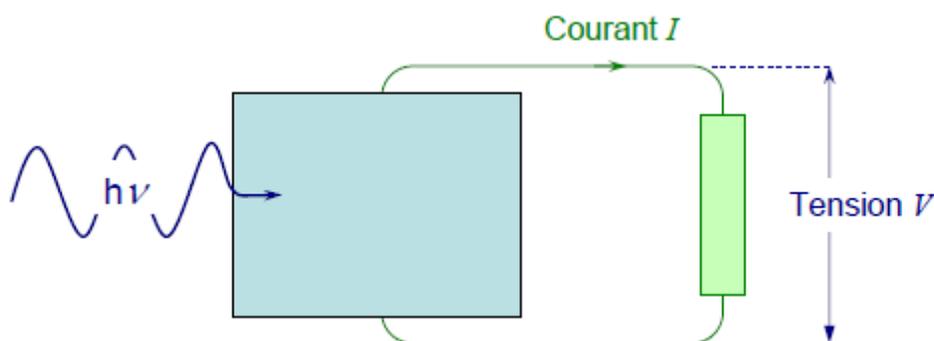
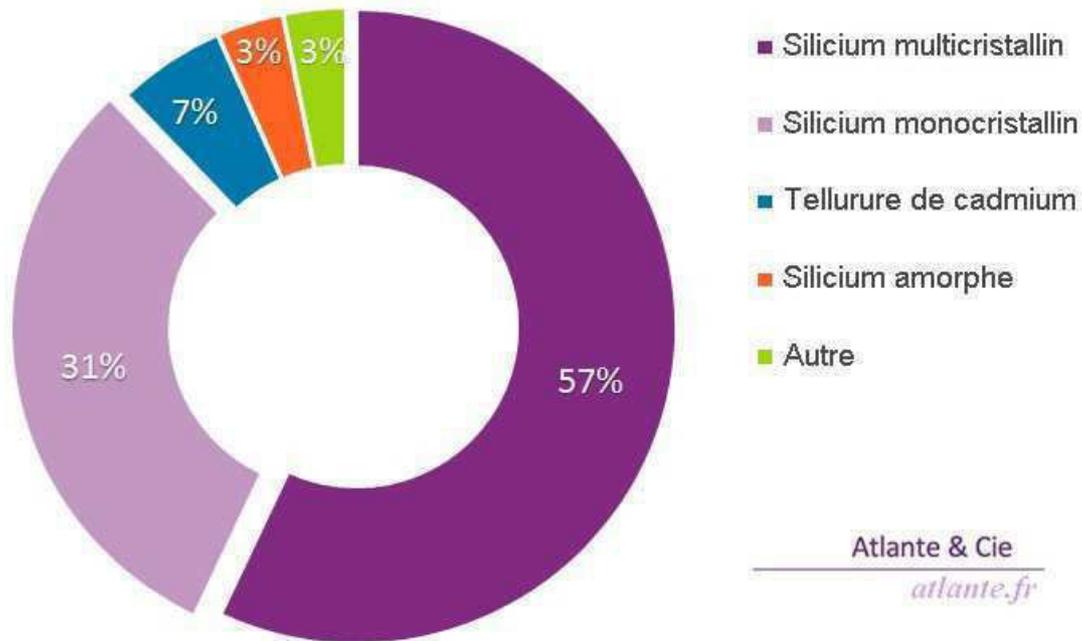


Figure I-10 : Principe de la conversion photovoltaïque dans les cellules photovoltaïques

6. Différents types de filières technologiques des cellules photovoltaïques

Il existe différentes filières technologies (figure I-11). On distingue la filière à base de silicium cristallin comprenant le mono et le multi cristallin, elle couvre de l'ordre de 88% de la production mondiale. La filière des couches minces comprenant les cellules au silicium amorphe, multicristallin ou monocristallin; au tellure de cadmium, au cuivre indium sélénium, et à l'arséniure de gallium. Il y a aussi la filière des cellules organiques. Et, en ces dernières

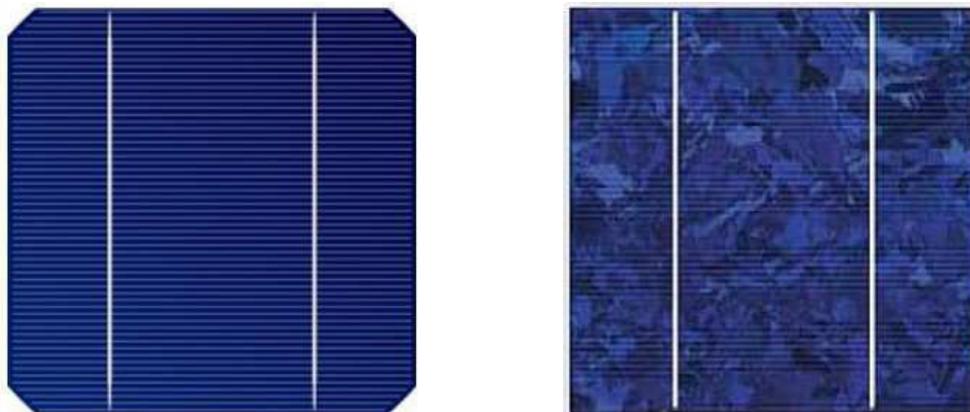
années, à partir de 2009, il y a eu naissance d'une nouvelle filière appelé filière pérovskite qui reste encore dans les laboratoires de recherche.



Figures I-11 : Parts de marché des différentes technologies solaires [4]

6.1 La filière silicium

C'est la filière dominante. L'élément du silicium est le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, il a l'avantage de pouvoir être produit à partir d'une ressource naturelle quasi inépuisable, la silice, un composant de granit, des sables et des grès.



Figures I-12 : Cellules du silicium monocristallin et multicristallin

Il a été étudié pendant plus de 30 ans afin d'en améliorer le rendement, la première cellule solaire au silicium a été fabriquée en 1954 aux laboratoires Bell aux Etats-Unis avec un rendement de 6% [5]. Cette filière à base de silicium cristallin comprend le monocristallin et le multicristallin (figure I-12).

6.1.1 Le silicium monocristallin

Il est obtenu par croissance ou tirage d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche » selon le procédé Czochralski (CZ). Les cellules à base de Si monocristallin ont un bon rendement mais la méthode de production est laborieuse et coûteuse

6.1.2 Le silicium multicristallin

Il est obtenu par coulage en lingotière dans laquelle s'opère un refroidissement lent, de l'ordre de quelques dizaines d'heures. Sa mise au point est moins énergivore. C'est un matériau moins pur.

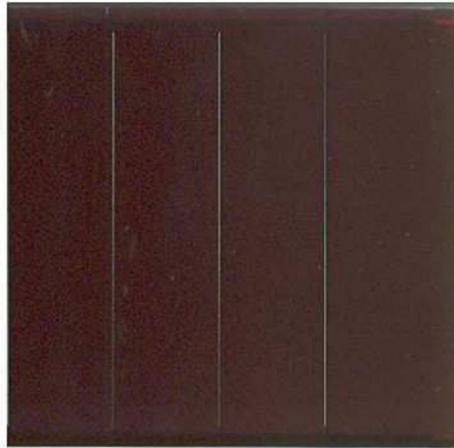
Par comparaison entre les deux, on trouve que la cellule de silicium monocristallin a un rendement de conversion des cellules légèrement supérieur à celui du multicristallin, mais le coût est élevé pour le premier par rapport au deuxième et le plus utilisé est le Si multicristallin [6].

6.2 La filière couches minces

Les principales filières couches minces sont le Silicium amorphe utilisé depuis de longues années, dans les montres et calculatrices notamment, le CdTe (hétéro jonction Cadmium Telluride, Sulfure de Cadmium), le CIS (hétéro jonction de diséléniure cuivre indium/ sulfure de cadmium).

6.2.1 Le silicium amorphe

Matériau composé de silicium hydrogéné (état non-cristallin) déposé sur un substrat de verre. D'un rendement moins bon que le cristallin. Les Cellules solaires en silicium amorphe sont apparues en 1976. Le silicium amorphe est souvent appliqué à des appareils de petite puissance (calculatrices, lampes ou horodateurs), mais des firmes comme Solems, Solarex, Phototronic, Canon ou Fortum proposent des modules de taille équivalente à celle des modules cristallins.



Figures I-13 : Cellules du silicium amorphe en couche mince

La technologie du silicium amorphe :

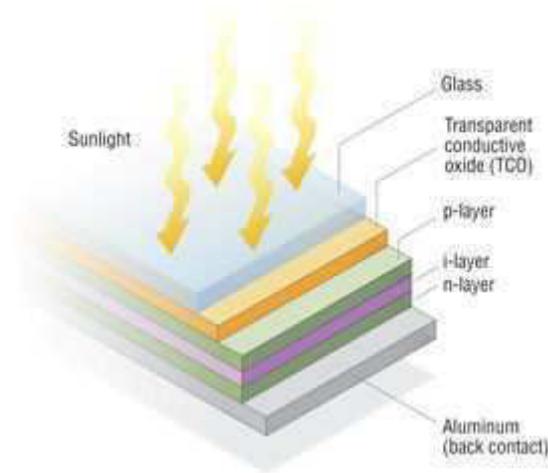
Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réelle organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin). Mais les charges générées ont plus de difficulté pour se déplacer à cause de la désorganisation de la matière, ce qui se traduit par un mauvais coefficient de conversion. Par conséquent, leur rendement est faible. De plus les électrons de valence des atomes de Si ne forment pas toujours des liaisons covalentes au sein du semi-conducteur. Il apparaît alors des liaisons pendantes qui peuvent dénaturer les propriétés électroniques du matériau. Pour limiter ce phénomène, les couches de silicium sont régulièrement passivées avec de l'hydrogène (a-Si:H). Des atomes d'hydrogène établissent des liaisons avec les électrons restés libres, et réduisent ainsi le nombre de liaisons pendantes [7].

Composition et fabrication d'une cellule au silicium amorphe (figure I-14)

De haut en bas, les cellules a-Si se composent généralement (plusieurs variantes existent) :

- d'une couche de verre qui permet la pénétration de la lumière ;
- d'un film conducteur transparent (ou TCO, pour transparent conducting oxides) qui récupère les charges négatives, par exemple de l'oxyde d'indium-étain (ITO), de l'oxyde de zinc (ZnO) ou du stannate de cadmium (Cd_2SnO_4) ;
- de trois couches de silicium amorphe, respectivement n, i puis p ;
- d'une couche conductrice réfléchive qui récupère les trous (souvent en aluminium) ;

- d'un substrat en verre (solide), en métal (souple) ou en plastique (souple).



Figures I-14 : Structure d'une cellule photovoltaïque au silicium amorphe

Avantages :

- Fonctionnent avec un éclairage faible,
- Bon marché par rapport aux autres types de cellules (silicium cristallin)
- Moins sensible aux températures élevées que les cellules mono ou poly cristallines

Inconvénients :

- Rendement faible en plein soleil, de 60W/m^2
- Performances qui diminuent sensiblement avec le temps

6.2.2 Le tellure de cadmium (CdTe)

Elles sont aussi appelées hétéro jonction à base de tellure de cadmium et sulfure de cadmium. Ces composés poly cristallin sont déposés sur substrat de verre. Les premières cellules ont été développées en 1972. Il y a quelques années, cette technologie semblait être la plus adaptée pour les couches minces. Mais le problème de toxicité posé par le cadmium a pesé lourdement sur son développement, utilisation de 7g/m^2 de cadmium (une batterie NiCd de taille standard en contient 10g). l'autre problème est que le tellure est un élément rare. Il pourrait venir à manquer ou ne plus être disponible en quantité suffisance pour assurer la pérennité des filières qui l'utilisent.

Les cellules au tellure de cadmium (CdTe) présentent les avantages liés à la technologie des couches minces : elles sont légères, robustes. Elles ont pris un véritable essor ces dernières années, notamment grâce à leur commercialisation par l'entreprise américaine First Solar.



Figures I-15 : Cellule au tellure de cadmium en couche mince

La technologie liée au CdTe :

Le tellure de cadmium est employé en tant que semi-conducteur dopé p. Un autre matériau est donc requis pour réaliser la jonction p-n, à savoir du sulfure de cadmium de type n (CdS). Une telle union entre deux semi-conducteurs différents est appelée hétérojonction.

L'emploi du tellure de cadmium procure plusieurs avantages aux cellules. Seuls 1 à 8 μm de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière, y compris lorsqu'elle vient à manquer, comme à l'aube, au crépuscule ou par temps couvert. Les panneaux solaires rigides se comportent également mieux que les autres lorsque leur température monte, ce qui survient aux plus chaudes heures de la journée. Ils ne perdent que 3 % de leur puissance par tranche de 10 °C supplémentaires [7]. Le problème de ces cellules est la stabilité des contacts.

Un rendement record de 18,7 % a été atteint le 26 février 2013 par une cellule expérimentale de First Solar, rendement confirmé par le *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, laboratoire indépendant). Les panneaux commercialisés ont quant à eux des performances moindres, de l'ordre de 12,5 %.

Composition et fabrication des cellules au CdTe :

Le coût de fabrication d'une cellule au tellure de cadmium serait deux à trois fois moins important que celui d'une structure cristalline, notamment grâce à l'optimisation du procédé de fabrication, à la faible main-d'œuvre requise et aux économies d'échelle.

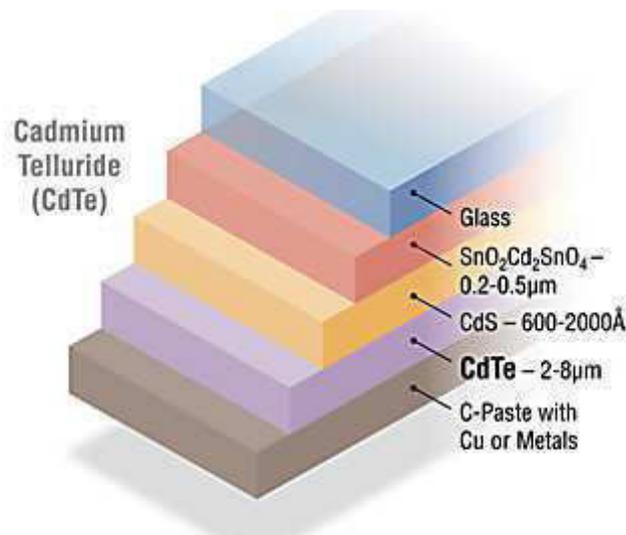


Figure I-16 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CdTe (NREL)

Concrètement, une cellule au CdTe se compose, de haut en bas :

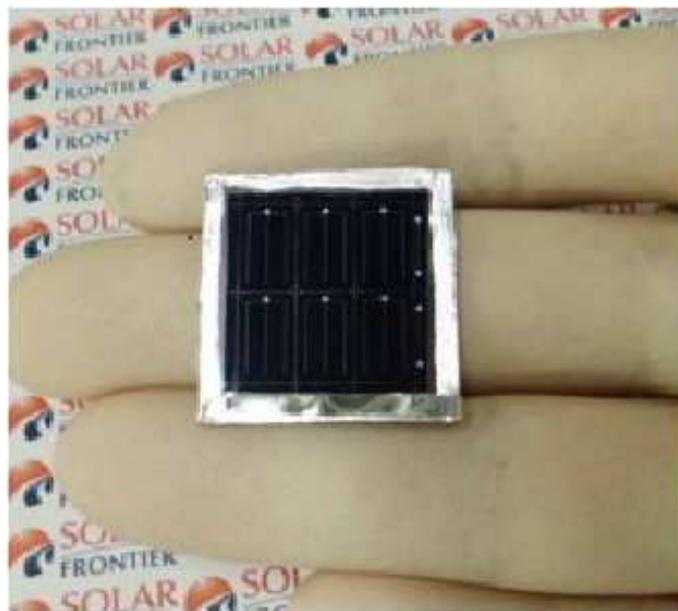
- d'une vitre protectrice ;
- d'une couche conductrice transparente (d'oxyde d'indium-étain (ITO) ou d'oxyde de zinc (ZnO)). Elle récolte les charges négatives sur une épaisseur de 0,2 à 0,5 μm ;
- de sulfure de cadmium CdS de type n (épaisseur de 0,06 à 0,2 μm) ;
- de tellure de cadmium de type p (épaisseur de 2 à 8 μm) ;
- de la couche conductrice inférieure métallique. Elle est parfois fabriquée à partir d'une pâte de carbone enrichie en cuivre ;
- du substrat, dont la nature peut varier selon les propriétés désirées (souple ou rigide).

Les cellules au CdTe sont produites de différentes manières. First Solar utilise par exemple la méthode de transport en phase vapeur, car elle permet de déposer de faibles épaisseurs de matériaux sur des substrats mobiles. Concrètement, du tellure et du cadmium sont chauffés indépendamment dans une chambre, puis un gaz inerte est utilisé pour transporter la vapeur générée. Elle sort par des orifices situés à environ 1 cm des supports. La matière se dépose

alors sur le substrat, qui est maintenu à une température inférieure à la température d'évaporation [7].

6.2.3 Le diséléniure de cuivre et indium (CIS ou CIGS)

Les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 μm d'épaisseur étant de type p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n. Puisqu'il y a deux semi-conducteurs différents, les cellules CIGS sont elles aussi des hétérojonctions. De plus, leur rendement est le plus élevé à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces. Le rendement record de 22.3 % a été atteint le 8 décembre 2015 par une cellule solaire d'environ 0,5 cm^2 de Solar Frontier-Japon [8].



Figures I-17 : Cellule CIS en couche mince

Les cellules en CIGS résistent mieux à l'échauffement que les cellules au silicium cristallin, mais moins bien que les cellules au CdTe. En plus, elles captent un peu mieux la lumière en début et en fin de journée (quelques pour cent), comme toutes les couches minces.

Les cellules CIGS peuvent être construites sur des supports en plastique, en verre de silicates odocalcique de 1 à 3 mm d'épaisseur, ou sur des feuilles métalliques.

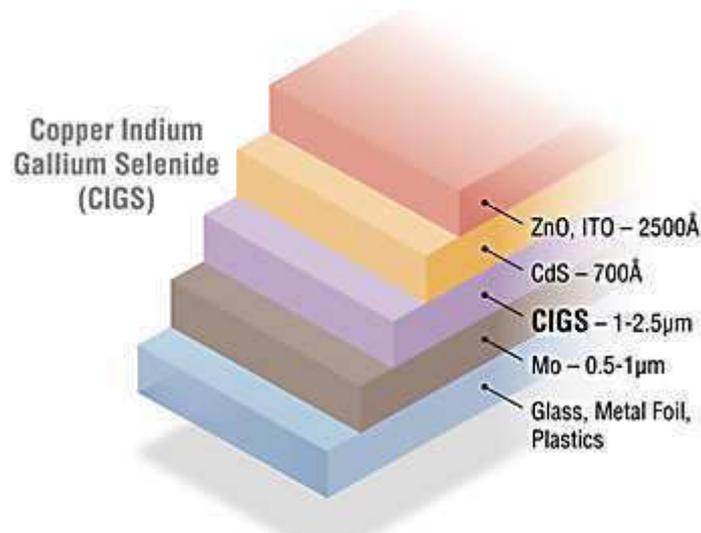


Figure I-18 : Structure d'une cellule photovoltaïque au CIGS. (NREL)

Elles se composent souvent :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente, en oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque dopée à aluminium, de 450 nm d'épaisseur ;
- d'une couche d'environ 50 nm de sulfure de cadmium (CdS), ou d'un composé mixte comprenant du zinc, de l'oxygène, du soufre et des hydroxydes [Zn(S,O,OH)] ;
- de la couche de CIGS (épaisseur : environ 2 µm) ;
- du collecteur de charges inférieur, constitué de molybdène ;

Le dépôt des cellules CIGS [9]:

- Le contact arrière (c'est-à-dire la couche de molybdène) est déposé par pulvérisation cathodique.
- Les techniques de dépôt de CIGS peuvent se diviser en deux catégories :
 - un dépôt simultané possible des éléments Cu-In-Ga-Se-S à chaud : alors la croissance cristalline du matériau CIGS peut être contrôlée pendant le procédé. Les techniques correspondantes sont la co-évaporation ou la co-pulvérisation réactive.
 - un dépôt à froid, suivi d'un recuit. C'est le cas de la pulvérisation cathodique, de l'électrodépôt, des techniques par impression, qui nécessitent un recuit pour obtenir un absorbeur avec une cristallinité suffisante et de bonnes propriétés optoélectroniques.
- Ensuite l'étape de recuit qui est généralement constituée de deux étapes :

- un recuit intermédiaire simple des alliages Cu-In-Ga, sans présence de Se. Ce recuit est optionnel, il est effectué exclusivement dans un four à recuit rapide.
- un recuit sélénisant. Ce recuit est effectué dans l'un ou l'autre des deux fours. Dans les deux cas, une enceinte est utilisée, de façon à confiner le Se, et ainsi contrôler la pression partielle de Se par la quantité de Se introduite et la température.
- Ensuite il y a l'insertion du Se, il peut s'insérer directement via l'atmosphère du recuit (recuit réactif), selon différentes méthodes. Les plus utilisées sont :
 - le système de dépôt physique par phase vapeur PVD où le composé Se est évaporé sous vide à partir d'une source, et vient se déposer sur le substrat porté à une certaine température.
 - Le système de dépôt chimique en phase vapeur CVD où le composé (ici H_2Se ou H_2S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat. H_2Se est le composé sélénisant le plus efficace [10] mais est hautement toxique (et de même le H_2S est assez toxique).
 - La poudre de Se dans une enceinte de volume réduit clos, ce qui crée une certaine pression partielle de Se qui vient réagir avec le substrat (en général, avec présence d'une atmosphère inerte d'argon).
- Enfin, pour compléter la cellule photovoltaïque, premièrement, un décapage en milieu cyanure est effectué pour enlever d'éventuelles phases binaires de Cu_xSe et nettoyer la surface du CIGSe. Puis un film de CdS est déposé en bain chimique (CBD). Enfin, le dépôt des couches fenêtres $ZnO_i / ZnO:Al$ est réalisé par pulvérisation cathodique RF.



Figures I-19 : Cellule CIGS en couche mince

Avantages :

- Permet d'obtenir les meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince
- Permet de s'affranchir du silicium
- La cellule peut être construite sur un substrat flexible

Inconvénients :

- Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses
- La rareté de l'indium et du gallium

6.3 La filière des cellules organiques

L'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 40 ans, les premières cellules présentaient des très faibles rendements de l'ordre de 10^{-5} %. En 1978, Merritt prévoyait que le rendement (η) pourrait dépasser 1% [11], mais ce n'est qu'en 1986 avec les travaux de Tang que ce rendement a été atteint $\eta = 0.95\%$ [12]. Cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents dans les années qui ont suivi, [13] mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^{ème} siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % avec les travaux publiés par Shaheen et al [14], 3,6 % avec ceux de Peumans et al [15] sous éclairement AM1,5 avec une puissance lumineuse de 100 mW.cm^{-2} et 4,2 % avec une double hétérostructure de fullerène (C_{60}) et de phthalocyanine de cuivre (CuPc) [16].



Figure I-20 : Exemple d'application des cellules photovoltaïques organiques (Konarka Technologies)

Les cellules photovoltaïques organiques ont connu le meilleur taux de croissance parmi les différentes filières photovoltaïque durant les 12 dernières années. Les dernières avancées dans le domaine: 13,2 % (taille 1,1 cm²) Heliatek [17] Heliatek est un des leaders dans la technologie mondial de développement et de production de films organiques solaires à base de petites molécules, par dépôt sous vide dans un processus continu (roll-to-roll) à basse température. Son développement à grande échelle est aujourd'hui freiné par la faible mobilité des porteurs de charges dans le matériau, limitant le rendement, et la faible durée de vie des cellules. Sur ce dernier point, des améliorations sont attendues dans les procédés d'encapsulation contre la dégradation des cellules qui est principalement due aux réactions avec l'eau et l'oxygène lors d'une exposition à l'air. D'autres recherches portent aussi sur l'optimisation de l'absorbeur et l'utilisation d'architectures multijonctions. Cette filière sera développée en détail dans les parties suivantes.

6.4 La filière des pérovskites

C'est un nouveau type des cellules photovoltaïques. Elle n'est pas encore sortie des laboratoires. La pérovskite est une structure cristalline calquée sur celle du titanate de calcium CaTiO₃. Cette molécule est formée de 8 octaèdres dont le centre de chacun est occupé par un

cation (le calcium) et les sommets par des anions (l'oxygène), le titane se trouvant au centre du cristal.

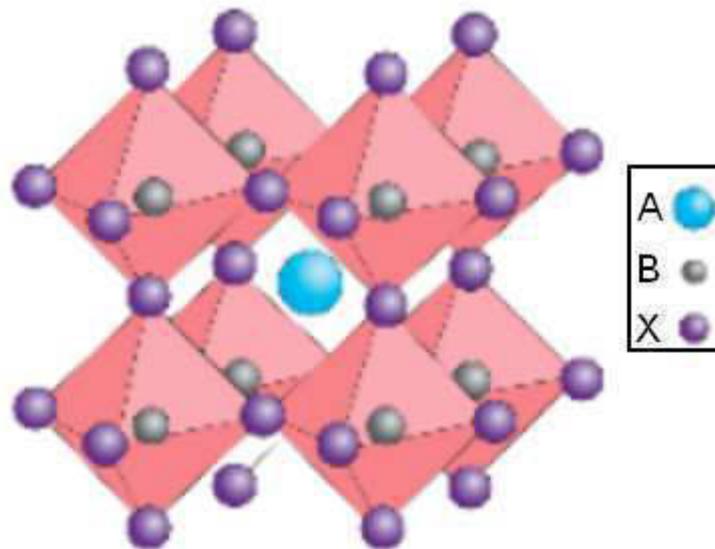


Figure I-21 : Structure d'un cristal de pérovskite générique ABX₃

Ses qualités photovoltaïques, la capacité d'absorption des photons 10 fois supérieure au silicium, la bonne séparation des charges électriques et leur mobilité, sont en revanche le fruit d'une découverte très récente. Cette découverte revient à deux experts du domaine : Michael Graetzel, de l'École polytechnique de Lausanne, et Henry Snaith, de l'université d'Oxford. L'université de Toin au Japon a inventé la première cellule photovoltaïque avec un rendement de 3,8 % en 2009 [18]. Et le record mondial de cette filière a été obtenu par l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) [19]. Mais le grand défi pour les cellules solaires pérovskite est la stabilité à long terme et la présence de plomb dans sa molécule.

Les cellules solaires en pérovskite sont une alternative diablement séduisante aux cellules en silicium qui dominant aujourd'hui le marché, mais dont les limites – performances, rigidité... – sont connues depuis plusieurs années. Par comparaison entre le silicium et les pérovskites, le premier a besoin de 30 ans pour atteindre le record 25,7%, mais les pérovskites ont besoin que 6 ans pour atteindre à 20% (figure I-22)

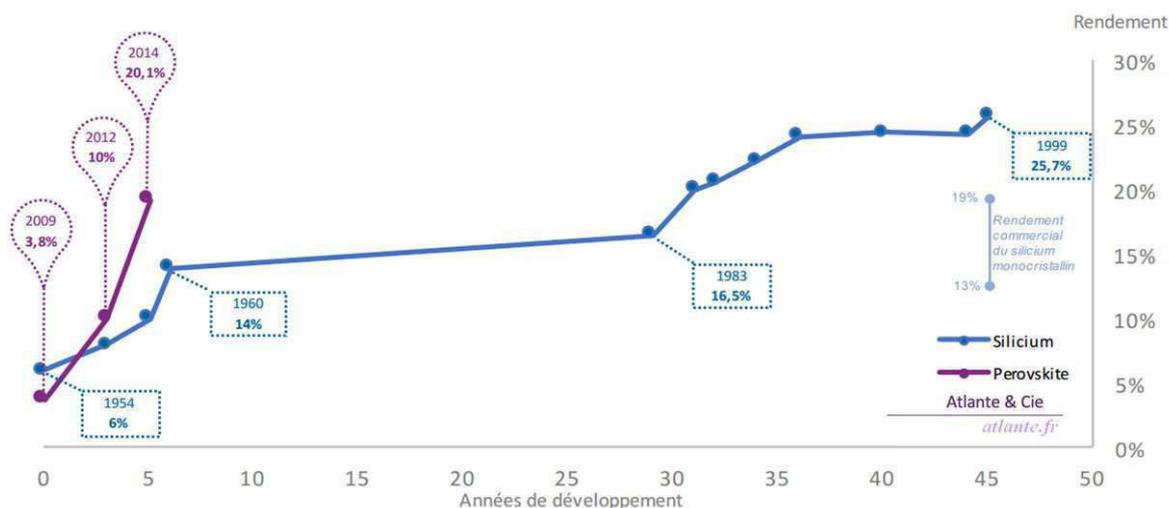


Figure I-22 : Comparaison des meilleurs rendements obtenus en laboratoire en fonction des années de développements [19]

Mais les cellules à pérovskites ne peuvent pas de concurrencer le silicium car elles se dégradent à partir de 40°C, et aussi elles sont instable lorsque l’humidité dépasse 35 %. Donc l’intérêt des chercheurs n’est pas toujours à trouver des meilleurs rendements, mais ils cherchent aussi à améliorer la stabilité des ces cellules.

Tableau I-3 : Évolution des rendements records du photovoltaïque sur 2 ans, entre juin 2013 et août 2015 d’après les données du NREL et comparaison entre les différentes filières

Type de cellule	Rendement (%) juin 2013	Rendement (%) août 2015
Silicium monocristallin	25	25.6
Silicium polycristallin	20.4	20.8
Couche mince silicium	13.4	13.6
Tellure de cadmium CdTe	18.7	21.5
Diséléniure de cuivre et indium CIGS	20.4	21.7
Organiques	11.5	11.5
Pérovskite hybride	14.1	20.1

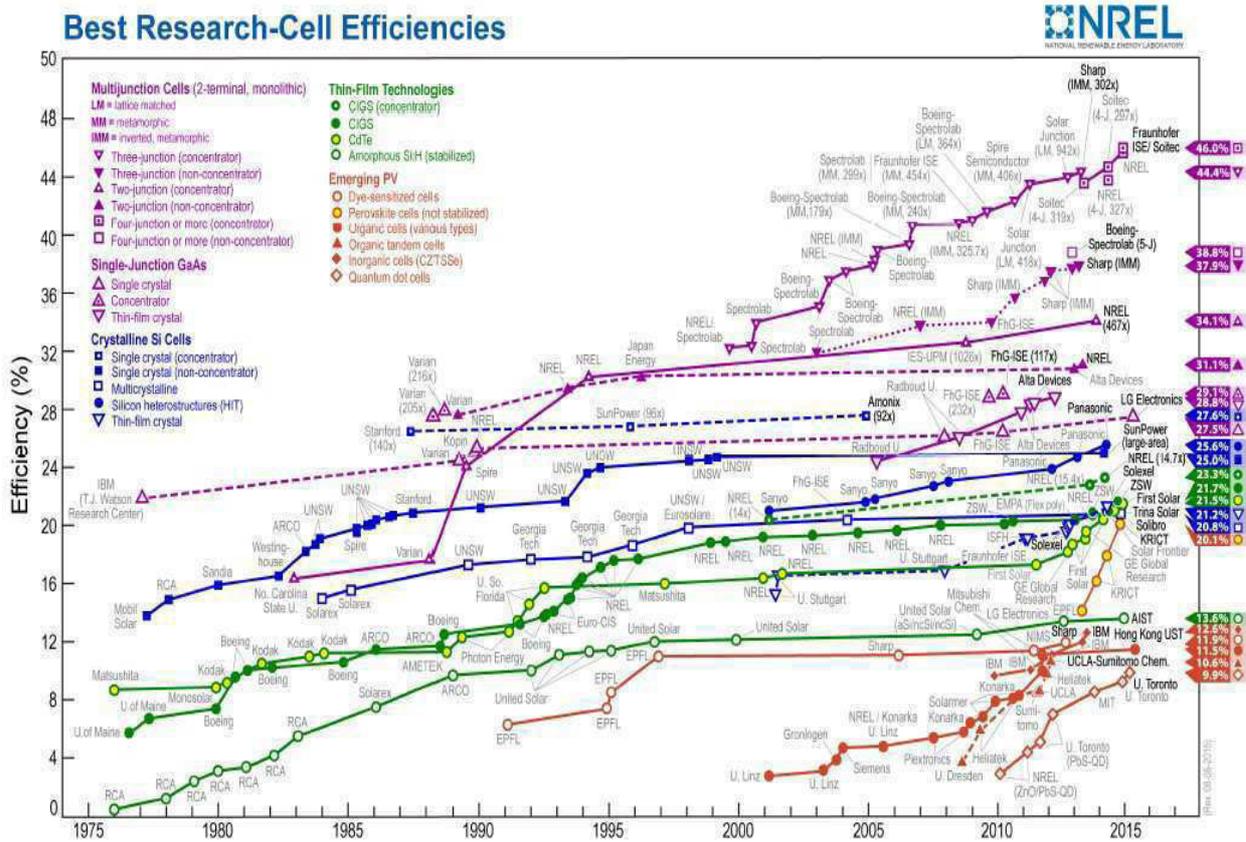


Figure I-23 : L'évolution des rendements de cellules et modules photovoltaïques obtenus depuis l'origine (NREL)

7. Structure des cellules photovoltaïques organiques

La cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères. La représentation de cet empilement est schématisée sur la figure I-24

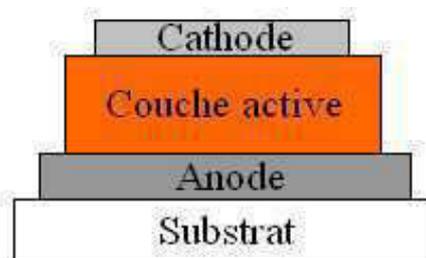


Figure I-24 : Structure générale d'une cellule photovoltaïque organique

Les éléments importants sont :

- Substrat : rigide (verre) ou flexible (polymère, métal).

- Anode transparente : généralement composée d'oxyde d'indium dopé à l'étain mais il existe d'autres possibilités (nanotubes de carbone, polymères conducteurs...).
- Couche active : composée des semi-conducteurs organiques. Lorsqu'il s'agit de petites molécules, elles sont déposées par sublimation sous vide ou par voie humide. Pour des polymères (molécules plus grosses), elles sont déposées par voie humide, notamment des techniques de couchage rotatif ou de jet d'encre.
- Cathode : Elle est déposée par évaporation sous vide et est le plus souvent composée d'aluminium ou d'argent.

Il faut d'abord vérifier que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique. Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode (dans les cellules classiques) ou cathode (dans les cellules inverses). Puis Les couches photoactives constituées de semi-conducteurs organiques sont déposées à la suite de cette couche d'oxyde. De plus l'ajout d'une électrode métallique épaisse à la fin de l'empilement permet de réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement et de faire traverser une seconde fois la couche active. Sans cette couche métallique l'absorption serait diminuée.

Il y a différentes structures de cellules photovoltaïques organiques, on trouve la structure de type Schottky, la structure bicouche (hétérojonction PN) et la structure réseaux interpénétrés (hétérojonction en volume)

7.1 Structure 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 de redressement du courant.

C est le champ électrique génère a la surface bloquante qui permet la dissociation des excitons en formant une barrière de potentiel.

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

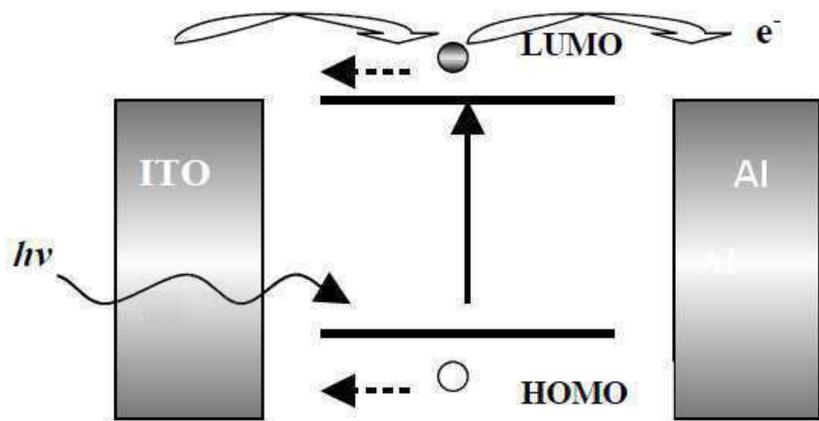


Figure I-25 : Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/matériau organique/Al

7.2 Structure hétérojonction

Dans cette structure la couche active est constituée de deux semi-conducteurs de types différents mis en contact entre deux électrodes. La dissociation des porteurs photo-générés s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. Cette même structure peut être réalisée par:

7.2.1 Système bicouche

Deux couches superposées dans lequel le matériau donneur d'électrons (ou de type P) est en contact avec l'ITO, et le matériau accepteur (de type N) avec l'électrode métallique (Fig. IV. 3).

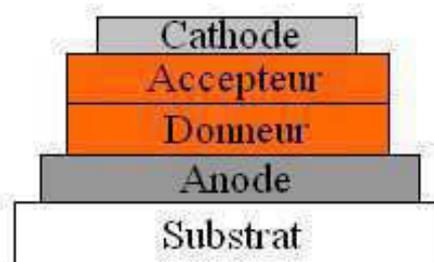


Figure I-26 : Structure d'une cellule hétérojonction plane

Dans ce cas, les interfaces donneur d'électrons/anode et accepteur d'électrons/cathode doivent être ohmiques, donc la zone de dissociation des excitons se situe à l'interface entre donneur d'électrons /accepteur d'électrons.

Ces structures ont été développées au début des années 1990 par plusieurs équipes, dont celle de A.J. Heeger à Santa Barbara et les études menées ont démontré l'existence d'un processus

de transfert d'électrons photo-induits ultra-rapide entre un polymère conjugué et le C₆₀ [20, 21].

Cette structure possède une zone active plus importante à l'interface donneur d'électrons /accepteur d'électrons par rapport à la structure Schottky, en plus de cela, elle a l'avantage de l'amélioration de l'absorption lorsque celle du donneur d'électrons et celle de l'accepteur sont complémentaires [22]

Le champ électrique crée à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur d'électrons et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons, via l'accepteur, vers la cathode et les trous, via le donneur d'électrons, vers l'anode. Nous nous sommes intéressés à ce type de structure de cellules photovoltaïques pour réaliser nos travaux.

7.2.2 Système à réseau interpénétré de deux matériaux

Cette structure correspond au mélange de matériaux donneur et accepteur des électrons, distribués dans tout le volume de la couche active (Figure I-27). Les cellules de ce type présentent une plus grande interface D/A (Donneur d'électrons/Accepteur d'électrons). Les excitons atteignent ainsi plus facilement les sites de dissociation.

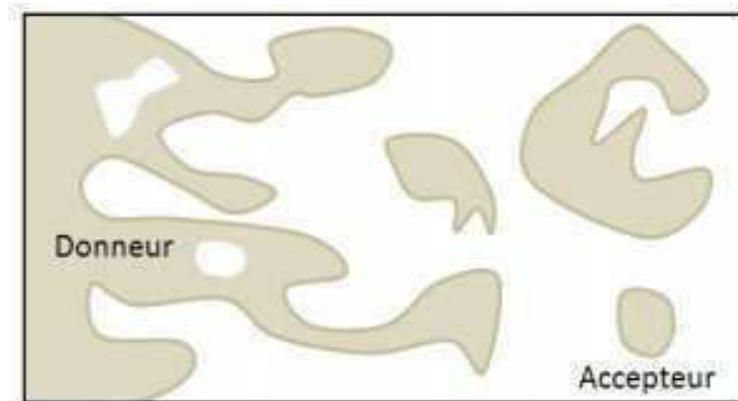
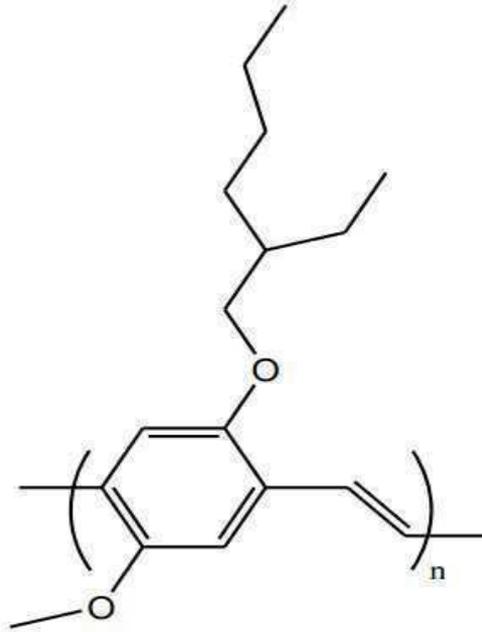


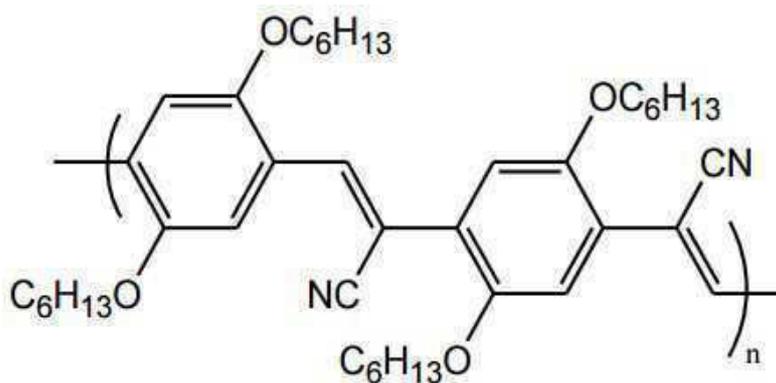
Figure I-27 : Structure d'un réseau interpénétré donneur d'électrons /accepteur d'électrons

Cette structure a été développée parallèlement par les équipes de A. Heeger et R. Friend en 1995 [23, 24], ils ont utilisé comme couche active un mélange de MEH-PPV comme donneur d'électrons et du CN-PPV comme accepteur d'électrons (Figure I-28) avec un rendement

énergétique de 0,9%. L'inconvénient de ce type de structure réside dans la maîtrise de la morphologie de la structure



poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)- 1,4-phenylene vinylene] MEH-PPV

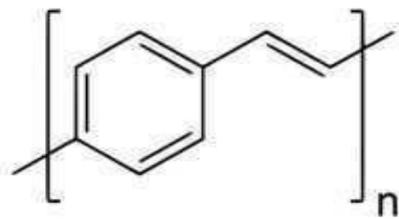


poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy- 7,8'-dicyanodi-p-phenylenevinylene) CN-PPV

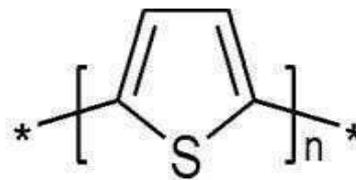
Figure I-28 : Structure chimique d'accepteur d'électrons CN-PPV et de donneur d'électrons MEH-PPV

8. Les matériaux donneurs des électrons

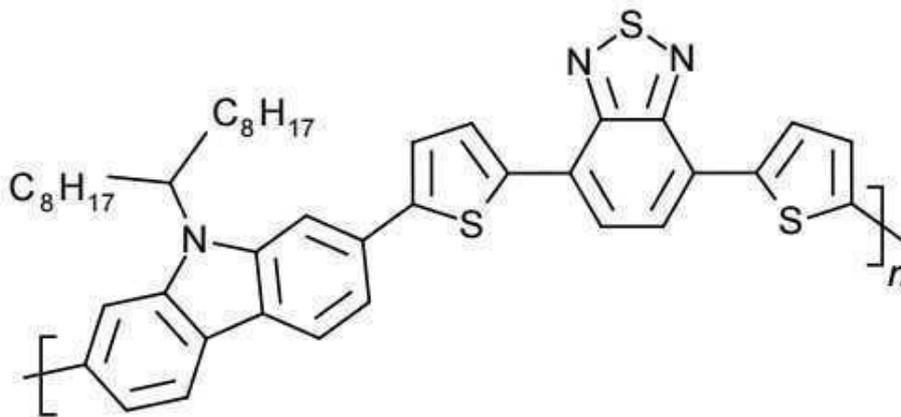
Les molécules donneuses d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π . Ces électrons peuvent être excités par des photons du spectre visible, les faisant passer de l'orbitale de la HOMO à celle de la LUMO : c'est ce qu'on appelle la transition π - π^* . La majorité des polymères conjugués ont un caractère donneur d'électrons. Parmi ces polymères on distingue principalement les polymères [25-26] à base d'unités phénylène-vinylène, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles. Les petites molécules à caractère donneur d'électrons sont également plus courantes que celles à caractère accepteur. On distingue ainsi le pentacène (P5), les phtalocyanines de métaux (MPc), les porphyrines et les arylamines [27-28] telles que la TPD, la TAPC et la MTDATA [29] entre autres. On donne quelques exemples de polymères et de petites molécules de type donneur les plus utilisés actuellement pour la réalisation des cellules photovoltaïques organiques.(Figure I-29).



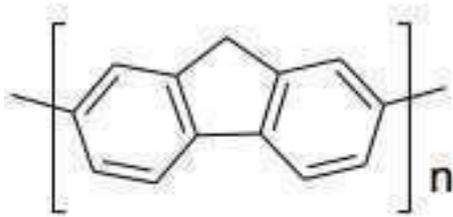
PPV (polyphénylene vinylène)



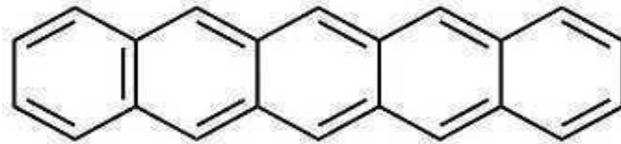
polythiophene



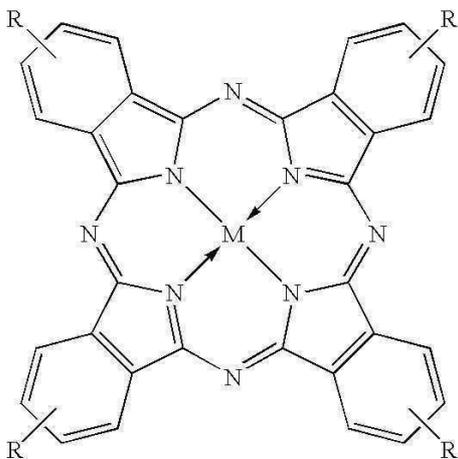
PCDTBT



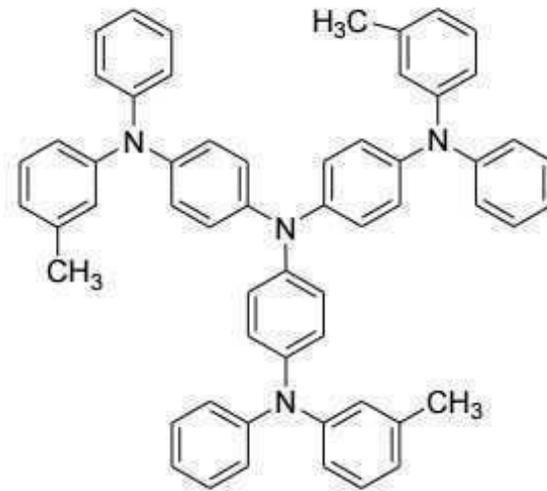
Polyfluorène



Pentacène



Phtalocyanine de Métal



MTDATA

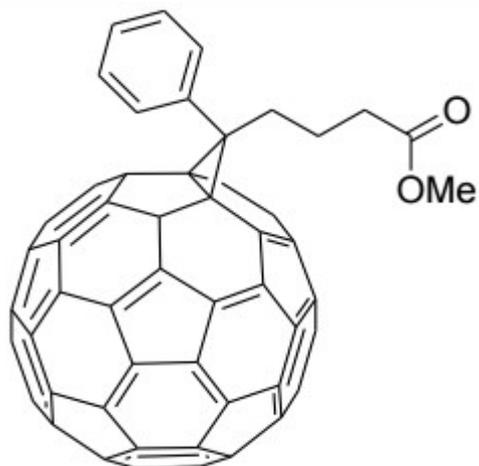
Figures I-29: Exemples de Polymères conjugués et de petites molécules à caractère donneur d'électrons

9. Les matériaux accepteurs des électrons

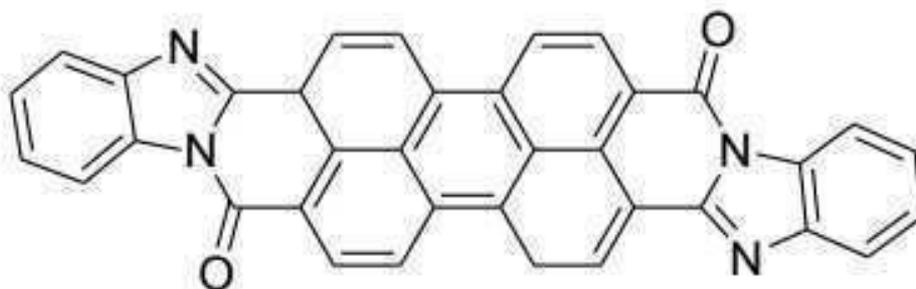
Il existe une faible variété de matériaux organiques accepteurs d'électrons. Cela s'explique principalement par la mauvaise stabilité générale des molécules une fois qu'elles portent un électron. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons utilisés dans des dispositifs photovoltaïques, ont une affinité électronique (AE) plus élevée que celle du semi-conducteur donneur d'électrons, une mobilité des électrons élevée et une bonne stabilité chimie et thermique. Parmi ces matériaux on distingue (Figure I-30) : Le fullerène C_{60} , et notamment son dérivé soluble : PCBM, Les dérivés de pérylène diimide [30-31], Les dérivés de triazole [32], les dérivés de benzothiazole [33]



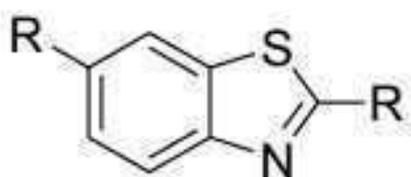
Fullerène C₆₀



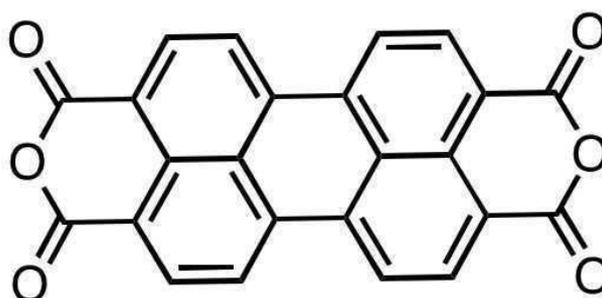
PCBM



PTCBI



Benzothiazole



PTCDA

Figures I-30 : Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons

10. Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque.

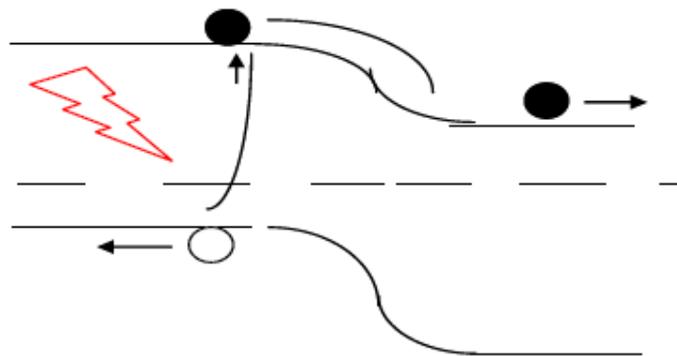


Figure I-31 : L'effet photovoltaïque

Le Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique est basé sur 4 étapes :

- Absorption des photons et création d'excitons (exciton : une paire liée électron-trou)
- Diffusion des excitons
- Dissociation des excitons
- Transport des charges et collecte des électrons

10.1 Absorption de photon et la génération d'exciton

L'absorption de photons dans un solide se traduit par l'apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO. La transition vers le niveau LUMO entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique mutuelle. Le couple électron-trou, électriquement neutre, est alors appelée exciton. Lorsque les deux charges sont localisées sur la même molécule ou sur la même unité monomérique, il est appelé exciton de Frenkel ; au contraire si

la distance entre l'électron et le trou correspond à plusieurs unités monomériques, c'est un exciton de type Wannier.

Dans les matériaux inorganiques, la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton est très faible (14,7 meV pour le silicium) et l'énergie thermique est suffisante, à température ambiante, pour séparer les deux charges liées. Il n'en est pas de même dans les matériaux organiques puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'exciton E_{Lex} sont de l'ordre de plusieurs centaines de meV.

Tableau I-4 : Présentation des énergies de liaisons de l'exciton de quelques molécules [34,35]

Matériaux	Si	Alq ₃	MEH-PPV	CuPc	A-6T
Energie de liaison (meV)	14,7	400	350	600	400

Il en résulte une difficulté à dissocier les charges qui restent liées à température ambiante. La présence d'un champ électrique local, est nécessaire pour que s'exerce une force capable de surpasser l'attraction coulombienne.

La durée de vie d'un exciton t_{ex} est de l'ordre de quelque nanosecondes (22 ns pour le tris(8-hydroxyquinoline)d'aluminium-Alq₃ [36]). Et par faute de dissociation, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photon) ou non radiative (chaleur).

10.2 Diffusion des excitons

Les excitons ont une durée de vie t_{ex} très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps t_{ex} , l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule. Pendant leur durée de vie, ils diffusent sur une longueur L_D dont la valeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (interface donneur d'électrons /accepteur d'électrons), il faut qu'ils soient générés à une distance inférieure à L_D de cette interface.

Tableau I-5 : Longueur de diffusion de quelques molécules [37, 38, 39, 40]

Matériaux	GaAs quantum wires	Alq3	MEH-PPV	Polythiophènes
Longueur de diffusion (nm)	4000	12	20	5,5

10.3 Dissociation des excitons

Lorsque les excitons rejoignent la jonction D/A, les deux charges qui les composent se séparent à condition que l'une d'entre elles passe (soit transférée) de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polarons : une charge positive (« trou ») dans le donneur d'électrons et une charge négative (électron) dans l'accepteur. La Figure I-32 illustre ce processus et permet d'établir la condition de transfert en fonction de l'énergie de la HOMO et de celle de la LUMO. Puisqu'il n'y a pas d'apport d'énergie au moment du transfert, celui-ci ne peut s'effectuer que si l'énergie finale (celle de la paire de polarons $E_{CT} = I_{PD} - \chi_A$) est inférieure à l'énergie initiale (celle de l'exciton). En d'autres termes, l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées doit être plus petite que celle de l'exciton. La Figure I-32 montre le cas où les excitons sont générés dans le donneur. Il y a transfert de l'électron du donneur d'électrons vers l'accepteur d'électrons. A l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui doit passer de l'accepteur d'électrons vers le donneur d'électrons avec la même condition sur les énergies : $E_{CT} = I_{PD} - \chi_A < E_{EX}$ [41,42].

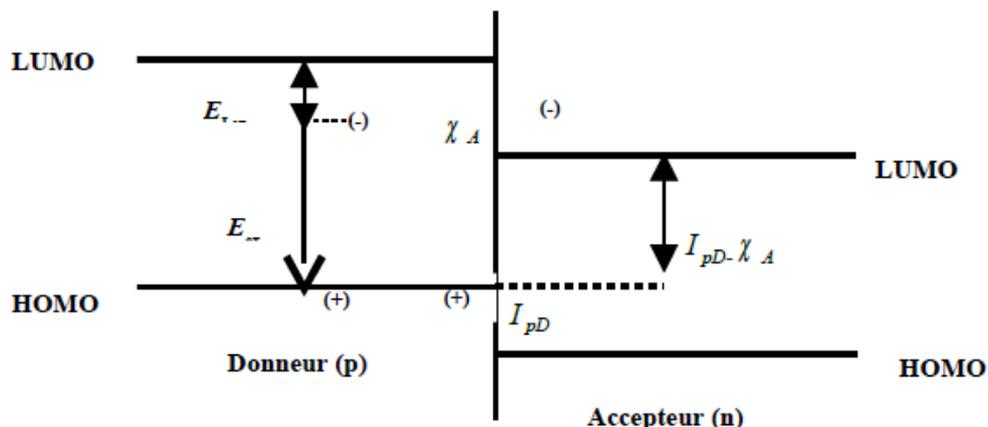


Figure I-32 : La condition de dissociation des excitons $E_{CT} = I_{PD} - \chi_A < E_{EX}$

10.4 Transport et collection des charges aux électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [43]. Pour que cette diffusion soit aisée, les matériaux organiques doivent posséder des mobilités de trous μ_h et d'électrons μ_e les plus grandes possibles. Or, ces matériaux sont plus connus pour leurs propriétés isolantes. Les valeurs publiées, qui dépendent de la méthode de mesure utilisée, (pour Alq_3 $\mu_e = 1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44]; pour poly(3-hexylthiophene) (P3HT) $\mu_h = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [45]) sont plusieurs ordres de grandeur au-dessous de celles qui sont caractéristiques des inorganiques (pour le silicium monocristallin $\mu_e = 1\,500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_h = 450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [46]). Pour les valeurs les plus grandes, on peut citer celles du pentacène [47], des oligomères de thiophène, du polythiophène et des molécules discotiques [48] organisées en réseau colonnaire (perylene, triphenylene [49]). De manière générale, le transport des charges électriques est amélioré lorsque l'ordre moléculaire augmente (il dépend fortement des conditions de dépôt), mais également par la purification des matériaux [47]. Les impuretés (oxygène par exemple) agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités.

11. Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

11.1 Caractéristique J(V)

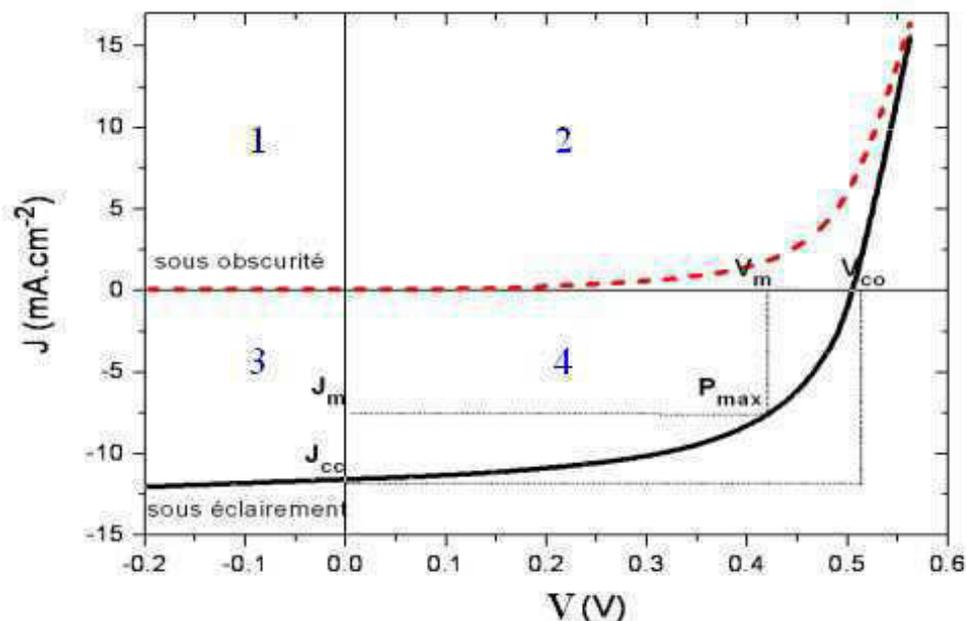


Figure I-33 : Caractéristique densité de courant- tension d'une cellule photovoltaïque J(V)

On partage la courbe caractéristique de la densité de courant-tension d'une cellule photovoltaïque $J(V)$ en quatre zones en fonction de la valeur du produit $J \times V$:

Zone 1 : $V < 0$ et $J > 0$, la puissance est négative : cette zone ne correspond à aucun régime de fonctionnement.

Zone 2 : $V > 0$ et $J > 0$, la puissance est positive : cas d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation. Dans ce cas le nombre de charges injectées est largement supérieur aux charges photogénérées.

Zone 3 : $V < 0$ et $J < 0$, la puissance est positive : cas d'un photodétecteur. Le transport des charges injectées est défavorisé par la nature des semi-conducteurs. Le courant mesuré, qui a le même sens que la polarisation, est issu uniquement des charges photogénérées ce qui garantit la sensibilité du détecteur.

Zone 4 : $V > 0$ et $J < 0$, la puissance est négative : l'énergie fournie par la cellule alimente le circuit extérieur, c'est le cas des cellules photovoltaïques

A l'obscurité, le produit $J \times V$ est toujours positif car la cellule photovoltaïque ne produit pas d'énergie.

Le tracé de la variation de la densité de courant en fonction de la tension d'une cellule photovoltaïque (Figure I-33), dans l'obscurité et sous illumination, permet d'accéder à bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Ces paramètres sont la densité de courant de court circuit J_{CC} , la tension à circuit ouvert V_{CO} , et le facteur de forme FF. Chacune de ces grandeurs permet de comparer des cellules différentes, éclairées dans des conditions identiques.

11.1.1 Courant de court circuit

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ($V=0$). Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charge et de la température.

11.1.2 Tension à circuit ouvert

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Elle dépend du niveau de la HOMO du matériau donneur d'électrons et du niveau de la

LUMO du matériau accepteur d'électrons et de la résistance shunt et des contacts électrodes : matériaux organiques. Elle décroît avec la température [50,51]

11.1.3 Facteur de forme

Le nom "facteur de forme" ou facteur de remplissage dérive de la représentation graphique précédente, il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{cc}} = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{cc}}$$

J_{cc} et V_{oc} représentent la densité de courant en court circuit et la tension circuit ouvert.

J_m et V_m représentent la densité et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_{max}) de la cellule.

Plus la valeur de FF est grande, plus la caractéristique $I=f(V)$ ressemble à celle d'une source idéale. Dans le cas limite $FF=1$, la puissance extraite de la cellule est maximale.

11.1.4 Le rendement de conversion en puissance (η)

Le rendement (η) des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini par le rapport de la puissance maximale (par unité de surface) pouvant être générée par le rapport de la puissance initiale reçue par unité de surface :

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

Avec $P_{in}=0.1W/cm^2$

Le rendement maximum de conversion d'une cellule n'a de signification que pour une distribution spectrale et une intensité donnée. L'irradiation standard la plus communément utilisée correspond à un nombre de masse d'air AM1, 5 ; d'où la valeur $0,1W/cm^2$ pour P_{in} [52].

11.1.5 Le rendement quantique externe EQE

Le rendement quantique est défini par le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents. Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette valeur s'appelle le rendement quantique interne, IQE (Internal Quantum

Efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, EQE (External Quantum Efficiency) et se définit comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda}$$

Où J_{cc} est la densité de courant de court-circuit,

φ le flux lumineux incident, e la charge de l'électron et

E_{ph} l'énergie du photon (avec $E_{ph}=hc/\lambda$, h étant la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et λ la longueur d'onde).

$SR(\lambda)= J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$ est appelée « réponse spectrale » de la cellule. Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde.

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Le rendement de 100% dans le cas idéal correspond à la récolte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident

11.2 Circuit équivalent

Le schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairage est présenté sur la figure I-34.

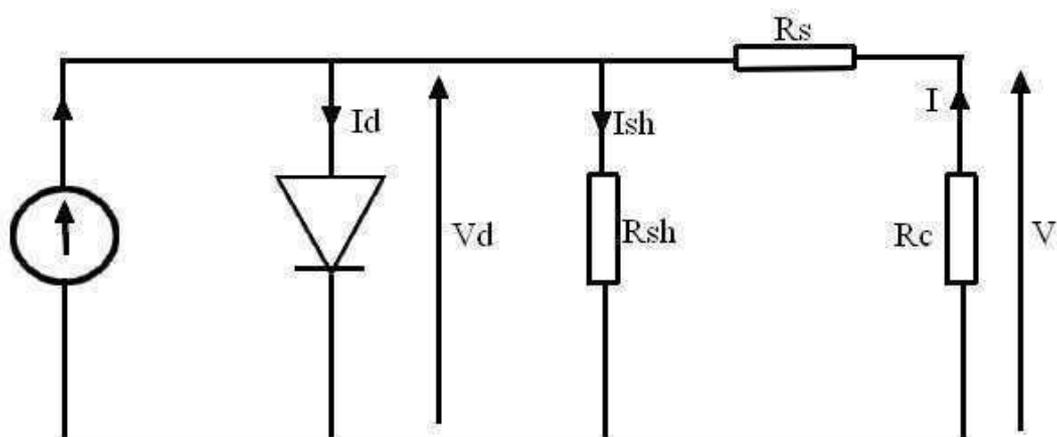


Figure I-34 : Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique. Elle obéit à la loi de Shockley

$$I_D = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

Avec I_S : courant de saturation

q : charge électrique de l'électron

k : constante de Boltzmann

T : température (K)

V : potentiel de polarisation (V)

Sous éclairement, il faut tenir compte du photocourant généré (I_{ph}) et on obtient l'équation suivante :

$$I_D = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph}$$

La résistance série rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal. Sa valeur est déterminée par l'inverse ($1/R_s$) de la pente de la caractéristique $I(V)$ pour une tension V égale à V_{OC} (figure I-35). La résistance shunt traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges (à l'interface D/A et aux électrodes) et à la possible existence de fuite initiée par des inhomogénéités géométriques des couches. La valeur de la résistance shunt est égale à l'inverse ($1/R_{sh}$) de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ($V=0$) (figure I-36).

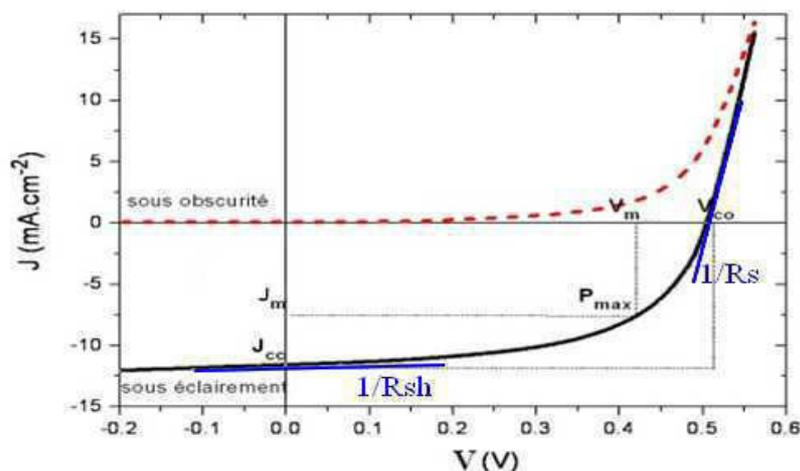


Figure I-35 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées

Pour minimiser les pertes, il faut diminuer R_s et augmenter R_{sh} . Une cellule photovoltaïque idéale est caractérisée par une résistance série nulle et une résistance shunt égale à l'infinie [53].

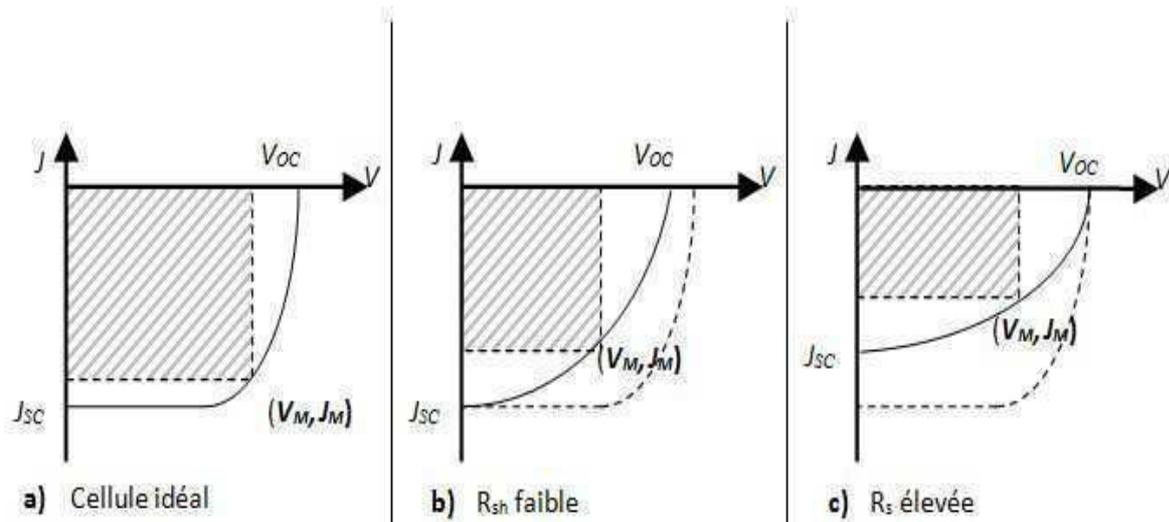


Figure I-36 : caractéristiques J-V d'une cellule solaire sous illumination : a) Cellule idéal ($R_s = 0$, $R_{sh} = \infty$), b) Cellule avec faible R_{sh} , c) Cellule avec forte R_s

12. Procédures expérimentales des cellules organiques

L'optimisation des cellules solaires organiques dépend de nombreux paramètres liés aux matériaux organiques utilisés tels que l'absorption, le transport de charge, la longueur de diffusion excitonique, et aux interfaces matériaux organique/électrode tels que la nature des OTC, l'optimisation des épaisseurs, l'utilisation des couches tampons.

12.1 Choix des matériaux organiques

Le choix des matériaux photo-actifs est nécessaire pour obtenir un bon rendement de conversion. Ce dernier peut être amélioré en utilisant des matériaux organiques conjugués qui absorbent sur une large plage du spectre solaire où la puissance est la plus importante (visible et proche IR) pour permettre une photo génération des charges la plus importante possible d'après la loi de Beer-Lambert plus l'épaisseur est élevée plus l'absorption est forte. L'augmentation de l'épaisseur est recommandée mais elle reste limitée par la mobilité des porteurs de charges et leur temps de vie qui est court avec :

$$I = I_0 \times e^{-\alpha x}$$

Où :

I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

I est l'intensité de la lumière transmise.

α est le coefficient d'absorption (en cm^{-1}).

X est la longueur du trajet optique (en cm).

La longueur de diffusion des excitons doit être grande et/ou la distance à parcourir doit être courte, les barrières d'énergie doivent être optimisées à la jonction. Il faut également choisir des matériaux qui donnent une mobilité des porteurs élevée afin d'éviter les pertes dans la couche active. En effet cela joue directement sur la puissance en sortie puisque l'on a :

$$\mathbf{J = p \cdot e \cdot \mu \cdot E}$$

Avec

J : densité de courant (A/m^2)

p : densité de porteurs (les électrons ou les trous)

μ : Mobilité des porteurs de charge ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)

E : champ électrique (V/m)

12.2 Choix des oxydes transparents conducteurs (OTC)

Les OTC dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une grande transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées. Le facteur de qualité Q d'un film mince OTC peut être défini comme le rapport conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A .

$$\mathbf{Q = \frac{\sigma}{A} = -\{R_{\square} \ln(T + R)\}^{-1}}$$

Avec :

- ✓ R_{\square} : la résistance par carré (Ω/\square),
- ✓ T : la transmission totale dans le visible et
- ✓ R : la réflectivité totale dans le visible.

Le tableau I-6 présente quelques facteurs de qualité pour des OTC obtenus par CVD [54]. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO:F) et le Cd₂SnO₄ ont les meilleurs facteurs de qualité.

Tableau I-6 : Facteurs de qualité pour quelques OTC [54]

Matériau	Résistance par carré (Ω/\square)	Absorbance dans le visible A	Facteur de qualité Q (Ω^{-1})
ZnO:F	5	0,03	7
Cd ₂ SnO ₄	7,2	0,02	7
ZnO:Al	3,8	0,05	5
In ₂ O ₃ :Sn	6	0,04	4
SnO ₂ :F	8	0,04	3
ZnO:Ga	3	0,12	3
ZnO:B	8	0,06	2
SnO ₂ :Sb	20	0,12	0,4
ZnO:In	20	0,2	0,2

Le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. Il dépend aussi d'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie et la rugosité de surface.

L'oxyde d'indium dopé étain ITO est parmi les oxydes conducteurs transparents les plus utilisés comme électrodes transparentes dans plusieurs domaines d'applications. Il présente une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante de rayonnement infrarouge (liée à une forte densité de porteurs). D'autre part sa conductivité électrique est élevée, ce qui permet son utilisation en tant qu'électrodes. Ces caractéristiques rendent l'ITO le plus utilisé comme électrode surtout dans le domaine de l'optoélectronique [54].

12.3 L'interface anode/ donneur d'électrons

L'amélioration des interfaces entre les électrodes et les matériaux actifs est un paramètre important pour augmenter les performances des cellules. Pour optimiser l'interface anode / donneur d'électrons on ajoute une couche mince, entre les deux couches, cette couche est appelée couche tampon. Elle évite l'inadaptation des bandes interdites, limite les courants de

fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains et protège de la couche organique.

La couche tampon doit avoir les propriétés suivantes:

- Une structure de bande permettant une transition «souple» entre celle du semi-conducteur et celle de l'oxyde transparent conducteur.
- Morphologiquement très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

12.4 L'interface accepteur d'électrons/cathode

Pour stopper la diffusion du métal dans l'accepteur, on ajoute une couche mince appelée couche tampon cathodique. Elle permet aussi de diminuer la différence de travail de sortie entre l'électrode et le niveau LUMO (orbitale moléculaires d'énergie la plus faible non occupée) de la couche organique, de réduire la perte des excitons à l'interface entre le semi-conducteurs organique et la couche métallique ainsi que d'augmenter la tension de circuit ouvert. Cette couche est dite couche bloqueuse d'excitons.

Donc le bon fonctionnement des cellules photovoltaïques nécessite un bon choix de matériaux organiques, le choix de l'oxyde transparent conducteur et l'amélioration de la qualité des contacts entre les matériaux organiques actifs et les électrodes, ça veut dire l'amélioration des couches tampons anodiques et cathodiques, pour assurer une collection de charges efficace. Ces couches tampons feront l'objet central de notre étude.

12.5 Géométrie des cellules organiques

12.5.1 Cellules conventionnelles

La définition de ce type des cellules est déjà donnée en chapitre 1 - 7. « Structure des cellules photovoltaïques organiques ».

Les cellules à structure conventionnelles faites par notre laboratoire sont élaborées selon les étapes suivantes :

- **Préparation du substrat :**

On commence par décaper l'ITO qui se situe sur le substrat verre (ITO commercial d'une épaisseur égale à 100 nm) afin d'éviter un court circuit avec l'électrode d'aluminium.

L'ITO utilisé est caractérisé par une résistance carré de $15 \Omega/\text{cm}^2$, une transmission qui dépasse 90 % entre 400 nm et 1000 nm, et une rugosité de 0.8 nm sur une surface de $4 \mu\text{m}^2$

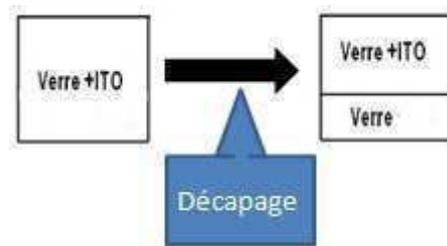


Figure I-37 : Décapage d'ITO

Décapage de l'ITO : On appose du scotch pour protéger les deux tiers et on dépose un mélange de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique sur la surface à décaper. Après avoir laissé agir quelques secondes, nous rinçons à l'eau distillée puis nous retirons le scotch et procédons au nettoyage du substrat. Le nettoyage se fait à l'aide du savon avant de rincer avec l'eau distillée. Nous prenons soin de faire sécher le substrat par pulvérisation d'air sans laisser de trace.

Les substrats sont mis en place sur un chariot mobile dans l'enceinte d'un évaporateur sous vide. Il viendra se positionner devant un masque pour réaliser les différentes formes de dépôts.

La position du chariot est contrôlée depuis l'extérieur de l'enceinte. On le fait avancer et on repère sa position grâce à des LED qui s'allument quand le chariot est au dessus d'une des trois positions.

Position 1 : Ouverture du masque laissant une petite partie du verre cachée et une partie verre + ITO à l'autre bout. On se sert de cette position pour le dépôt des couches jusqu'à l'accepteur.

Position 2 : Utilisée pour le dépôt la cathode.

Position 3 : Utilisée pour le dépôt de la couche encapsulante. Elle est plus étroite pour ne pas couvrir totalement les électrodes.

- **Dépôt des couches :**

Les couches minces organiques sont obtenues par sublimation sous vide. Le matériau à déposer est chauffé par effet Joule sous vide (à une pression de l'ordre de 10^{-4} Pa) dans des

creusets spéciaux soumis à un fort ampérage. Après évaporation ou sublimation, les molécules se condensent sur le substrat en formant un film homogène. Les vitesses de dépôt de couches minces et leurs épaisseurs sont contrôlées in-situ à l'aide d'une microbalance à quartz.

On commence par le dépôt d'une couche tampon anodique (ABL), notre ABL est constituée d'une couche de trioxyde de molybdène MoO_3 et une couche CuI [55].

L'épaisseur et la vitesse de dépôt de MoO_3 sont 3 nm et de 0,01 nm respectivement, car il a été montré que d'une couche de MoO_3 avec cette épaisseur constitue une couche ABL très efficace dans des dispositifs optoélectroniques organiques [56]. Dans le cas de CuI , la vitesse de dépôt a une forte influence sur la morphologie des films. Lorsqu'elle est déposée trop rapidement, elle est très inhomogène, ce qui induit des courants de fuite. Une telle fuite de courant conduit à une diminution du Voc [57]. Par conséquent, nous utilisons une vitesse de dépôt très lente 0.005 nm / s, tandis que son épaisseur est de 1,5 nm [58].

Après, on dépose la couche active qui est constituée par phtalocyanine de cuivre CuPc comme donneur d'électrons où, comme nous le verrons par la suite d'un autre matériau. Le fullerène C_{60} est le matériau utilisé comme accepteur d'électrons. Les épaisseurs et les vitesses de dépôts sont 40 nm et 0,05 nm/s ; 35 nm et 0,05 nm/s pour C_{60} et CuPc respectivement [59,60]

Après la couche active, on dépose une couche tampon cathodique, le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium Alq_3 , puisque le rôle de cette couche mince entre l'accepteur et la cathode est d'empêcher les atomes de la cathode de se diffuser dans la couche de C_{60} , ainsi, elle a un effet positif sur la stabilité de la cellule [61]. L'épaisseur et la vitesse de dépôt de l' Alq_3 sont 9 nm, 0,005 nm/s [62].

Ensuite on déplace le chariot vers la deuxième position pour déposer l'aluminium comme cathode [63]. Son épaisseur et sa vitesse de dépôt sont 100 nm, 1 nm/s. La couche d'aluminium a été déposée à travers le masque, ce qui abouti à des cellules de surface $10 \times 2 \text{ mm}^2$.

La structure de ces cellules est présentée dans la figure I-38.

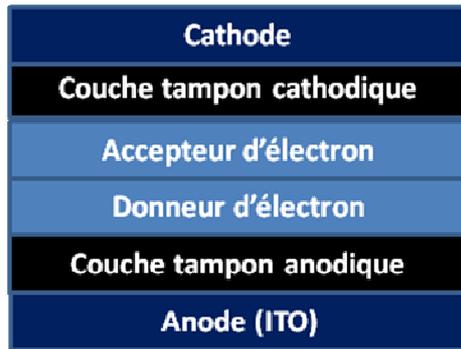


Figure I-38 : Structure des cellules conventionnelle

12.5.2 Cellules inverses

La durée de vie des cellules photovoltaïques peut s'améliorer par l'utilisation d'une autre structure de cellules. Elle s'appelle structure inverse, en inversant les électrodes des cellules classiques. Dans ce cas, la couche inférieure (Anode : ITO) devient la cathode, et l'aluminium habituellement utilisé comme cathode devient l'anode. Dans cette structure, les cellules sont illuminées de côté de la cathode.

Les cellules à structure inverse faites par notre laboratoire sont élaborées selon les mêmes étapes de la structure conventionnelle, la différence est l'ordre des couches déposées (figure I-39). Et dans ce cas la couche ABL utilisée soit MoO_3 , avec une épaisseur de 6 nm, puisque cette couche permet d'obtenir une collecte efficace des trous quel que soit le métal de l'anode [64,65].

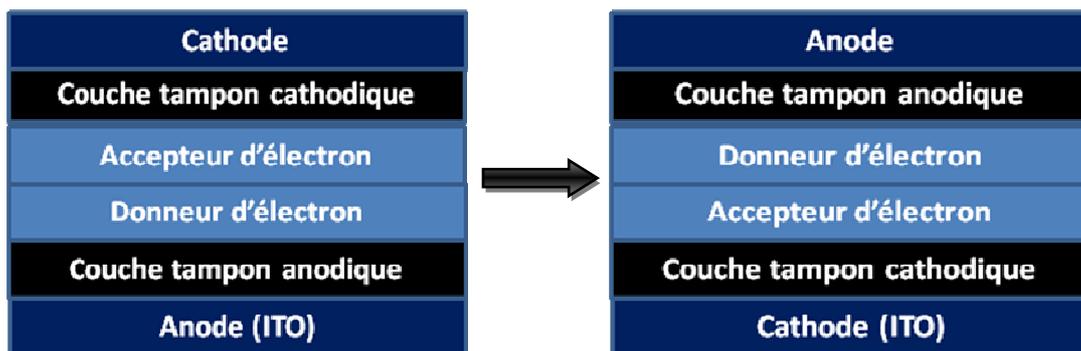


Figure I-39 : Structure des cellules classique et inverse

12.6 Encapsulation

Pour protéger la cellule photovoltaïque, contre la contamination de l'oxygène, nous utilisons une encapsulation par le sélénium amorphe, cette encapsulation limite l'oxydation de l'aluminium et surtout protège les couches organiques, le C₆₀ en particulier, d'une contamination par la vapeur d'eau et l'oxygène. Nous avons déposé en couches minces du sélénium contenant de l'arsenic (4%) sur la zone active de la cellule solaire de manière à l'encapsuler et ainsi la protéger contre la contamination de l'oxygène. La couche mince de sélénium est amorphe lorsqu'on la dépose par évaporation thermique sur un substrat à température ambiante. Il est à noter que sans arsenic le sélénium cristallise progressivement à température ambiante et l'oxygène peut diffuser aux joints de grains ce qui entraînerait une oxydation rapide des couches minces organiques [66].

La dégradation des cellules solaires est principalement due aux réactions avec l'eau et l'oxygène lors d'une exposition à l'air, ce qui se traduit par une dégradation chimique des dispositifs. L'encapsulation des cellules photovoltaïques joue un rôle essentiel en tant qu'une barrière contre l'eau et l'oxygène. Pour les cellules solaires organiques fabriquées à partir CuPc et C₆₀, l'un des facteurs le plus important responsable de la réduction de la durée de vie est la perméabilité de l'oxygène en C₆₀ [67].

13. Conclusion

Le premier chapitre avait pour but de présenter des généralités sur les cellules photovoltaïques, nous avons vu les différentes filières technologiques des cellules photovoltaïques, nous avons décrit aussi la structure et les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques et nous avons explicité le mécanisme mis en jeu dans la conversion photovoltaïque. Nous avons donné un aperçu sur les procédures expérimentales des cellules solaires organiques qui dépendent du choix des matériaux organiques, du choix des oxydes transparents conducteurs (OTC) et des interfaces électrode/couche active. Enfin, nous avons abordé les types des cellules organiques, les cellules conventionnelles et inverses, ce dernier type sera discuté dans le chapitre suivant. Plus précisément, l'amélioration de la collecte des électrons via une couche min d'un composé de césium dans les cellules photovoltaïques organiques inverses.

Références du chapitre 1

- [1] Thèse de Rémi de Bettignies, Université d'Angers (2003).
- [2] Thèse de Sophie Panozzo, Grenoble (2004).
- [3] https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur_organique
- [4] <http://www.photovoltaique.info/Les-types-de-modules.html>
- [5] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson. *Journal Applied Physics*, 25, 676-677 (1954).
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y.Hishikawa, W. Warta. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 16, 435-440 (2008).
- [7] www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/developpement-durable-cellules-photovoltaiques-coeur-panneaux-solaires-1688/
- [8] <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>
- [9] Thèse de Lydie RIBEAUCOURT . Université Sorbonne (2011).
- [10] J. Bekker, V. Alberts, and M.J. Witcomb. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 40- 43 (2001).
- [11] V.Y. Merritt. *IBM Journal of Research and Development*, 22, 353-371, (1978).
- [12] C.W. Tang. *Applied Physics Letters*, 48, 183-185 (1986).
- [13] D. Wohrle and D. Meissner. *Advanced Materials*, 3, 3, 129-138 (1991).
- [14] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz and J.C. Hummelen. *Applied Physics Letters*, 78, 6, 841-843 (2001).
- [15] P. Peumans and S.R. Forrest. *Applied Physics Letters*, 79, 1,126-128 (2001).
- [16] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand and S.R. Forrest. *Applied Physics Letters*, 84, 16, 3013-3015 (2004).
- [17] www.prnewswire.com/news-releases/heliatek-etablit-un-nouveau-record-de-rendement-avec-des-cellules-photovoltaiques-organiques-a-132--568000051.html
- [18] K. Akihiro, T. Kenjiro, Y. Shirai, T. Miyasaka. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (17), 6050–6051 (2009).

- [19] <http://www.nrel.gov>
- [20] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl. *Science*, 258, 1474-1476 (1992).
- [21] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky et F. Wudl. *Applied Physics Letters*, 62, 6, 585-587 (1993).
- [22] J. C. Bernède. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53, 3, 1549-1564 (2008)
- [23] G. Yu and A.J. Heeger. *Journal of Applied Physics*, 78, 4510-4515 (1995).
- [24] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes. *Nature*, 376, 498-500 (1995).
- [25] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci. *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338 (2007).
- [26] A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, and A. Salleo. *Chemical Reviews*, 110, 3-24 (2010).
- [27] Y. Shirota. *Journal Materials Chemistry*, 10, 1-25 (2000).
- [28] D. Hertel, H. Bässler. *Journal of Chemical Physics and physical Chemistry*, 9, 666-688 (2008).
- [29] J. Li, Ch-S. Lee, S. Lee. *Journal Materials Chemistry*, 15, 3268-3271 (2005).
- [30] E.E. Neuteboom, S. Meskers, P.A. van Hal, J. van Duren, E. W. Meijer, R.A.J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, D. Beljonne. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 8625 (2003).
- [31] S. Erten, F. Meghdadi, S. Gunes, R. Koepe, N.S. Sariciftci, S. Icli. *The European Physical Journal Applied Physic*. 36, 225 (2007).
- [32] P. D. Jarowski, Y. Wu, W. B. Schweizer, F. Diederich. *Organic Letters*, 10 (15), 3347-3350 (2008).
- [33] V. Hrobarikova, P. Hrobarik, P. Gajdo, I. Fitolis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradn, *Journal of Organic Chemistry*, 75 (9), 3053 (2010).
- [34] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, R.A. Pascal. *Chemical Physics Letters*, 327, 181-188 (2000).

- [35] J. Kalinowski, N. Camaioni, P. Di Marco, V. Fattori, and D. Giro. *The Journal of Electronic Materials*, 81, 377 (1996).
- [36] V.V.N. Ravi Kishore, A.Aziz, K.L. Narashiman, N.Periazamy, P.S. Meenakshi, S. Wategaonkar. *Synthetic Metals*, 126, 2-3,199-205 (2002).
- [37] Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa, and Y. Arakawa. *Applied Physics Letters*. 67, 1535 (1995).
- [38] T.J. Savenije, J.M. Warman, A. Goossens. *Chemical Physics Letters*, 287, 148-153, (1998).
- [39] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M.R. Andersson et O. Inganäs. *Physical Review B*, 61, 12957 (2000).
- [40] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen et J.M. Warman. *Journal Physical Chemistry B* ,107, 7696 (2003).
- [41] J.J. Halls, J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Sibey, D.H. Hwang, A.B. Holmes, J.L. Brédas, R.H. Friend. *Physical Review B*, 60, 5721 (1999).
- [42] V. Lemaur, M. Steel, D. Beljonne, J.L. Brédas, J. Cornil. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 6077-6086 (2005).
- [43] M. Schott. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Serie IV*, 1, 4, 381-402 (2000).
- [44] B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, W.A. Gambling. *Applied Physics Letters*. 75, 4010-4012 (1999).
- [45] S.A. Choulis, Y. Kim, J. Nelson, D.D.C. Bradley, M. Giles, M. Shkunov, I. McCulloch. *Applied Physics Letters*, 85, 3890 (2004).
- [46] F.J. Morin and J.P. Maita. *Physical Review* 96, 28, (1954).
- [47] O.D. Jurchescu, J. Baas, T.T.M, Palstra. *Applied Physics Letters*, 84, 6, 3061-3063 (2004).
- [48] I. Seguy, P. Destruel, H. Bock. *Synthetic Metals*, 111-112, 15-18 (2000).

- [49] D. Adam, P. Shuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer. *Nature*, 371, 6493, 141-143 (1994).
- [50] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftcia, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, and T. Fromherz. *Thin Solid Films*, 403-404, 368–372 (2002).
- [51] M. Lenes, G-J. Wetzelaer, F.B. Kooistra, S. Veenstra, J.C. Hummelen, P.W.M. Blom. *Advanced Materials*, 20, 2116-2119 (2008).
- [52] L. Protin and S. Astier. *Techniques de l'ingénieur*, D3360,08 (1997).
- [53] Thèse de Mathieu URIEN, Université Bordeaux I (2008).
- [54] R.G. Gordon, *MRS Bulletin*, 25, 8, 53. (2000).
- [55] Thèse de Makha Mohammed, Université Angers (2014).
- [56] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède. *Journal of Applied Physics*, 105, 034507 (2009).
- [57] L. Cattin, J.C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P. P. Zamora, F.R. Diaz, M.A. del Valle. *Physica Status Solidi A*, 210, 802 (2013).
- [58] J.C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, V. Froger, M. Morsli, M. Addou. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110, 107 (2013).
- [59] J.C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli, Y. Berredjem. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 1508– 1515 (2008).
- [60] B. Kouskoussa, M. Morsli, K. Benchouk, G. Louarn, L. Cattin, A. Khelil, J. C. Bernède. *Physica Status Solidi A*, 206, 2, 311–315 (2009).
- [61] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C. H. Huang, X.Y. Hou. *Chemical Physics Letters*, 416, 42 (2005).
- [62] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A.H. Gheid, A. Drici, J.C. Bernède. *The European Physical Journal Applied Physics*, 40, 163 (2007).
- [63] Z.R. Hong, Z.H. Huang, X.T. Zeng. *Chemical Physics Letters*, 425, 62-65 (2006).

- [64] F.Z. Sun, A.L. Shi, Z.Q. Xu, H.X. Wei, Y.Q. Li, S.T. Lee, J.X. Tang. Applied Physics Letters, 102, 133303 (2013).
- [65] A.S. Yapi, L. Toumi, Y. Lare, G.M. Soto, L. Cattin, K. Toubal, A. Djafri, M. Morsli, A. Khelil, M.A. Del Valle, J.C. Bernède. The European Physical Journal Applied Physics, 50, 30403 (2010).
- [66] G. Safoula, C. Suresh, K. Napo, K. Alimi. Journal of non crystalline solids, 169, 126-132 (1994).
- [67] Q. L. Song, M. L. Wang, E. G. Obbard, X. Y. Sun, X. M. Ding, X. Y. Hou et C. M. Li. Applied Physics Letters, 89, 251118 (2006).

Chapitre II

Amélioration de la collecte des électrons, via une couche mince d'un composé de césium, dans les cellules photovoltaïques organiques inverses

1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons aborder les cellules photovoltaïques organiques inverses (IOPVCs), obtenues en inversant les électrodes. Une structure inverse complète soit : verre / ITO / CBL / C₆₀ / CuPc / MoO₃ / Al est présentée sur la Figure II-1.

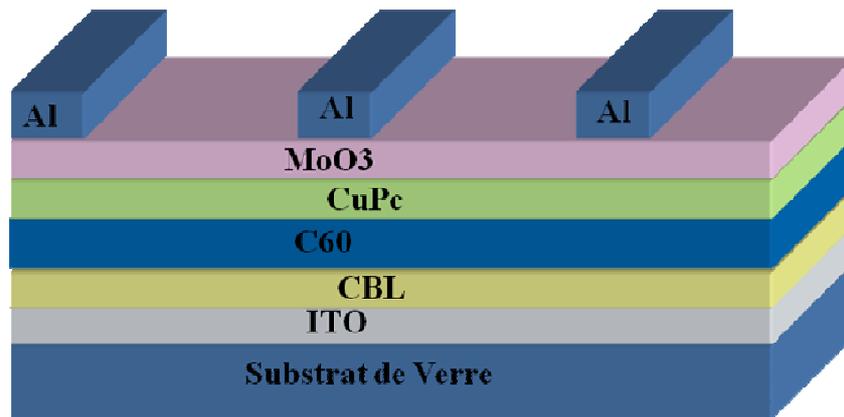


Figure II-1 : Structure des cellules photovoltaïques organiques inverses

Nous nous intéresserons à l'étude de l'interface entre la cathode (ITO) et l'accepteur d'électrons (C₆₀) [1]. Pour ce faire, nous avons introduit une couche mince de composé de césium, iodure de césium CsI ou carbonate de césium Cs₂CO₃, comme couche tampon cathodique (CBL). Plus précisément, nous étudierons l'effet de la température de recuit de la structure composite ITO / césium sur l'efficacité de collecte des électrons. Nous montrerons que l'amélioration de l'efficacité du composé de césium comme CBL est lié à la mise en œuvre d'une réaction chimique entre le composé césium et l'ITO au cours du processus de recuit.

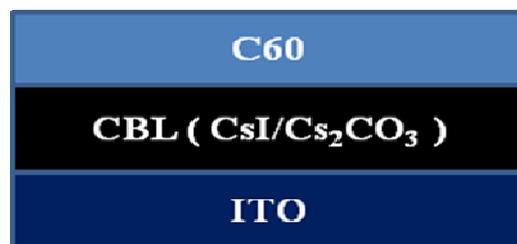


Figure II-2 : l'interface étudiée ITO / C₆₀

Pour cela, Nous commençons tout d'abord par le dépôt de la couche tampon cathodique, CsI ou Cs₂CO₃, sur un substrat d'ITO. Puis, avant le dépôt des couches organiques, les structures

composites ITO / Cs sont portées, pendant 5 min, à une température comprise entre la température ambiante et 200 °C, ceci sous un flux d'argon.

2. Généralités sur les phtalocyanines

2.1 Historique

En 1907, Braun et Tcherniac (Allemagne) observèrent une impureté de teinte bleue obtenue accidentellement à partir de la molécule d'o-cyanobenzamide [2]. Ce composé s'avéra bien plus tard être la phtalocyanine (en anglais, phthalocyanine), notée H₂Pc. La phtalocyanine de cuivre (CuPc) fut préparée pour la première fois en 1927 par Diesbach et Von der Weid (Suisse) [3].,

Linstead [4] qui envisagea de nombreuses voies de synthèse, donna leur nom usuel à cette classe de molécules et publia plusieurs dizaines d'articles sur le sujet. En 1948, D.D. Eley (Grande-Bretagne) [5] et A.T. Vartanyan (URSS) [6] mirent en évidence les propriétés semi-conductrices des phtalocyanines marquant ainsi le point de départ d'une recherche menée par de nombreuses équipes dans le monde entier.

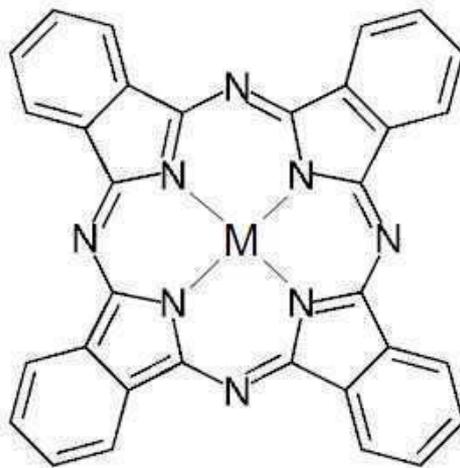


Figure IV-2 : Structure moléculaire de MPc, M correspond à un élément de tableau périodique

2.2 Les phtalocyanines

La phtalocyanine (Pc) se présente généralement sous la forme d'une poudre de coloration allant du bleu foncé au vert.

Les phtalocyanines (Pcs) sont des composés très stables qui résistent à la chaleur, à la lumière, aux acides et aux bases. À la pression atmosphérique, elles subliment entre 500 °C et 800 °C

dans une atmosphère inerte, sans se décomposer. Leur solubilité dans les solvants organiques est très faible ; seul l'acide sulfurique concentré peut les dissoudre [7].

D'une manière générale, les phtalocyanines métalliques de type MPc sont des semi conducteurs: on observe, en effet, une bande interdite souvent large de moins de 2 eV et une conductivité intrinsèque très faible de $10^{-15} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour des échantillons maintenus sous vide poussé [7].

Par contre, elles sont très sensibles au dopage, notamment par les gaz de l'atmosphère ambiante. Ainsi, exposées à l'air ambiant, la conductivité augmente pour atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à température ambiante pour la CuPc par exemple sous forme de film mince. On observe que cette conductivité est de type p [7].

Les Pcs sont généralement des molécules planes. Elles sont des composés dérivés de l'isoindole, à forte coloration bleue ou verte, qui, par leur structure, s'apparentent aux porphyrines, d'où leur autre nom de tétra-azaporphyrines, faisant apparaître le remplacement des groupes méthynes des porphyrines par quatre atomes d'azote. Elles sont utilisées dans l'industrie des colorants, des peintures, des encres synthétiques et des matières plastiques. Ce sont des molécules très résistantes à la lumière, à la chaleur, aux acides, et aux bases alcalines [7].

Elles peuvent être produites, par chauffage, de 1,3-diiminoisoindoline (figure IV-3a), de 2-cyanobenzamide, ou, par barbotage d'ammoniac dans l'anhydride phtalique ou le phtalimide fondu (figure IV-3). la présence d'un sel métallique catalyse la réaction [8].

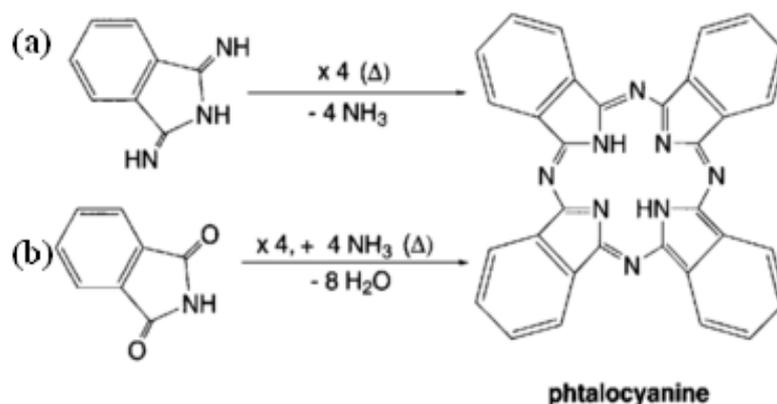


Figure IV-3 : La production du phtalocyanines : (a) par chauffage, (b) par barbotage [8]

**le symbole Δ dans l'équation d'une réaction signifie qu'elle est effectuée en chauffant*

La famille des phtalocyanines est en réalité très vaste car il existe une infinité de possibilités de substituants que l'on peut fixer sur les noyaux aromatiques [9-11]. Le choix du substituant permet de modifier dans une large mesure les propriétés de ces molécules (propriétés optiques, solubilité, mouillage, ...).

Elles sont des matériaux absorbant la lumière remarquablement stables et solides et ont ainsi été identifiées comme candidates appropriées pour une utilisation dans les OPV. Elles peuvent être utilisées comme matériau de transport des trous, comme donneurs d'électrons, dans des dispositifs de types diodes électroluminescentes organiques [12], ou dans la composition de cellules photovoltaïques organiques [13].

3. Résultats expérimentaux

3.1 Caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques inverses

La structure déposée est ITO / CBL (x) (CsI ou Cs₂CO₃) / C₆₀ (40nm) / CuPc (35nm) / MoO₃ (6nm) / Al (120nm)

Le tableau II-1 présente les performances des cellules photovoltaïques organiques inverses avec différentes couches tampons cathodiques, à base du césium, et après différentes températures de recuit.

La figure II-3 présente les caractéristiques J-V des cellules photovoltaïques organiques inverses avec différentes couches tampons cathodique.

Tableau II-1 : Performances des PVC avec différentes couches tampons cathodique et après des différents traitements thermiques

Couche tampon	Température de recuit (°C)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
-*	-	2,99	0,42	50	0,63
CsI	-	1,52	0,32	35	0,17
CsI	100	2,49	0,37	41	0,38
CsI	150	3,53	0,43	55	0,84
CsI	200	4,05	0,40	45	0,81
Cs ₂ CO ₃	-	1,63	0,28	35	0,16
Cs ₂ CO ₃	100	2,08	0,30	40	0,25
Cs ₂ CO ₃	150	3,12	0,40	51	0,63
Cs ₂ CO ₃	200	3,80	0,38	45	0,65

* Cellule inverse sans couche tampon et sans recuit.

Le tableau II-1 montre que la température de recuit de la couche tampon cathodique joue un rôle important dans le bon fonctionnement du dispositif. Nous pouvons voir qu'une température de recuit minimale est nécessaire pour que la couche tampon cathodique soit efficace. En dessous de cette température, le rendement de conversion de puissance (η) de la cellule inverse (IOPVC) est inférieur à celui obtenu sans CBL. Des résultats similaires ont été obtenus déjà, par exemple dans le cas de Cs_2CO_3 , du fait du non recuit de la couche tampon [14].

En fait, lorsque la température de recuit est insuffisante, les IOPVCs présentent une faible densité de courant de court-circuit, J_{SC} , une faible tension de circuit ouvert, V_{OC} , et un faible facteur de remplissage, FF, ce qui implique que le composé Cs fournit un mauvais fonctionnement en ce qui concerne l'extraction des électrons et leur transport à la cathode [15].

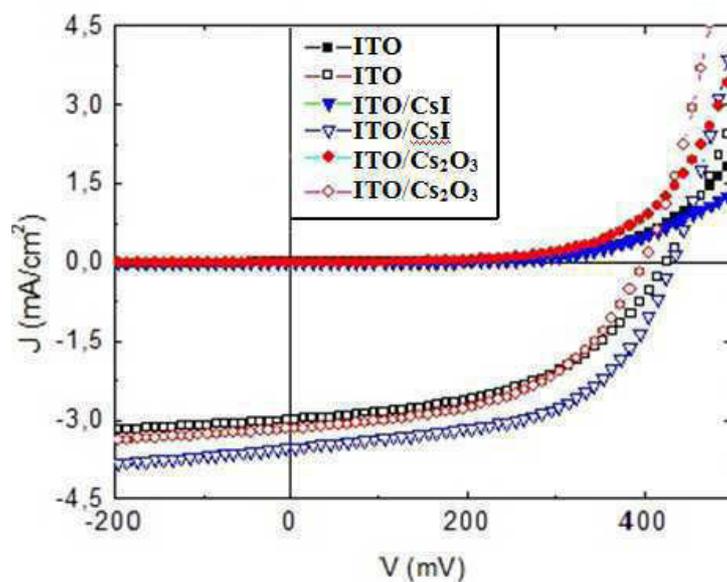


Figure II-3 : Caractéristiques J-V des OPVCs avec différentes couches tampons cathodiques: ITO (■), ITO/CsI (▼) et ITO/Cs₂O₃ (◆) après recuit à 150 °C de la structure ITO/Cs

Nous pouvons également noter que la température de recuit minimale nécessaire est de 150 °C pendant 5 min. Pour des températures de recuit supérieures, nous notons une tendance à la saturation des performances IOPVCs. La variation des performances des dispositifs n'est pas grande en termes de V_{oc} et FF. Mais, la variation de J_{sc} est conséquente, suivant la présence ou non d'une CBL et de sa température de recuit. Pour CsI, la densité de courant maximale

obtenue est $J_{sc} = 3,53 \text{ mA} / \text{cm}^2$ après un recuit de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes et pour Cs_2CO_3 , la densité maximale obtenue de J_{sc} est de $3,80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ après un recuit de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes.

Il est connu que le courant photoélectrique de la IOPVCs dépend de l'absorption de la lumière, de la dissociation des excitons, et finalement du transport et de la collection des charges au niveau des électrodes. Comme le même couple DE/AE est utilisé dans chaque dispositif, on peut supposer que la diffusion des excitons, leur dissociation et le transport des charges sont les mêmes pour toutes les IOPVCs. En outre, la même configuration de l'anode utilisée pour tous les dispositifs, fait que la différence mesurée entre les valeurs J_{sc} doit principalement être attribuée à l'efficacité de collection des électrons par la cathode. Aussi, afin de comprendre l'origine de l'amélioration des cellules, les différentes structures CBL / ITO utilisées ont été méthodiquement étudiés.

Comme la lumière incidente entre dans la cellule à partir de l'électrode d'ITO, une source possible de la modification de J_{sc} c'est la transmission de la cathode. Tous les échantillons, avec ou sans CBL, montrent une grande transparence avec une transmission supérieure à 90% dans le domaine visible. Ceci montre qu'il n'y a pas de contribution des propriétés optiques de la cathode à la variation de la valeur de J_{sc} .

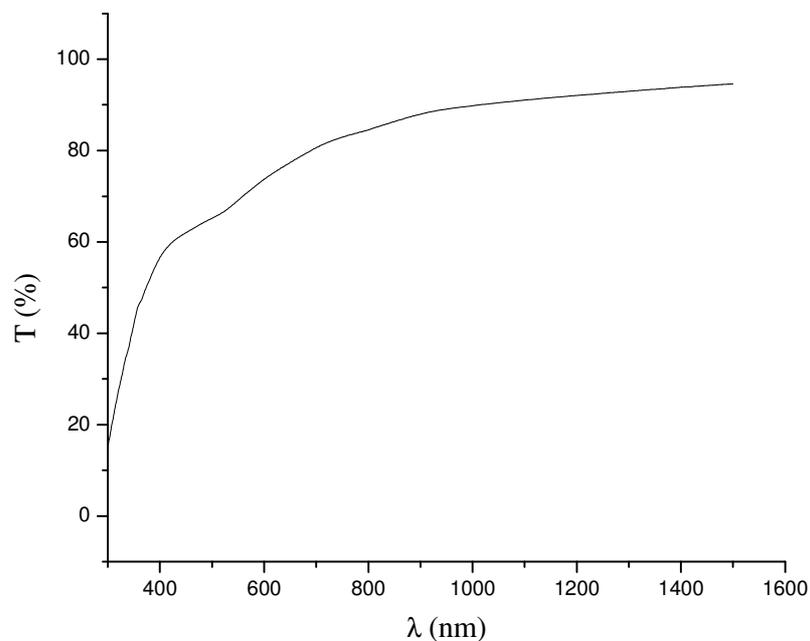


Figure II-4 : Spectre de transmission de CsI

La collection électronique est également liée au passage des électrons libres à travers l'interface AE / CBL / ITO, avant qu'ils ne soient recueillis par la cathode. Par conséquent, la conductivité de la CBL est importante pour l'efficacité de collection de charges. La conductivité de la CBL utilisée est très faible, les électrons doivent traverser cette couche par effet tunnel.

Tableau II-2 : Performances des IOPVCs avec différentes épaisseurs de CsI après un recuit de 150 ° C pendant 5 minutes

Épaisseur de CsI (nm)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
1	3,01	0,42	53	0,67
1,5	3,53	0,43	55	0,84
3	2,40	0,41	32	0,32

On sait que pour une épaisseur supérieure à 2 nm, on observe une diminution rapide du courant tunnel, ce qui justifie que le rendement maximum soit obtenu pour une épaisseur de 1,5 nm CBL. Pour des films plus épais, Jsc diminue en raison de l'effet tunnel limité. Pour les films plus minces, le CBL est fortement discontinu ce qui justifie son effet limité (Tableau II-2).

Enfin, l'alignement de la structure de bandes à l'interface AE/cathode est décisif pour la collecte des électrons. Dans le cas d'une mauvaise adaptation de la structure de bandes, la résistance de série augmente et Voc est limité. La résistance en série des différentes IOPVCs varie en fonction de la structure de la cathode. Comme prévu, elle diminue lorsque Jsc augmente. Par exemple, elle diminue de $R_s = 18 \Omega$ sans CBL à 8Ω lorsque le CsI (1,5 nm) est recuit à 150 °C, indiquant que les structures recuites sont plus favorables à la collecte des électrons. Voc augmente aussi avec la température de recuit, au moins jusqu'à la température optimale, ce qui témoigne d'une amélioration de la structure de bandes correspondante.

Afin d'étudier plus précisément l'effet de la nature de la CBL et du traitement thermique, sur les propriétés de la structure ITO / CBL nous avons procédé à certaines caractérisations spécifiques, à savoir MEB, AFM, études de XPS et mesures de Φ_M .

3.2 Étude de la morphologie des couches ITO/CBL par le microscope électronique à balayage (MEB)

Les figures II-5 et II-6 montrent les images MEB des couches de CsI et de Cs₂CO₃ déposées sur l'électrode ITO avant et après traitement thermique. Avec ou sans recuit les surfaces des structures sont assez lisses et homogènes, même si une légère granulose semble apparaître lorsque la température de recuit augmente.

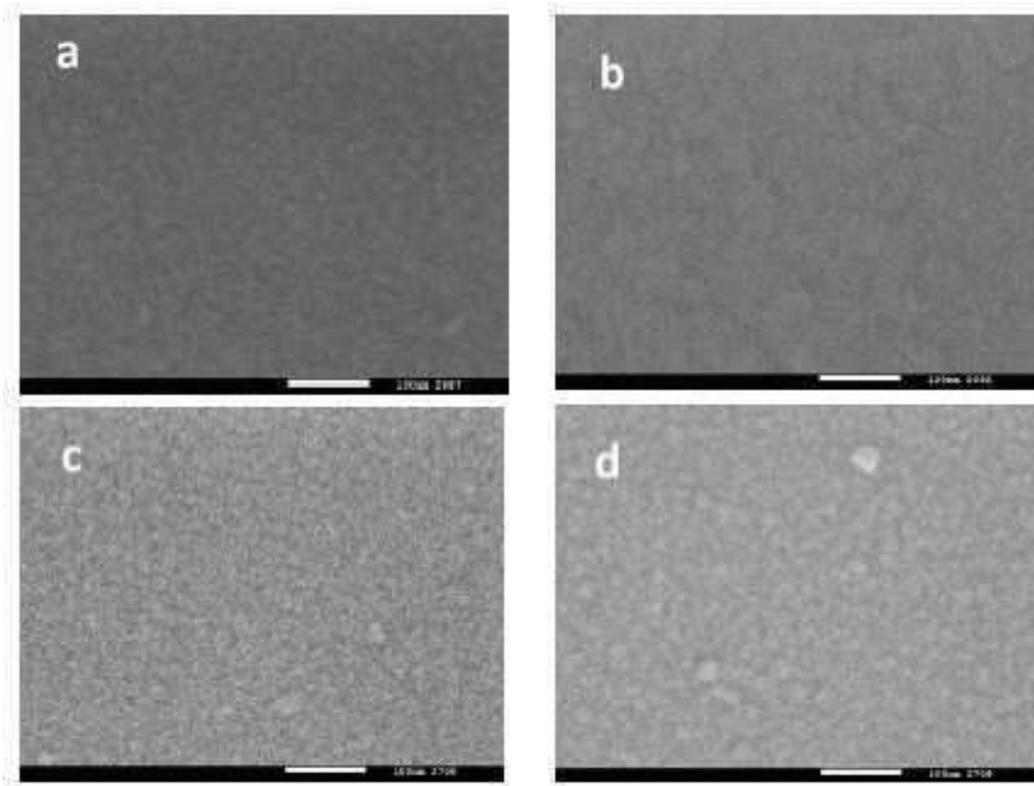


Figure II-5 : Images MEB de la surface ITO/CsI : a) non recuit, b) recuit à 100 °C, c) recuit à 150 °C et d) recuit à 200 °C

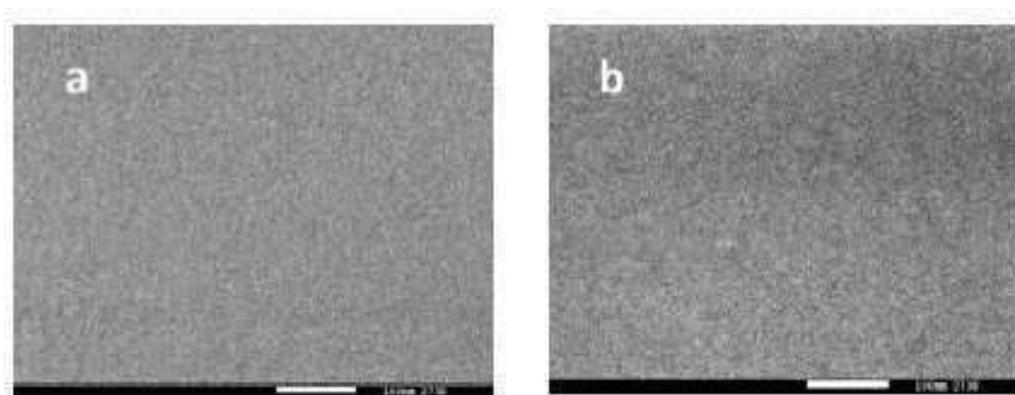


Figure II-6 : Images MEB de la surface ITO/Cs₂CO₃ : a) non recuit, b) recuit à 150 °C

3.3 Etude des couches ITO / CBL par la microscopie à force atomique (AFM)

Les images topographiques AFM des structures ITO / CBL sont présentées dans les figures II-7 et II-8.

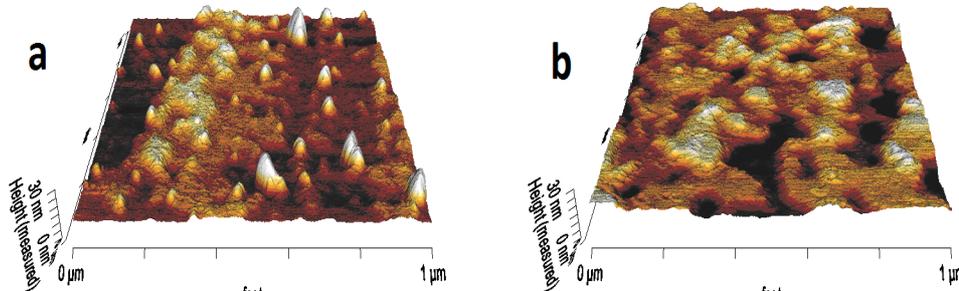


Figure II-7 : Images AFM de la structure ITO / CsI avant (a) et après un traitement thermique (b)

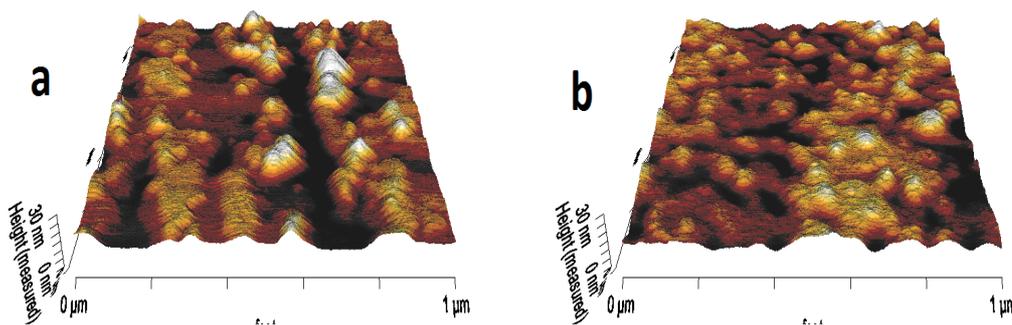


Figure II-8 : Images AFM de la structure ITO / Cs₂CO₃ avant (a) et après un traitement thermique recuit (b)

Avant le recuit, la rugosité moyenne quadratique (RMS) est de $2,8 \pm 0,2$ nm dans le cas de CsI et $3,5 \pm 0,2$ nm dans le cas de Cs₂CO₃. Après le recuit, quelle que soit la température de recuit, la surface devient plus lisse. La valeur de la RMS est de $1,9 \pm 0,2$ nm dans le cas de CsI et $1,7 \pm 0,2$ nm pour Cs₂CO₃. Ces résultats ne confirment pas l'impression visuelle donnée par l'étude MEB.

Par conséquent, les études de morphologie de surface de l'ITO / CBL indiquent que la nature de la CBL, CsI ou Cs₂CO₃, et sa température de recuit n'ont qu'un faible effet sur la morphologie de surface de la structure ITO / CBL. Ceci suggère que, la morphologie de surface des structures peut difficilement expliquer les différences de comportements des

cellules en fonction de leur couche tampon et de son traitement thermique. C'est pour cela que nous avons procédé à une étude XPS.

3.4 Analyse de la surface des structures ITO / CBL par XPS

A propos de l'analyse quantitative, il existe une incertitude sur les mesures concernant Cs_2CO_3 du fait du transfert dans l'air ambiant des boîtes à gants, où nous procédons au traitement thermique, à l'appareil de XPS, ce qui induit une certaine contamination par l'oxygène et le carbone. En outre, le Cs_2CO_3 étant très mince, l'oxygène de l'ITO, la couche inférieure, est également détecté. Ce genre de problème ne se pose pas dans le cas de l'analyse quantitative de CsI et nous avons trouvé que les films déposés sont systématiquement déficitaires en iode. Sans recuit, la concentration relative en iode atomique est seulement de 15% et donc celle de Cs est de 85 at.%. Après le recuit, la concentration atomique en iode diminue progressivement lorsque la température de recuit augmente: de 11% at. au bout de 5 min à 100 °C, à 9 at.% à 150 °C et finalement 7 at.% à 200 °C. Cela signifie que le dépôt sous vide et le recuit de CsI induit, au moins partiellement, une décomposition du composé de césium. Ce fait est en bon accord avec des études antérieures qui montrent la tendance des composés Cs à se décomposer au cours du dépôt sous vide, ceci, pour Cs_2CO_3 [16,17] et CsI [18].

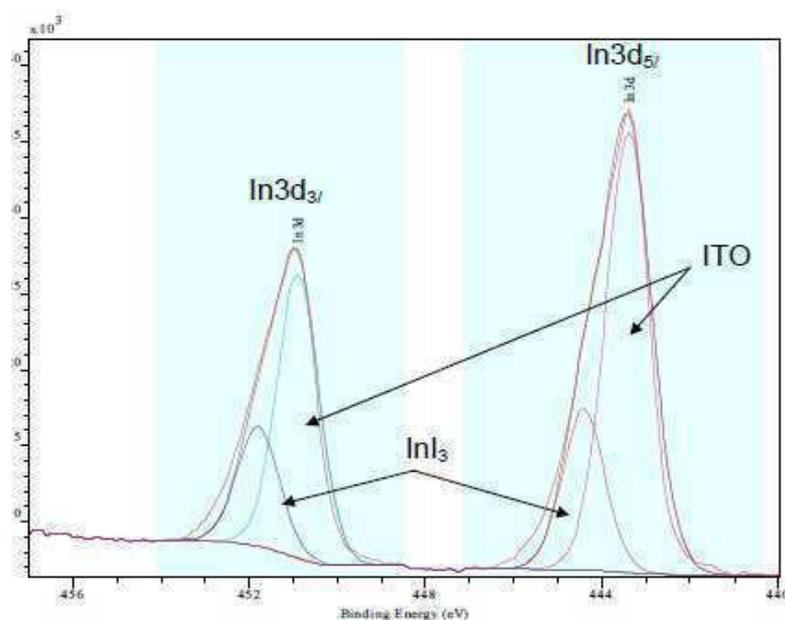


Figure II-9 : La décomposition des spectres In3d XPS de la structure CsI / ITO recuit à

100 °C

En outre, il faut noter que, la couche CBL étant mince (1,5 nm), les éléments de la couche inférieure sont systématiquement détectés. Par exemple, le doublet In3d de l'indium de l'ITO est clairement visible. On voit sur la figure II-9 que le doublet In3d correspond à deux doublets. Le premier, avec $In3d_{5/2} = 444,5 \pm 0,2$ eV, correspondant à l'indium lié à l'oxygène dans l'ITO, le deuxième, à $In3d_{5/2} = 445,5 \pm 0,2$ eV, peut être attribué à de l'indium lié à l'iode sous la forme InI_3 [19]. De plus, le rapport In_{ITO} / In_{InI_3} diminue de manière significative lorsque la température de recuit augmente, de 4 avant le recuit à 2 après un recuit à 200 °C (Tableau II- 3).

Tableau II-3 : Variation du rapport In_{ITO}/In_x avec la température de recuit

Température de recuit (°C)	25	100	150	200
In_{ITO} / In_{InI_3}	4,0	3,0	2,15	2,0
$In_{ITO} / In_{In(OH)_n}$	4,4	3,6	2,8	2,4

L'énergie de liaison du doublet d'iode est $In3d_{5/2} = 618,2$ eV et $619,1$ quand il est lié à CsI [20] et InI_3 [19], respectivement. Dans cette étude, le signal de l'iode correspond à deux doublets le premier, situé à $618,8$ eV, peut être attribué au composé d'indium. Le second est situé à environ $618,3$, peut être attribué à CsI (Figure II-10).

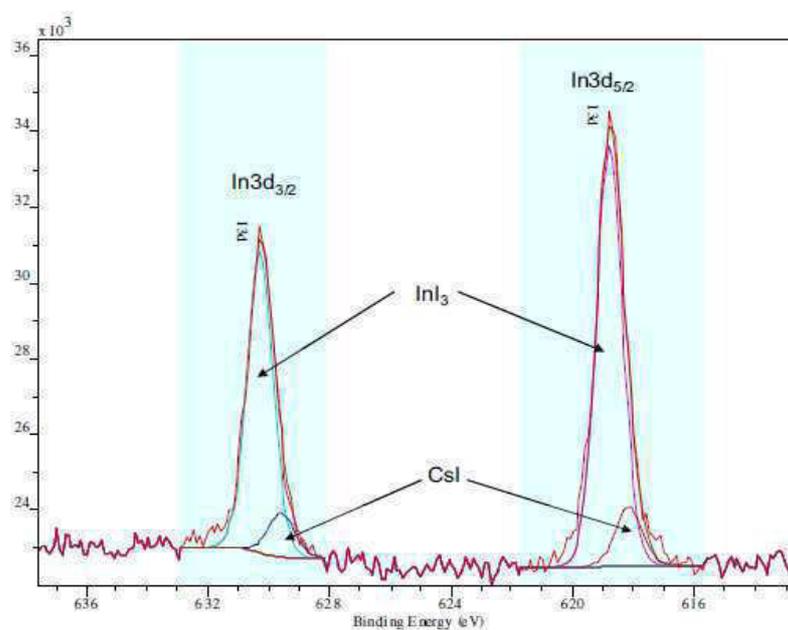


Figure II-10 : Décomposition des spectres XPS I3d de la structure CsI / ITO recuite à 100 ° C

Tout cela signifie que, pendant le recuit il y a formation de InI_3 . Dans le cas de Cs_2CO_3 , la réaction n'est pas facile à mettre en évidence. Cependant, le doublet In3d peut être décomposé

en deux doublets, l'un situé à 444,3 eV correspond à ITO et le second, qui est plus petit (Tableau II-3) situé à 445 eV correspond à un certain composé hydroxyde tel que $\text{In}(\text{OH})_3$ [21]. Pendant le recuit, comme le montre le tableau II-3, la contribution du doublet correspondant à l'ITO diminue au profit du doublet correspondant à l'hydroxyde. Ceci est confirmé par l'évolution de pic O1s de l'oxygène.

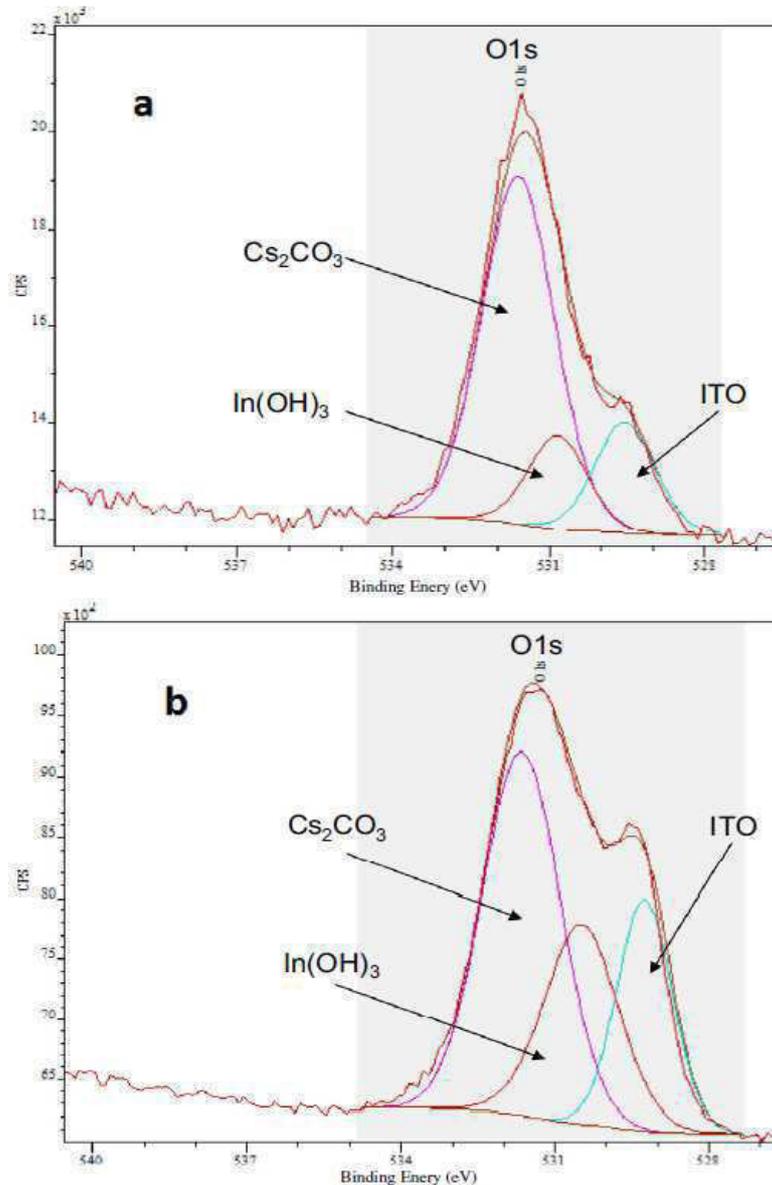


Figure II-11 : Décomposition des spectres XPS O1s de la structure Cs_2CO_3 / ITO : a) avant recuit, b) après recuit à 100 ° C.

Comme on peut le voir sur la figure II-11, avant recuit et après recuit à 100 °C le pic O1s peut être décomposé en trois composantes, mais les intensités relatives sont modifiées par le recuit.

Le pic situé à 531,6 eV correspond à Cs_2CO_3 [22], celui à 529,5 eV correspond à l'ITO et celui à 530,6 eV peut être attribué à $\text{In}(\text{OH})_3$.

L'intensité relative de cette dernière contribution augmente de 14% at. avant le recuit à 27% at. après un recuit à 100 °C, ce qui confirme le fait que l'interaction chimique entre le composé césium avec l'ITO est augmentée par le procédé de recuit. Cette discussion est consolidée par l'évolution de l'énergie de liaison de Cs. De fait, les doublets Cs3d se déplacent légèrement vers une énergie de liaison plus élevée lors du recuit, ce qui suggère que la décomposition des composés du Cs se produit [23].

3.5 Etude par voltamétrie cyclique du travail d'extraction de l'ITO et des structures ITO/CBL

Les voltamogrammes cycliques de ITO et de tous les autres échantillons avec des couches de CBL sont présentés dans les figures II-12a - II-12g. Le cycle de CV complet est nécessaire pour confirmer l'exactitude des données expérimentales et nous avons obtenu d'excellents tracés de cycles voltamétriques (CV) pour ces échantillons comme on le voit sur la figure II-12. Pour calculer le travail de sortie à partir des cycles voltamétriques, le potentiel d'apparition de l'oxydation est évalué à partir du graphique de CV. Cela se fait généralement en notant le potentiel correspondant à l'intersection des deux tangentes au courant ascendant et la ligne de base de courant de charge des courbes de CV. Mais ici la montée du pic de courant est trop petite et donc le graphe de CV est agrandi pour voir l'apparition correcte du pic. Ainsi, le sommet est estimé entre -0,5 V et +0,5 V. La ligne de base est considérée comme étant l'axe X, car la charge commence à partir 0 V.

Tableau II-4 : Variation de W_f avec la nature de la structure ITO/CBL et la température de recuit

Numéro dans la figure 11	Structure	Température de recuit (°C)	Travail de sortie (eV)
a	ITO	-	4.51
b	ITO- Cs_2CO_3	-	4,49
c	ITO- Cs_2CO_3	100	4,42
d	ITO- Cs_2CO_3	150	4,31
e	ITO-CsI	-	4,41
f	ITO-CsI	100	4,40
g	ITO-CsI	150	4,38

Le tableau II-4 donne les valeurs déduites du travail de sortie des divers échantillons. Les valeurs mesurées du travail de sortie W_f des différentes cathodes montrent que, quelle que soit la CBL utilisée, elle induit systématiquement une diminution de la valeur de W_f et que plus la température est élevée, plus la valeur du travail de sortie décroît (Tableau II-4).

Cette technique utilisée pour mesurer W_f ne permet pas une mesure avec une grande précision. Cependant, elle donne une variation relative de W_f . La structure de bande et les travaux de sortie dans les matériaux électroniques organiques peuvent être évalués par trois méthodes: la voltamétrie cyclique (CV), la spectroscopie photoélectronique ultraviolette (UPS) et la sonde Kelvin (KP). L'étude par CV emploie la méthode de mesure des potentiels de réduction et d'oxydation soit des molécules isolées en solution, soit des films minces immergés dans un solvant. Elle donne la valeur du potentiel d'ionisation. La gamme de travail de ces mesures est limitée [23] par la stabilité électrochimique du solvant.

L'analyse UPS peut fournir le potentiel d'ionisation (PI) et le travail de sortie en ultraviolette (UHV). Cependant, ce procédé présente aussi des limitations [24-26]. Comme les mesures effectuées par UPS sont extrêmement sensibles aux conditions de surface, les valeurs mesurées pour les matériaux varient en raison des conditions expérimentales de fabrication et de l'histoire de la manipulation utilisée pour la mesure. Ainsi, il a été souligné [22] que l'exposition des films à des conditions UHV peut modifier [26] la composition de surface, en particulier pour les surfaces d'oxydes métalliques utilisés dans les dispositifs hybrides photovoltaïques fabriqués dans des conditions de laboratoire. Souvent, il a été constaté que la valeur déterminée par l'UPS est d'environ 0,3 eV inférieure à celle obtenue par la sonde Kelvin (KP).

Il faut souligner [23] que la divergence entre les valeurs mesurées par sonde Kelvin et par UPS a été bien étudiée [27-30]. La Variation des valeurs de référence contribue directement aux différences observées par UPS et KP. En outre des différences fondamentales existent [28] en ce qui concerne le travail de sortie mesuré par KP et par UPS. L'UPS mesure la plus basse énergie des électrons qui s'échappent de la surface du film lors de l'excitation par la source d'UV ce qui donne le travail de sortie dans la zone mesurée. D'autre part, les mesures par sonde Kelvin [28] donne la valeur moyenne du travail de sortie de la zone juste en dessous de la sonde.

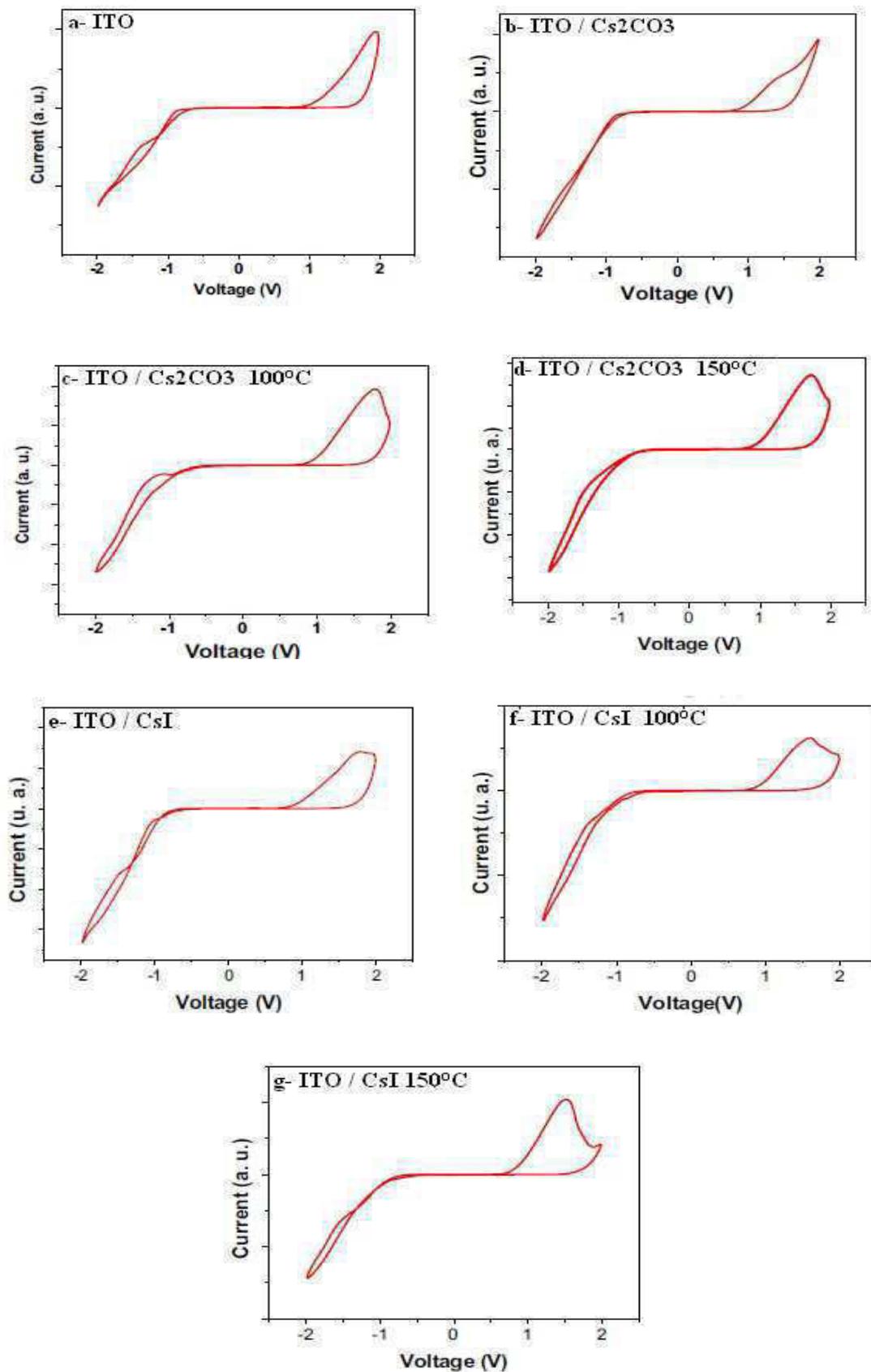


Figure II-12 : cycle voltamogrames de la structure ITO et les structures ITO/couche tampon

Un problème majeur avec l'UPS est la dégradation de la surface sous UHV car il peut réduire [23] la quantité de volatile de surface adsorbée sur les films, ce qui entraîne une différence de travail de sortie. Dans le cas de la sonde Kelvin, il a été rapporté [28] des écarts entre les valeurs mesurées avec trois instruments différents. Un inconvénient très important de la sonde Kelvin a été rapporté [28], elle ne parvient pas à détecter l'ITO avec différents traitements de surface. Cependant, il a été démontré [31] que la méthode par voltammétrie cyclique (CV) le fasse d'une manière convaincante. Toute montre qu'aucune de ces méthodes ne peut être considérée comme absolue et qu'elles ont toutes des avantages et des inconvénients. Cependant, la chose importante est que la valeur du travail de sortie mesuré par l'ensemble de ces trois techniques ne diffèrent que légèrement, dans une gamme de 0,1 à 0,3 eV. Ainsi, la mesure de la CV du travail de sortie donne une estimation assez précise de la variation de travail de sortie des électrodes d'ITO de fait des couches tampons.

En fait, il a déjà été montré que l'utilisation du composé de césium comme CBL induit une diminution du travail de sortie, W_f , de la cathode, ce qui permet l'amélioration de l'alignement de la structure de bande à l'interface cathode / accepteur d'électrons [32,33]. Xiao et al. [18] attribuent cette diminution de W_f à la formation de Cs-O à la surface ITO. Dans ce travail, nous montrons que l'indium ITO réagit chimiquement avec le composé de césium, ce qui justifie cette variation du travail de sortie. L'efficacité de la réaction chimique augmente avec la température de recuit, ce qui amplifie la diminution de la valeur du travail de sortie W_f de la cathode.

4. Conclusion

Nous montrons que CsI est une CBL efficace entre la cathode ITO et le fullerène dans les cellules solaires planes inversées. Il est plus efficace que Cs_2CO_3 . Lorsqu'il est déposé sous vide par chauffage thermique, le CsI présente une carence en iode. Ce déficit est amplifié par le recuit des structures ITO/CBL ce qui permet d'obtenir une collection d'électrons plus efficace. En effet, nous montrons, par analyse XPS, la présence d'une réaction chimique entre l'indium ITO et de l'anion du composé de césium. Cette réaction chimique permet la diminution du travail de sortie de la cathode. Cette diminution a été vérifiée par des mesures de travail de sortie à l'aide de la technique de voltamétrie cyclique. Le rendement des IOPVCs a été optimisé en faisant varier la température de recuit et l'épaisseur de la couche de CsI. De toute évidence, le courant de court circuit J_{sc} est le paramètre le plus sensible. Les meilleurs IOPVCs ont été obtenus après un recuit de 5 min à 150 °C, avec une épaisseur de 1,5 nm CsI.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aussi à l'amélioration de la collecte des électrons, mais avec une autre couche tampon cathodique, ce qui nous permettra d'éviter de procéder à un traitement thermique qui sera une bicouche Alq_3/Ca , et avec deux dérivés de thiophène organiques comme des donneurs des électrons.

Références du chapitre II

- [1] Z. El Jouad, G. Louarn, T. Praveen, P. Predeep, L. Cattin, J.C. Bernède, M. Addou, M. Morsli. *The European Physical Journal photovoltaics*. 5, 50401, (2014).
- [2] A. Braun, J. Tcherniac. 40, 2709- 2714, (1907).
- [3] H. De Diesbach, E. Von Der Weid. *Helvetica Chimica Acta*. 10, 886-888, (1927).
- [4] R.P. Linstead. 1016-1017, (1934).
- [5] D.D. Eley., *Nature*, 162, 819, (1948).
- [6] A.T. Vartanyan. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 22, 769-782, (1948). (Traduit du Russe).
- [7] M. Debliquy. *Techniques d'ingenieur*. (2002).
- [8] R. Milcent avec la contribution de F. Chau. *Chimie organique hétérocyclique* (2003).
- [9] C.C. Leznoff and A.B.P. Lever. Eds, Vol. 1 , VCH, New York, (1989).
- [10] A. Cole, R.J. Mc Ilroy, S.C. Thorpe, M.J. Cook, J. Mc Murdo, A.K. Ray. *Sensors and Actuators B*, 13-14, 416-419, (1993).
- [11] L.M. Severs, A.E. Underhill, D. Edwards, P. Wight, D. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. 234, 235-240, (2006).
- [12] D. Hohnholz, S.Steinbrecher, M. Hanack. *Journal of Molecular Structure*, 521 (1-3), 231-237, (2000).
- [13] Alexander B. Rudine Michael G. Walter, Carl C. Wamser. *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines*, 14, 759, (2010).
- [14] D.W. Chou, K.L. Chen, C.J. Huang, Y.J. Tsao, W.R. Chen, T.H. Meen. *Thin Solid Films* 536, 235-239, 2013.
- [15] Z.Q. Xu, J.P. Yang, F.Z. Sun, S.T. Lee, Y.Q. Li. *Organic Electronics* 13, 697 (2012)
- [16] Y. Li, D.-Q. Zhang, L. Duan, R. Zhang, L.-D. Wang, Y. Qiu. *Applied Physics Letters*. 90, 012119 (2007).
- [17] K. Morii, T. Kawase, S. Inoue. *Applied Physics Letters*, 92, 213304 (2008).

- [18] T. Xiao, W. Cui, M. Cai, W. Leung, J.W. Andereg, J. Shinar, R. Shinar. *Organic Electronics*, 14, 267 (2013).
- [19] B.H. Freeland, J.J. Habeed, D.G. Tuck. *Canadian Journal of Chemistry*, 55, 1528 (1977).
- [20] W.E. Morgan, J.R. Van Wazer, W.J. Stec. *Journal of the American Chemical Society*, 95, 751 (1997).
- [21] M. Faur, M. Faur, D.T. Jayne, M. Goradia, C. Goradia. *Surface and Interface Analysis*, 15, 641 (1990).
- [22] H.-H. Liao, L.-M. Chen, Z. Xu, G. Li, Y. Yang. *Applied Physics Letters*, 92, 173303 (2008).
- [23] R.J. Davis, M.T. Lloyd, S.R. Ferreira, M.J. Bruzek, S.E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J.E. Anthony, J.W.P. Hsu. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1721 (2011).
- [24] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B.R. Hsieh, C.W. Tang. *Applied Physics Letters*, 68, 2699 (1996).
- [25] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Strum, A. Kahn. *Applied Physics Letters*, 70, 1348 (1997).
- [26] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki. *Journal of Applied Physics*, 87, 295 (2000).
- [27] M. Lira-Cantu, F.C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 2076 (2006).
- [28] J.S. Kim, B. Lagel, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, R.H. Friend, F. Cacialli. *Synthetic Metals*, 111-112, 311 (2000).
- [29] W. Osikowicz, M.P. de Jong, S. Braun, C. Tengstedt, M. Fahlman, W.R. Salaneck. *Applied Physics Letters*, 88, 193504 (2006).
- [30] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki. *Applied Surface Science*, 175-176, 407 (2001).
- [31] H.D. Kwak, D.S. Choi, Y.K. Kim, B.C. Sohn. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 370, 47 (2001).
- [32] Y.-I. Lee, J.-H. Youn, M.-S. Ryu, J. Kim, H.-T. Moon, J. Jang. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 3276 (2011).
- [33] B. Park, J.C. Shin, C.Y. Cho. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108, 1 (2013)

Chapitre III

Effet d'une couche tampon cathodique hybride Ca/Alq₃ et influence de la morphologie des couches organiques sur les performances des cellules photovoltaïques

1. Introduction

Il est connu que les oligothiophènes et leurs dérivés sont parmi les plus prometteurs des matériaux semi-conducteurs organiques en raison de leurs bonnes propriétés de transport électrique, ainsi qu'à la possibilité de modifier leurs propriétés optiques en fonction de la longueur de la molécule [1]. Par ailleurs, afin d'obtenir des dispositifs bas coût, il est important de choisir de nouvelles molécules qui présentent un rendement de synthèse élevé, ce qui est le cas pour les oligomères de thiophène.

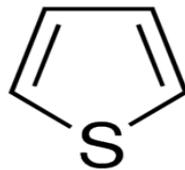


Figure VI-1 : la molécule de thiophène

Les nouveaux dérivés de thiophène organiques, (E)-Bis-1,2-(5,5''-Diméthyl-(2,2':3', 2''-terthiophène) vinylène (BSTV=hexamère) et (E) -Bis- 1,2- (5,5''-Diméthyl- (2,2 ': 3', 2'': 3 ', 2''' - tetrathiophène) vinylène (BOTV=octamère), avec un nombre différent d'unités, ont été synthétisés [2,3]. Ils sont introduits dans des cellules photovoltaïques organiques comme donneur d'électrons.

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer encore une fois sur l'amélioration de la collecte des électrons, mais cette fois nous allons d'utiliser une autre couche tampon cathodique, une bicouche Alq_3/Ca , ce qui nous permettra d'éviter de procéder à un traitement thermique. Par ailleurs nous allons utiliser deux dérivés de thiophène organiques comme donneurs d'électrons, l'hexamère et l'octamère[4].

Ce chapitre se divise en trois parties, la première partie sera consacrée à l'optimisation de l'épaisseur de la couche de BSTV utilisée dans des cellules classiques, l'optimisation de la couche tampon hybride Alq_3/Ca , et à l'étude de l'effet de cette couche sur les performances des cellules. Dans la deuxième partie nous allons utiliser la couche tampon hybride Alq_3/Ca optimisée dans des cellules classiques mais avec un nouveau donneur, BOTV, et nous allons voir l'effet de cette couche hybride et la morphologie des donneurs sur les performances des cellules, et comparer les résultats avec ceux obtenus avec BSTV dans des cellules classiques. Et nous allons essayer d'utiliser les deux donneurs, BSTV et BOTV, dans une même cellule. Dans la troisième partie sera consacré aux cellules inverses avec BSTV et BOTV comme des donneurs d'électrons, nous allons voir l'effet de la couche tampon hybride Ca/Alq_3 et la

morphologie des ces donneurs sur les performances de ces cellules inverses et nous allons comparer les résultats obtenus de ces deux donneurs

2. Utilisation d'une couche tampon cathodique hybride Alq3/Ca dans des cellules classiques

A l'interface accepteur / cathode, une couche tampon cathodique a été introduite. Habituellement, cette couche se compose d'une couche organique à large bande interdite. Il s'agit d'une couche dite bloqueuse des excitons en raison de sa largeur de bande interdite sensiblement plus grande que celles du donneur d'électrons et de l'accepteur d'électrons organiques. Cette CBL bloque les excitons dans la couche organique loin de la cathode, en évitant tout effet de piégeage à l'interface organique / cathode [5]. Si les CBL bloquent les excitons, elles ne doivent pas bloquer tous les porteurs de charges.

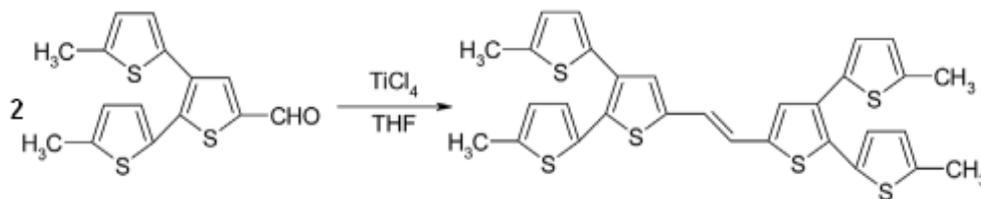


Figure III-1 : Synthèse de BSTV

Cependant, l'écart en énergie entre le LUMO de l'accepteur d'électrons (C₆₀) et le bas de la bande de conduction de la couche tampon cathodique (tels que bathocuproïne ou de l'aluminium tris (8-hydroxyquinoléine (Alq₃)) est grand. En outre, l'épaisseur optimum de la CBL est 9±1 nm, ce qui est trop épaisse pour permettre un courant tunnel élevé. Il a donc, été suggéré que le transport de charge dans la CBL est du à la diffusion de l'aluminium au cours du dépôt de la cathode [5-7]. La diffusion d'Al peut introduire des niveaux conducteurs dans la bande interdite de la CBL, ce qui explique pourquoi le transport des électrons à travers la CBL est possible. Mais, elle ne garantit pas une extraction optimale des électrons, comme cela pourrait est obtenu en utilisant une couche tampon ayant un faible travail de sorti tels que le Ca [8-10].

Mais l'utilisation d'une couche de Ca pose d'autres problèmes. En raison des petites longueurs de diffusion des excitons, les couches organiques actives dans des hétérojonctions planes doivent être minces, aussi, afin d'augmenter la quantité de lumière absorbée, il est nécessaire d'utiliser une cathode réfléchissante ce qui permet à la lumière de traverser deux fois la couche absorbante. Malheureusement, une couche épaisse de Ca (20-40 nm) présente

une faible réflectivité, et donc elle ne peut pas être utilisée en tant que cathode. Par conséquent, dans ce travail, nous proposons d'utiliser une couche tampon hybride, Alq₃ / Ca, afin d'essayer de combiner les avantages des deux couches, celle de Alq₃ et celle de Ca.

En fait, après l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'absorption sexithienylenevinylene ramifié (BSTV), on montre que le meilleur rendement du dispositif est atteint avec une couche hybride Alq₃ / Ca, ceci par rapport aux dispositifs utilisant Alq₃ seul. Cependant, l'étude de la durée de vie des OPVCs utilisant une CBL simples ou la CBL hybride Alq₃ / Ca montre que, avec le temps, pour préserver le rendement plus élevé du fait de la présence de Ca il est nécessaire de procéder à une encapsulation très efficace.

Les vitesses de dépôt de BSTV, Alq₃ et Ca étaient 0,05, 0,1 et 0,02 nm, respectivement. Les épaisseurs fixes ont été choisies suivant optimisations précédentes [11].

Les structures utilisées étaient les suivantes: verre / ITO (100 nm) / MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm) / BSTV (y nm) / C₆₀ (40 nm) / CBL / Al (120 nm), avec CBL = Alq₃ (6 nm) / Ca (x nm) (figure III-2).

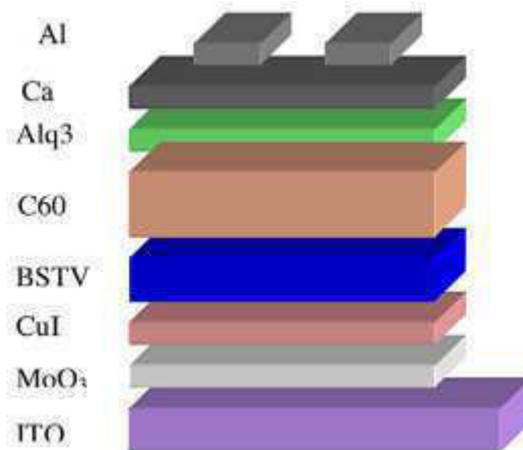


Figure III-2 : Structure des OPVCs

2.1 Résultats expérimentaux

2.1.1 Caractérisation des cellules avec BSTV comme donneur d'électrons

La BSTV a été introduit, en tant que couche donneuse d'électrons, dans une OPVCs. Tout d'abord, une étude systématique, de l'influence de l'épaisseur (x) de la BSTV sur les performances des OPVCs, a été effectuée en faisant varier son épaisseur de 17,5 nm à 24 nm.

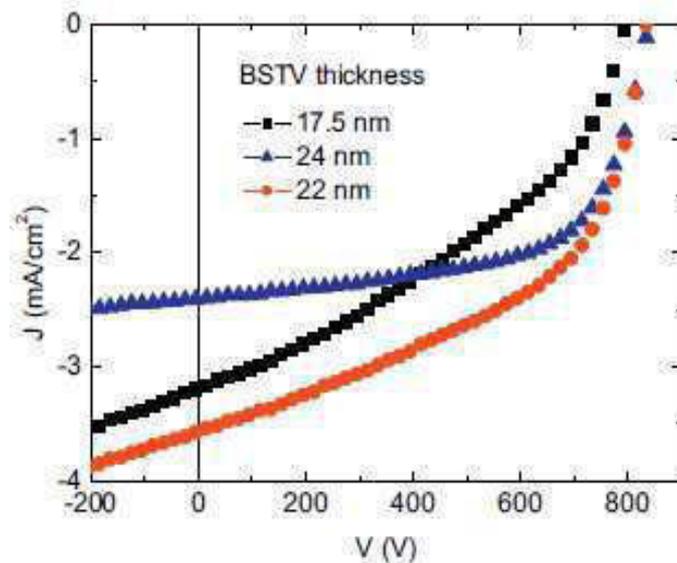


Figure III-3 : Caractéristiques J-V des cellules OPVCs avec différentes épaisseurs de la couche de BSTV (17,5 nm (■), 22 nm (●) et 24 nm (▲)).

La figure III-3 montre les caractéristiques J-V des cellules solaires organiques avec une épaisseur de BSTV de 17,5 nm, 24 nm et 22 nm. Les valeurs de la tension en circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de remplissage (FF), et le rendement (η) sont présentés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Performances photovoltaïques dans des conditions AM1.5 de cellules solaires avec différentes épaisseurs de BSTV

Épaisseur de BSTV (nm)	Épaisseur CuI (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
17,5	1,5	0,80	3,13	38	0,97	26	560
22	1,5	0,84	3,60	50	1,47	24	660
24	1,5	0,84	2,40	63	1,27	45	2400
24	3,0	0,65	5,05	37	1,22	9	250

Les résultats présentés correspondent à des épaisseurs de BSTV critiques. Les rendements optimaux sont obtenus pour une épaisseur de film de 22 nm. Pour une couche de BSTV plus mince, tous les paramètres diminuent avec une dégradation de FF forte. Pour une couche de

BSTV plus épaisse, FF continue d'augmenter, tandis que J_{sc} diminue de manière significative, ce qui entraîne une diminution de rendement de l'OPVC.

Nous avons déjà montré que l'ABL CuI permet d'améliorer le courant des cellules OPVCs en réduisant leur résistance série [12, 13], aussi nous avons tenté de contourner les effets négatifs de l'augmentation de l'épaisseur de la couche de BSTV sur la résistance série (tableau III-1) en augmentant l'épaisseur de CuI. On peut voir à partir du tableau III-1 que, comme prévu, la résistance série est considérablement réduite, ce qui se traduit par une amélioration significative du courant de court-circuit.

Cependant, en même temps, la résistance de shunt est fortement diminuée, ce qui induit une dégradation significative de la tension en circuit ouvert et du facteur de remplissage, et enfin du rendement de l'OPVC. Par conséquent, comme on l'a déjà montré l'ABL la plus efficace consiste à la structure MoO_3 / CuI avec 1,5 nm de CuI, tandis que l'épaisseur de BSTV optimale est de 22 nm. Après cette optimisation, nous substituons à la CBL simple Alq_3 , la structure hybride Alq_3 / Ca .

2.1.2 Etude de la morphologie des couches de BSTV par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie du film mince de BSTV est très homogène (figure III-4), ce qui permet des courants de fuites très faibles dans les OPVCs.

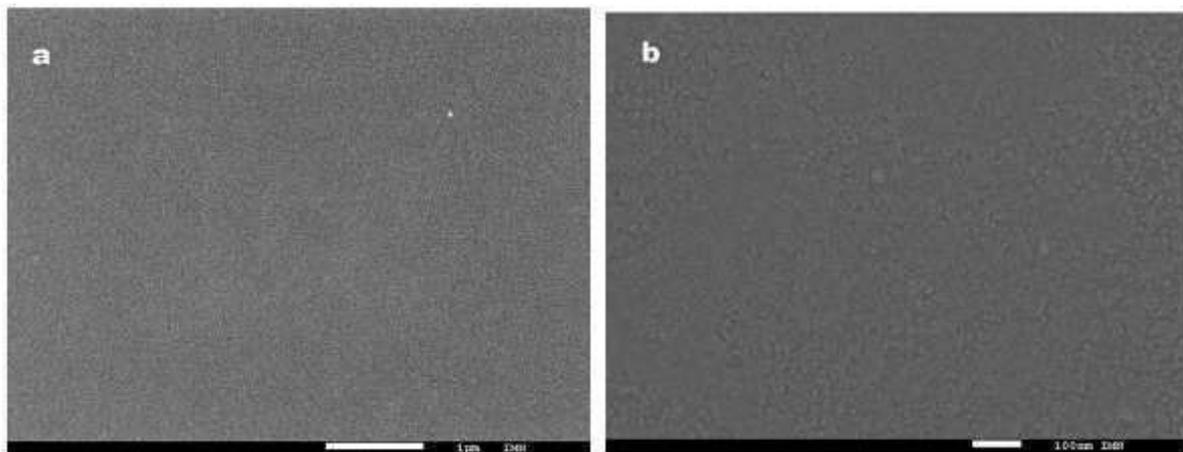


Figure III-4 : Microphotographies d'un film de BSTV (22nm) déposé sur la structure verre/ITO / MoO_3 / CuI , (a) un faible grandissement, (b) un fort grandissement.

2.1.3 Etude optiques des couches minces de BSTV

Le spectre d'absorption du film mince de BSTV est représenté sur la figure III-5. On peut voir que la valeur d'absorption de seuil est d'environ 538 nm. On peut estimer que cette énergie de seuil correspond approximativement à la largeur de la bande interdite optique des couches minces de BSTV, ce qui signifie que sa largeur de bande interdite est d'environ 2,30 eV.

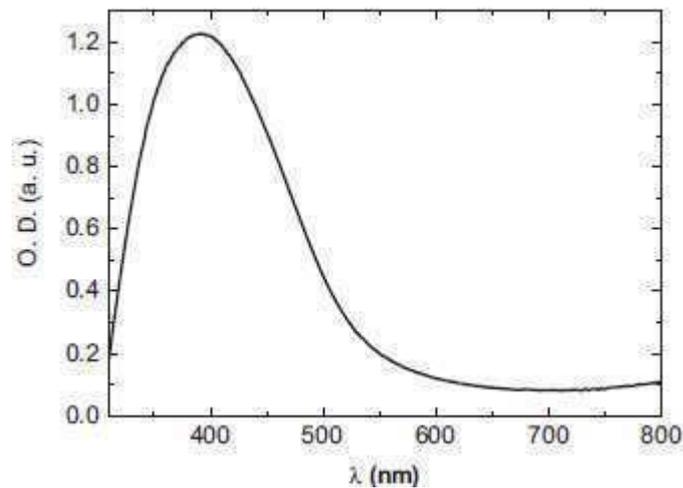


Figure III-5 : Spectre d'absorption d'une couche mince de BSTV

2.1.4 Effet de l'épaisseur de Ca sur les paramètres de la cellule

L'influence de l'épaisseur Ca sur les caractéristiques J-V des OPVCs sous illumination est présentée sur la figure III-6. On peut voir que les épaisseurs optimales correspondent à 6 nm d'Alq₃ et 3 nm de Ca, avec Voc = 0,84 V, Jsc = 5,66 mA / cm², FF = 48% et η = de 2,28%. (tableau III-2). Nous attribuons cette amélioration de la performance à la capacité de blocage des excitons par Alq₃ et l'amélioration de l'accord de la structure de bande à l'interface accepteur d'électrons / cathode en utilisant Ca.

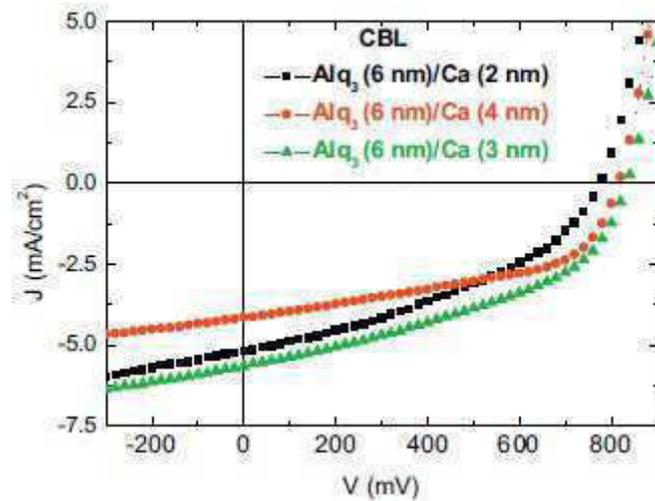


Figure III-6 : Caractéristiques J-V des cellules OPV avec différentes épaisseurs Ca dans la CBL Alq₃ (6 nm) / Ca (x nm): x=2nm (■), 3 nm (▲), et 4 nm (●)

Tableau III-2 : Performances photovoltaïques des dispositifs, utilisant BSTV comme donneur, avec différentes épaisseurs d'Alq₃/Ca, sous irradiation AM1.5

Epaisseur Alq ₃ (nm)	Epaisseur Ca (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
9	0	0,84	3,60	50	1,47	20	500
7	2	0,83	3,70	50	1,57	20	580
6	3	0,84	5,66	48	2,28	16	650
5	4	0,82	4,16	50	1,71	18	590

Par la suite, nous avons fixé l'épaisseur de Ca à 3 nm, et nous avons essayé d'améliorer les performances en modifiant l'épaisseur de la couche Alq₃, mais nous n'avons pas pu dépasser les 2 %.

2.1.5 Effet de la couche tampon cathodique hybride sur la dégradation des cellules

Ensuite, nous avons procédé à l'étude de la durée de vie des différentes OPVCs. Pour améliorer la précision de l'étude du vieillissement, les OPVCs étaient «semi-encapsulées». En fait, sans l'ajout d'une couche de protection, les performances des OPVCs sont connues pour diminuer rapidement [14]. Afin de limiter cette instabilité, une couche d'encapsulant de

sélénium amorphe (a-Se), contenant de l'arsenic (4%), a été évaporée thermiquement avant d'exposer les dispositifs aux conditions atmosphériques. En suivant le protocole proposé dans la référence [15], la procédure utilisée pour étudier le processus de vieillissement de nos OPVCs correspond au niveau intermédiaire intitulé «Niveau 2». Les durées de vie opérationnelles ont été mesurées sous AM1.5, dans l'air et à la température ambiante. Entre chaque mesure, les échantillons ont été stockés à l'air et à la lumière du jour, les cellules étant dans des conditions de circuit ouvert.

Les pertes du rendement d'OPVC sont généralement dues à la diminution de J_{sc} et FF. Dans cette étude, l'effet le plus frappant est la diminution très rapide du rendement des OPVCs avec Ca dans leur CBL.

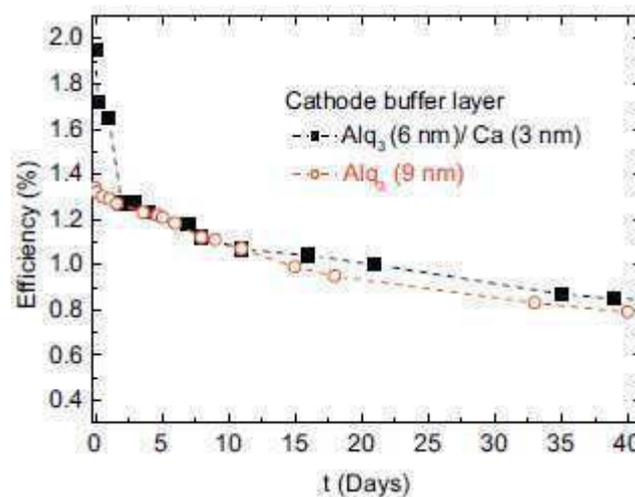


Figure III-7 : Variation avec le temps du rendement des OPVCs avec différentes CBLs:
Avec (■) et sans Ca (○)

En fait, comme on peut le voir sur la figure III-7, après cette baisse initiale rapide, le rendement de ces OPVCs suit la même évolution que celles sans Ca. Ceci indique que l'amélioration due à la présence de Ca est rapidement compensée par une contamination de l'air. Il a été montré que, quand elles sont conservées dans de l'azote, les OPVCs utilisant le Ca comme une couche tampon présentent une bonne stabilité et une meilleure stabilité est prévue pour les dispositifs encapsulés [16]. Donc, pour éviter une dégradation rapide et de maintenir l'amélioration des performances des dispositifs due à Ca, il sera nécessaire d'encapsuler soigneusement les OPVCs.

3. Cellules classiques avec BSTV et BOTV comme donneurs d'électrons et la couche hybride Alq₃/Ca comme couche tampon cathodique

Dans cette partie, nous utilisons la couche tampon cathodique, Alq₃/Ca, optimisée dans la première partie avec le BOTV, nous comparons les résultats obtenus avec ceux de BSTV. Et nous étudions les deux voies possibles évoquées. L'élargissement du domaine d'absorption par l'utilisation d'oligomères de la même famille, mais avec un nombre différent d'unités, à savoir avec des bandes interdites différentes et l'utilisation de la couche tampon hybride pour améliorer la collecte des charges. Les deux donneurs d'électrons se rapportent à la même famille d'oligomères: BSTV et BOTV (figure III-8), le domaine d'absorption du premier commence à environ 538 nm, tandis que celui du dernier commence à 660 nm, ce qui devrait permettre d'élargir le domaine d'absorption des OPVCs (figure III-11).

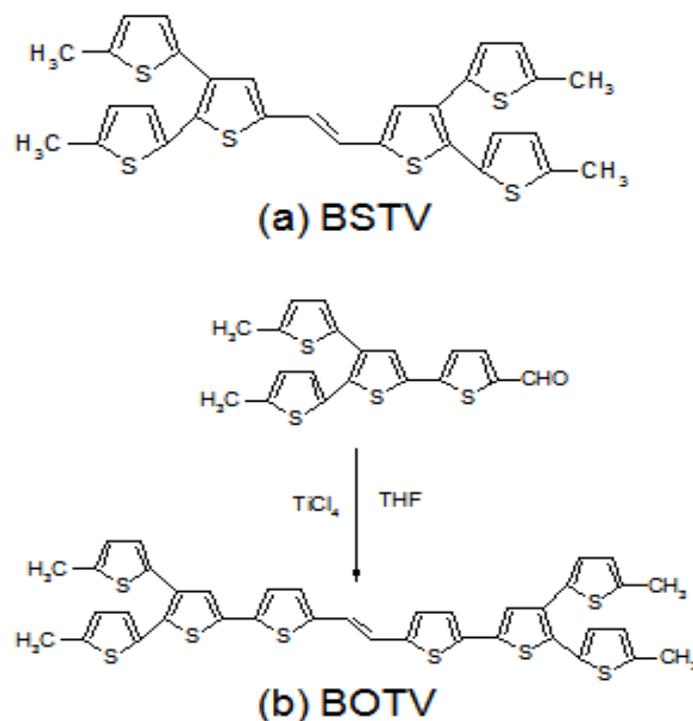


Figure III-8 : Schéma des molécules (a) BSTV, (b) BOTV

Les structures utilisées étaient les suivantes :
Verre/ITO(100nm)/MoO₃(3nm)/CuI(1,5nm)/BSTV(xnm) et/ou BOTV(y nm)/C₆₀(40nm) / Alq₃(z nm)/Ca (w nm)/Al(120nm)

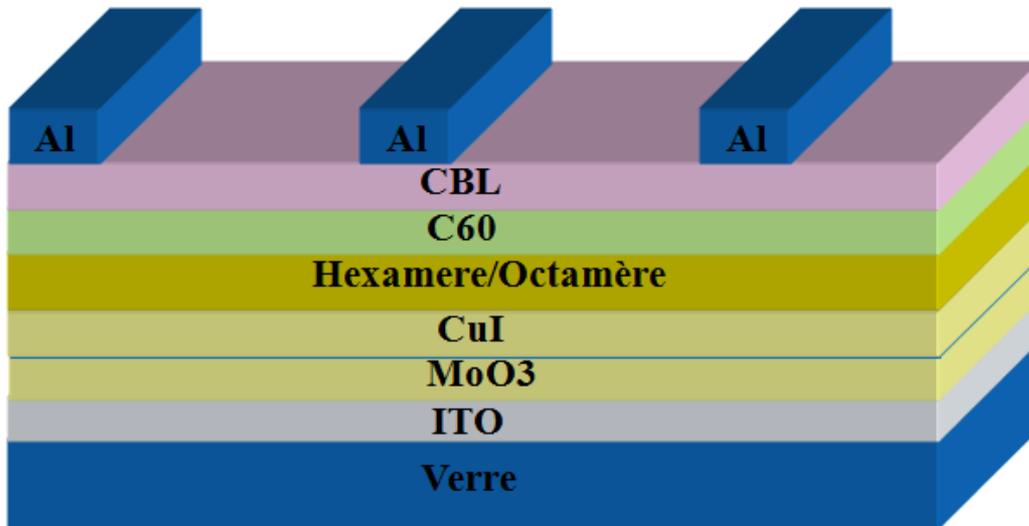


Figure III-9 : Structure des OPVCs déposées avec différentes couches CBL

3.1 Résultats expérimentaux

3.1.1 Cellules classiques avec BOTV comme donneur d'électrons

Avant de tester le BOTV comme donneur d'électrons dans une cellule photovoltaïque, nous avons procédé à l'étude de son absorption sous forme de film mince. Dans la figure III-11, nous pouvons comparer la gamme d'absorption d'un film mince de BOTV à celle d'un film mince de BSTV. On peut voir qu'il y a un décalage vers le rouge du spectre d'absorption et un élargissement du spectre d'absorption dans le cas de BOTV. Les bandes interdites optiques estimées à partir de ces mesures sont 2,01 eV pour BOTV et 2,28 eV pour BSTV.

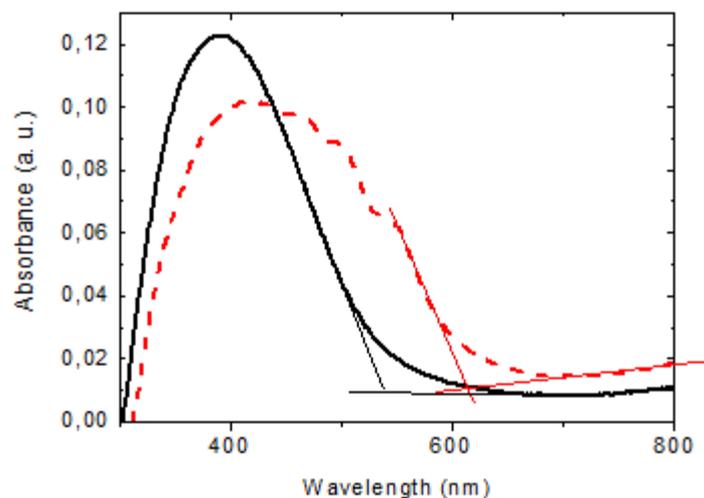


Figure III-11 : Spectre d'absorption des films minces de BSTV (—) et BOTV (----) déposés sur ITO

Par la suite, en utilisant la bicouche tampon cathodique déjà optimisée (voir la première partie de ce chapitre), nous avons déterminé expérimentalement l'épaisseur optimale de BOTV comme donneur d'électrons dans les OPVCs. On peut voir sur la figure III-12 et le tableau III-3 que, comme dans le cas de BSTV, l'épaisseur qui permet d'obtenir un meilleur rendement est de 22 nm. Ainsi, on peut noter que l'effet de Ca est similaire avec BOTV. Comme dans le cas de BSTV, V_{oc} est stable, J_{sc} augmente de manière significative, alors que FF diminue légèrement. Toutefois, les rendements maximums, 1,36 % avec Ca dans la CBL et 0,9 % sans Ca, sont significativement plus petits que ceux obtenus avec BSTV. En fait, si, dans le cas de BOTV, V_{oc} est le même avec ou sans Ca, sa valeur est inférieure de 0,18 V à celle obtenue avec le BSTV. De même FF et J_{sc} sont significativement plus petits. Tout cela se traduit par une diminution de rendement de l'ordre de 0,5 %, quelle que soit la CBL.

Ce résultat est inattendu puisque, comme le montre la figure III-11, l'allongement de la molécule de BSTV à BOTV induit un décalage vers le rouge et un élargissement du spectre d'absorption du donneur d'électrons. Ce résultat décevant sera discuté ci-dessous, suite à quelques caractérisations complémentaires des couches de BOTV.

Néanmoins, le décalage vers le rouge du spectre d'absorption de BOTV, par rapport à celui de BSTV, confirme qu'on peut élargir le domaine d'absorption des OPVCs en utilisant une double couche de donneur d'électrons basée sur BSTV et BOTV.

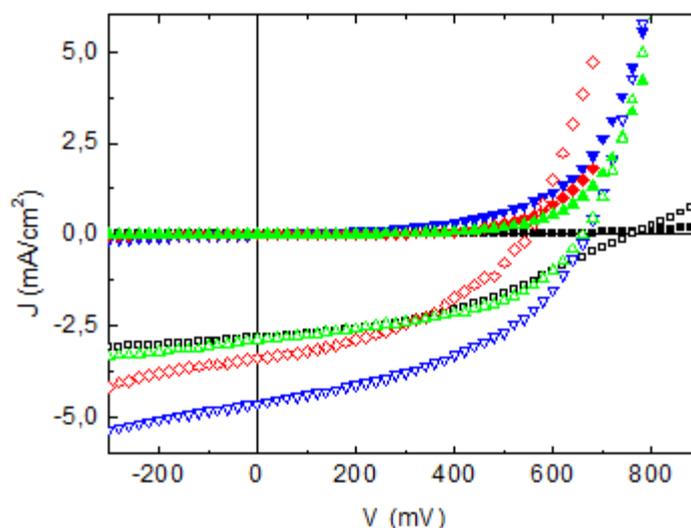


Figure III-12 : Caractéristiques J-V des OPVCs avec différentes épaisseurs de BOTV et couches tampons cathodiques : 26 nm (■), 22 nm (▼), 18 nm (◆) tous avec la CBL Alq₃/Ca et

22 nm sans Ca dans la CBL (▲), dans l'obscurité (symboles pleins) et sous irradiation AM1.5 (symboles ouverts)

Tableau III-3 : Performances photovoltaïques des dispositifs dans les conditions AM1.5 avec différentes épaisseurs de BOTV, avec différentes CBL

Epaisseur d'Alq ₃ (nm)	Epaisseur de Ca (nm)	Epaisseur d'Octamer (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
6	3	18	0,55	3,50	42	0,80	12	350
6	3	22	0,67	4,63	44	1,36	12	430
6	3	26	0,76	2,84	39	0,84	65	550
9	0	22	0,66	2,90	47	0,90	32	400
7,5	1,5	22	0,66	4,37	46	1,34	15	450
4,5	4,5	22	0,64	4,79	43	1,32	12	300

3.1.2 Effet de l'élargissement du domaine d'absorption de la lumière sur les performances des cellules classiques

Afin de vérifier l'influence de l'élargissement du domaine d'absorption du donneur d'électrons, nous avons testé différents rapports d'épaisseurs BSTV/BOTV. L'épaisseur optimale étant de 22 nm pour les deux donneurs d'électrons, nous avons utilisé cette épaisseur comme épaisseur totale de la double couche de donneurs d'électrons alors que les rapports suivants pour le couple BSTV / BOTV: 0/22, 7/15, 11/11, 15/7 et 22/0 ont été testés. En parallèle de l'étude des caractéristiques JV des OPVCs, nous avons vérifié le domaine d'absorption des diverses combinaisons de donneurs. La figure III-13 montre que, comme prévu, le seuil de la longueur d'onde d'absorption des bicouches se situe entre ceux des monocouches et que l'effet de décalage vers le rouge augmente avec la proportion de BOTV.

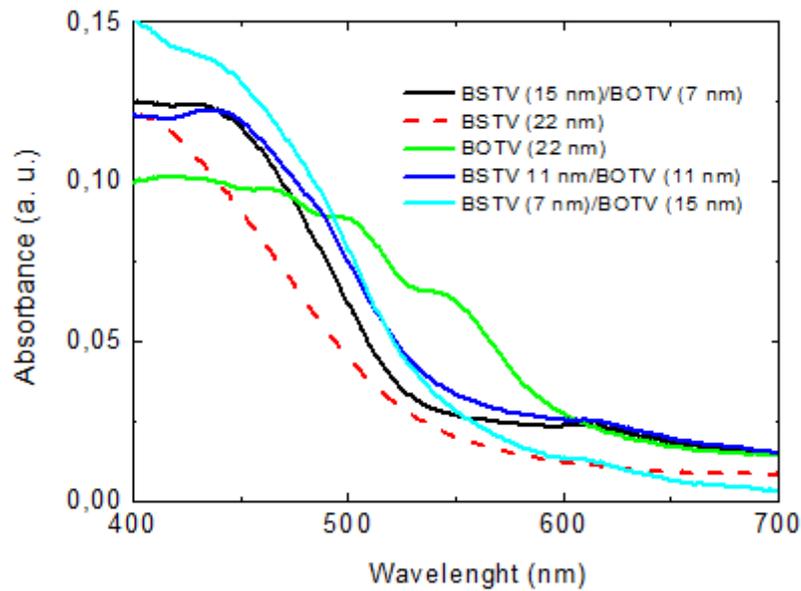


Figure III-13 : Evolution de la longueur d'onde du seuil d'absorption avec le ratio BSTV/BOTV

Cependant, on peut aussi voir dans le tableau III-4 que l'effet de cet élargissement du domaine d'absorption de l'OPVC sur le rendement est assez décevant. En fait, plus l'épaisseur de BSTV augmente, tandis que celle de BOTV diminue, plus on se rapproche des performances du BSTV seul, mais sans jamais les dépasser. En fait, plus il y a de BOTV, plus il y a une diminution de V_{oc} et de J_{sc} . Afin d'essayer de comprendre la raison pour laquelle nous avons été incapables de dépasser le rendement de l'OPVC avec une simple couche de BSTV nous avons procédé à quelques caractérisations complémentaires.

Tableau III-4 : Performances photovoltaïques des dispositifs dans les conditions AM1.5, avec différents ratios BSTV/BOTV

Epaisseur de BSTV/BOTV (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
0/22	0,67	4,63	44	1,36
7/15	0,62	3,52	44	0,96
11/11	0,77	4,36	42	1,42
15/7	0,78	5,18	42	1,70
22/0	0,84	5,66	48	2,28

3.1.3 Caractérisation par voltamétrie cyclique de BSTV et BOTV

Nous avons vu que l'utilisation de BOTV au lieu de BSTV infère à une diminution significative des performances des OPVCs. Afin de comprendre l'origine de cette baisse, nous avons procédé à des caractérisations permettant l'étude des propriétés spécifiques des films de chaque donneur d'électrons, propriétés qui peuvent influencer les performances des OPVC. Nous avons donc mené une étude par voltamétrie cyclique (CV) et une étude de la morphologie des couches minces de donneurs d'électrons.

Les valeurs des LUMO et HOMO déduites des mesures des potentiels d'oxydation-réduction sont données dans le tableau III-5. La différence de potentiel $E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ peut être utilisée pour estimer la bande interdite du matériau. On peut voir dans le tableau III-5 que les valeurs des HOMOs sont, en valeur absolue, 5,65 eV et 5,59 pour BSTV et BOTV respectivement.

Tableau III-5 : Valeurs des HOMOs, LUMOs and et des bandes interdites des donneurs d'électrons

Echantillon	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	E_{red} (V)	LUMO (eV)	E_g (eV)
BSTV	1,25	-5,65	-1,22	-3,18	2,47
BOTV	1,19	-5,59	-0,85	-3,55	2,04

Ainsi, l'information principale déduite, à partir des mesures de voltamétrie cyclique, est qu'il existe une différence de 0,06 eV entre la HOMO du BSTV et celle du BOTV.

Les bandes interdites estimées à partir de ces mesures de CV peuvent être comparées à celles estimées à partir des mesures optiques. Les valeurs légèrement plus élevées des bandes interdites lorsqu'elles sont mesurées par électrochimie, sont dues au fait que les valeurs des bandes interdites déduites des mesures optiques correspondent à l'énergie nécessaire pour former un exciton, tandis que les valeurs déduites des mesures électrochimiques correspondent aux énergies nécessaires pour qu'un électron se déplace du HOMO au LUMO. Ce qui correspond à l'énergie nécessaire à la formation d'un exciton plus l'énergie de l'exciton [17].

Une autre possibilité pour expliquer la diminution des performances des OPVCs est la morphologie des films [18]. En fait, l'épaisseur du film organique étant très faible, tout défaut de sa croissance peut induire une certaine limitation de la performance par une augmentation

du courant de fuite. Nous avons donc procédé à une étude systématique de la morphologie des films minces BSTV et BOTV par MEB et par AFM.

3.1.4 Etude de la morphologie des couches de BSTV et de BOTV par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures III-14 et III-15 montrent que la morphologie des films est très différente. Les couches de BSTV sont homogènes alors que celles de BOTV ne sont pas homogènes, elles présentent de nombreuses irrégularités distribuées de façon aléatoire sur toute la surface du film.



Figure III-14 : Visualisation de la surface d'un film mince de BSTV

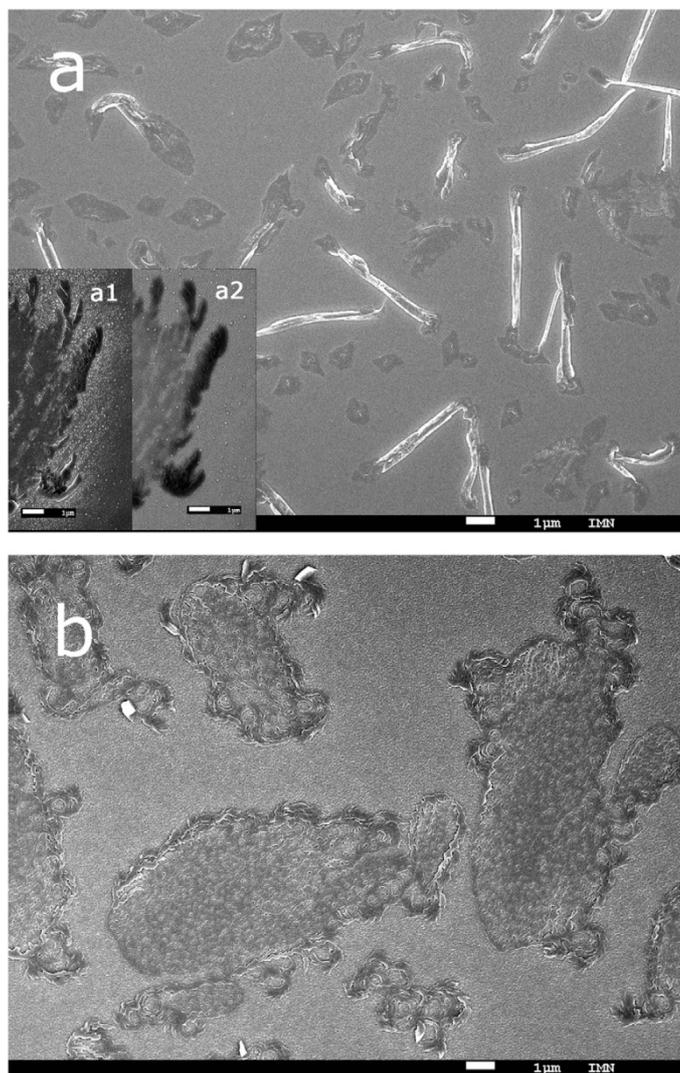


Figure III-15 : Visualisation de la surface d'un film mince de BOTV : (a) cellule classique
(b) cellule inverse

Encadré III-15a : Insert à l'image 5: Image d'un défaut d'homogénéité : (a1) en mode secondaire et (a2) en mode rétrodiffusé

Afin de vérifier si les inhomogénéités sont constituées des mêmes atomes que le reste de la couche nous avons effectué des images MEB pour la même zone dans le mode secondaire et dans le mode de rétrodiffusion. Il est connu que, dans le mode de rétrodiffusion, les images issues par des atomes légers sont plus foncées, tandis que celles issues par d'atomes lourds sont plus brillantes. On peut voir dans l'insert de la figure III-15 que l'image correspondant au mode de rétrodiffusion (figure III-15a2) reproduit celle de la figure III-15a1, sans aucun contraste des couleurs, la zone plus foncée visible dans les deux images étant due à des zones plus épaisses, ce qui signifie que la composition du film est homogène.

3.1.5 Étude des couches de BSTV et de BOTV par microscopie à force atomique (AFM)

Les études par AFM (figure III-16) confirment la morphologie de surface des films organiques observée par MEB. Grâce aux paramètres de rugosité, nous pouvons distinguer la qualité des films, ce qui explique les performances obtenues des OPVCs: tandis que la surface des films de BSTV est plutôt lisse avec une rugosité, RMS = 1,54 nm, celle des films de BOTV est inhomogène avec une rugosité de surface élevée, RMS = 20,2 nm.

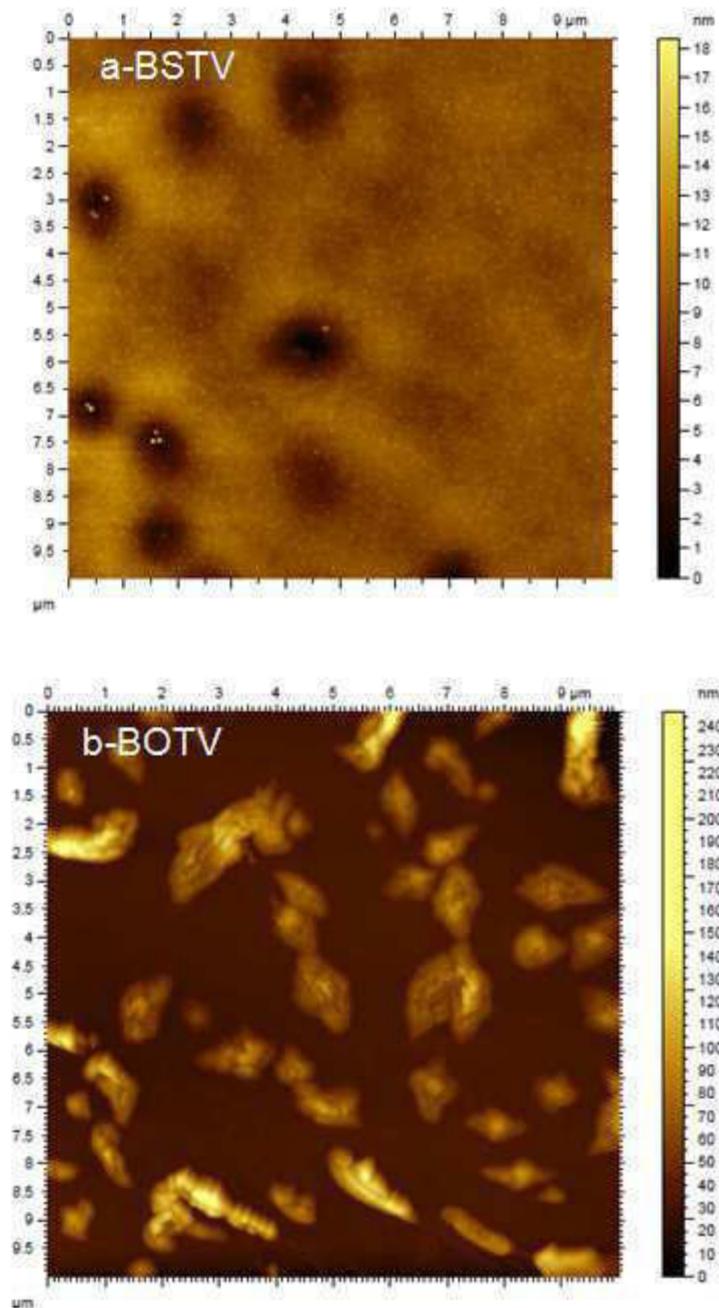


Figure III-16 : Image AFM des films minces de BSTV (a) et de BOTV (b) (10 μm x10 μm)

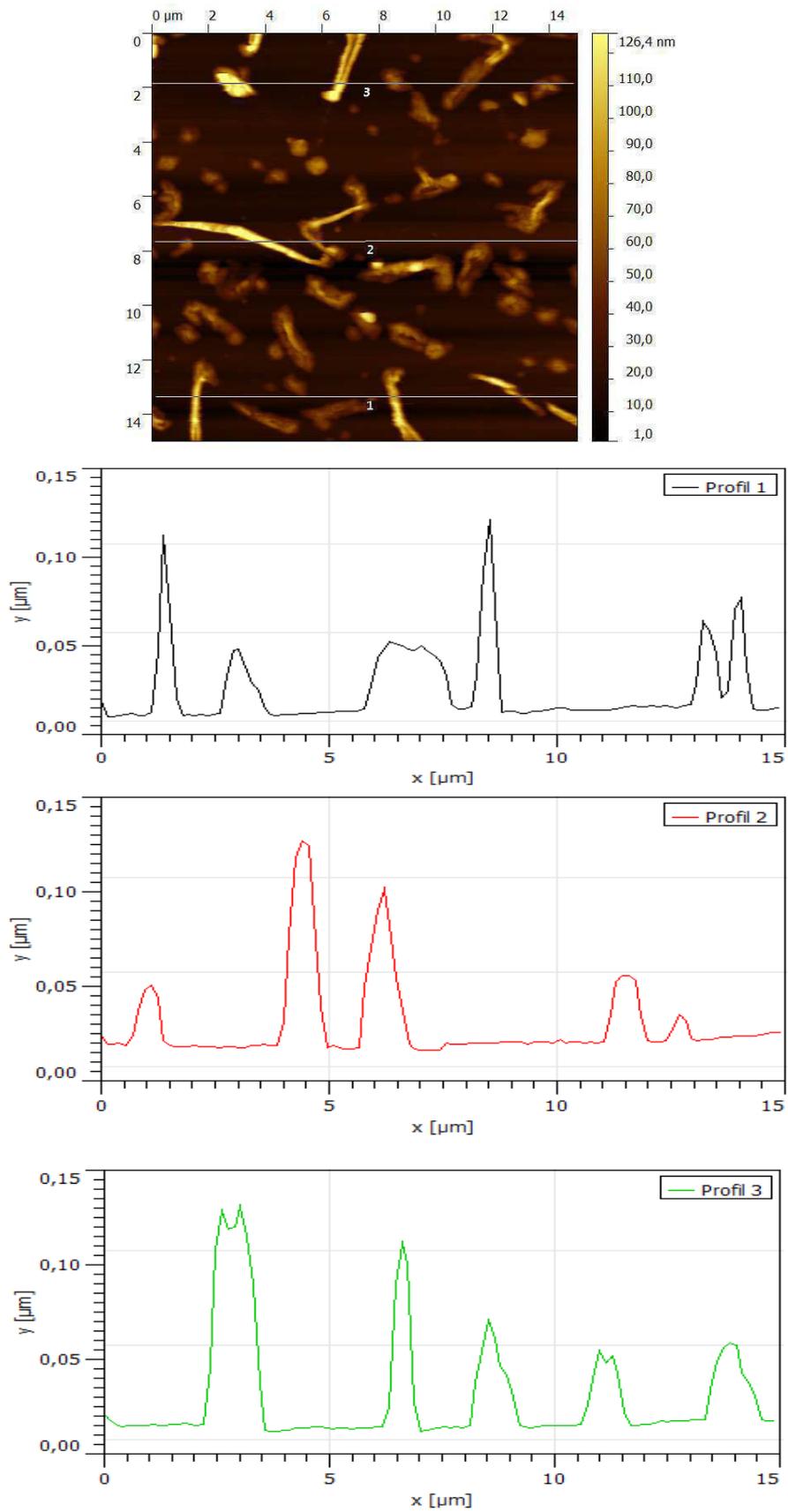


Figure III-17 : Profils extraits de l'image AFM de BOTV (15 μm x 15 μm)

Différents profils extraits des images AFM (figure III-17) permettent d'estimer la taille des hétérogénéités observées dans les films BOTV. On peut remarquer de grandes « lianes » dont la taille dépasse plusieurs dizaines de nanomètres. Afin de vérifier l'influence possible de ces hétérogénéités sur le courant existant dans la diode, nous avons procédé à des mesures de conductance en utilisant le mode Resiscope (de CS Instruments.eu).

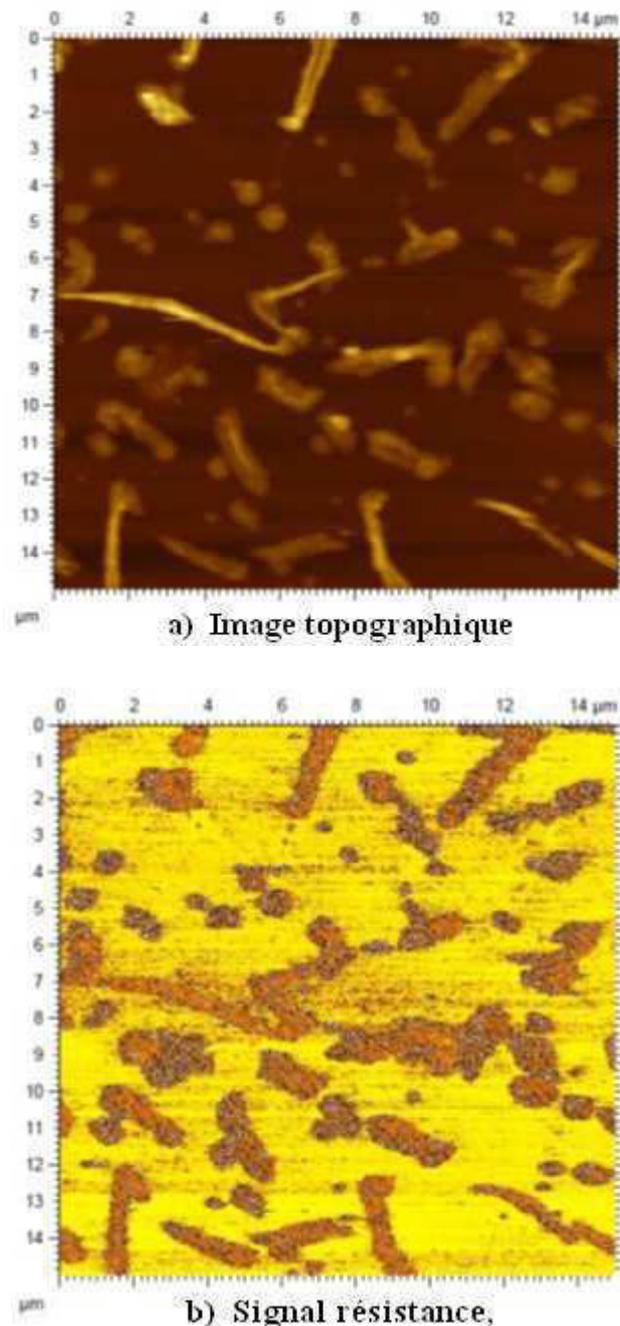


Figure III-18 : Image AFM et image correspondante de la conductance d'un film mince de BOTV (15 μm x 15 μm)

A partir de la cartographie donnée dans la figure III-18, on peut remarquer que les inhomogénéités observées dans l'image topographique de BOTV (figure III-18a) correspondent à des zones de courants de fuite élevés (figure III-18b).

Afin d'essayer de minimiser cette difficulté, nous avons testé la configuration inverse IOPVC.

4. Cellules inverses avec BSTV et BOTV comme donneur d'électrons

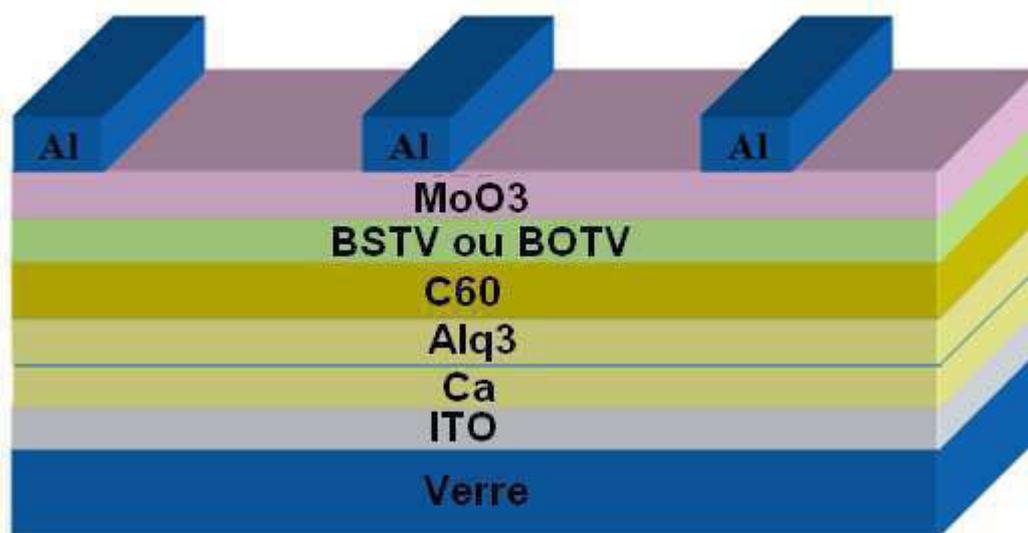


Figure III-19 : Structure des IOPVCs

En utilisant la couche hybride Alq₃ / Ca déjà optimisée et MoO₃ comme ABL, dans les IOPVCs, verre / ITO (100 nm) / Ca (3 nm) / Alq₃ (6 nm) / C₆₀ (40 nm) / BSTV ou BOTV (x nm) / MoO₃ (3 nm) / Al (120 nm), nous avons pu déterminer expérimentalement l'épaisseur optimale de BSTV et BOTV. On peut voir dans le tableau III-6 et sur la figure III-20 que, dans le cas de BSTV, le meilleur rendement est obtenu pour 22 nm avec la tension en circuit ouvert Voc = 0,65 V, courant court circuit Jsc = 5,27 mA/cm², facteur de remplissage FF = 58 % et le rendement η = de 1,99%, tandis que dans le cas de BOTV il est obtenu pour 26 nm avec Voc = 0,57 V, Jsc = 6,88 mA/cm², FF = 54 % et η = de 2,12%.

Il doit être noté que les performances des IOPVCs ne sont pas trop différentes de celles obtenues avec les OPVCs classiques. Plus important encore, on peut voir que, comme prévu, ici le rendement de l'IOPVC avec BOTV est supérieur à celui avec BSTV

Tableau III-6 : Performances photovoltaïques de dispositifs inversés dans des conditions de AM1.5 avec différent épaisseurs des donneurs (BSTV et BOTV)

	Epaisseur (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
BSTV	20	0,61	4,17	57	1,45	10	900
	22	0,65	5,27	58	1,99	10	850
	24	0,65	5,17	53	1,78	18	1200
BOTV	20	0,54	2,96	55	0,88	16	700
	22	0,57	3,25	54	1,00	16	775
	24	0,56	5,31	54	1,60	15	775
	26	0,57	6,88	54	2,12	15	800
	28	0,57	4,81	50	1,48	18	900

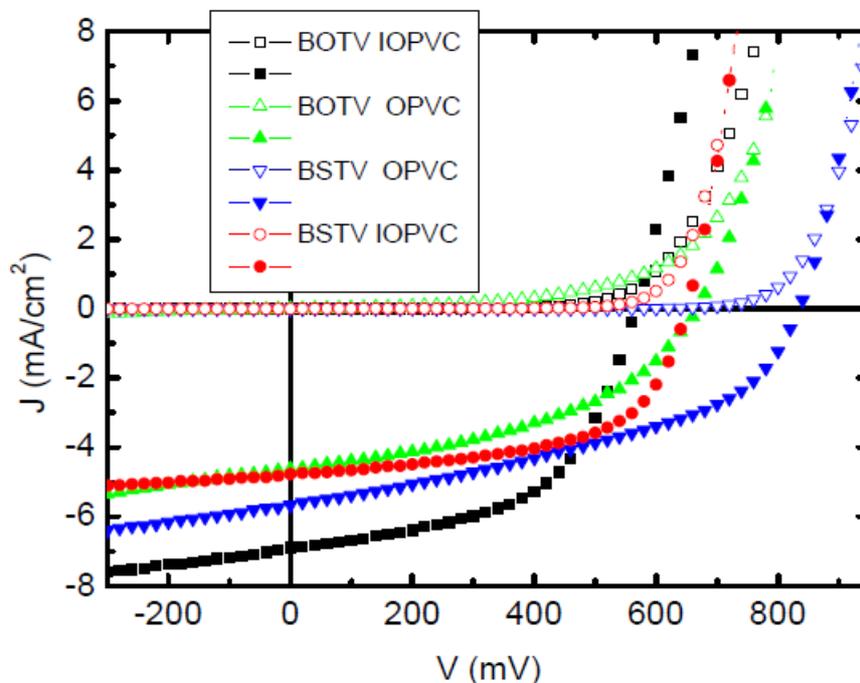


Figure III-20 : Caractéristiques J-V des cellules avec BSTV [(▼-OPVC) (●-IOPVC)] et BOTV [(▲-OPVC) (■-IOPVC)], comme donneurs, dans l'obscurité (symboles pleins) et sous irradiation AM1.5 (symboles ouverts).

La figure III-20 montre que, dans le cas de BOTV le courant d'obscurité de l'IOPVC est beaucoup plus faible que celui mesuré dans le cas de l'OPVC, même s'il reste supérieur à celui mesuré avec le BSTV, quelle que soit la configuration de la cellule. Par conséquent, on peut dire que la configuration de la cellule inversée permet de diminuer le courant de fuite, ce qui justifie le meilleur rendement obtenu avec le BOTV dans cette configuration.

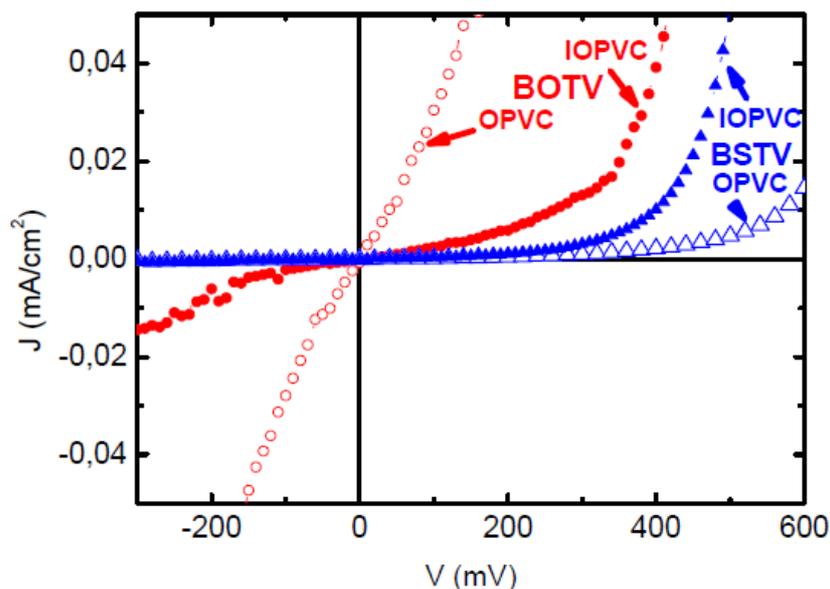


Figure III-21 : Caractéristiques J-V dans l'obscurité des OPVCs (symboles pleins) et IOPVCs (symboles ouverts) avec BOTV (●) et BSTV (▲) comme donneurs

L'étude de l'AFM a montré que les structures allongées visibles dans l'image MEB de la figure III-15a, correspondent à des zones de courants de fuite élevés (figure III-18) et nous pouvons voir sur la figure III-15b, que, même si le film BOTV n'est toujours pas très homogène, ces structures allongées ont disparu, ce qui justifie la diminution du courant de fuite.

Cependant, comme représenté sur la figure III-15b, le film BOTV déposé sur C_{60} est encore relativement inhomogène d'où le maintien d'un certain courant de fuite.

5. Interprétation et discussion des résultats

Dans les cellules classiques utilisant le BSTV comme donneur, le V_{oc} augmente progressivement quand l'épaisseur de BSTV augmente. En fait, l'épaisseur du film organique étant très faible, tout défaut de sa croissance peut induire des limitations V_{oc} . Lorsque l'épaisseur du film organique augmente, il y a une diminution de l'impact de ces effets secondaires sur V_{oc} .

La densité du courant de court-circuit est limitée par absorption de la lumière, la séparation de charge et l'efficacité de collecte. On sait que les matériaux organiques ont des coefficients d'absorption très élevée de sorte que seulement 100 nm d'épaisseur de films sont nécessaires pour absorber la lumière si un contact arrière réfléchissant (tel que l'aluminium) est utilisé. Après l'absorption de photons et la formation d'excitons, ceux-ci doivent parvenir à l'interface donneur d'électrons / accepteur d'électrons pour la dissociation. Cependant, la

longueur de diffusion des excitons dans des matériaux organiques est d'environ 10 à 15 nm, ce qui signifie que la distance entre un site création d'exciton et l'interface ne doit pas être supérieure à cette longueur. En outre, après la séparation des charges, celles-ci doivent être collectées par les électrodes, sachant que la mobilité de charge est très faible dans les matériaux organiques. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer une épaisseur qui permet le meilleur compromis entre l'absorption des photons et la collecte des porteurs de charge à obtenir.

Avec une épaisseur de BSTV augmentant jusqu'à 22 nm, R_s et R_{sh} ne varient pas fortement et J_{sc} augmente lentement avec la croissance de l'épaisseur. Au-delà de 22 nm, R_s et R_{sh} augmentent de façon significative et J_{sc} diminue fortement, ce qui indique que la collecte de charge et l'absorption optique ont été maximisés à une épaisseur de 22 nm de BSTV. De façon surprenante, la valeur de FF augmente en continu avec l'augmentation d'épaisseur BSTV. Une grande valeur de FF peut être attribuée à une faible valeur R_s et (ou) une grande valeur de R_{sh} [19]. Nous pouvons voir dans le tableau III-1 que R_{sh} augmente quatre fois alors que R_s n'est même pas doublée, ce qui peut expliquer cette évolution de FF.

En ce qui concerne le changement important de J_{sc} pour une différence de 2 nm de BSTV (tableau III-1), on peut également voir d'après le tableau III-1 que la modification de l'épaisseur de CuI influe fortement sur les paramètres des cellules. Un J_{sc} nettement plus élevé, avec une plus petite V_{oc} et FF sont observés lorsque l'épaisseur de CuI passe de 1,5 nm à 3 nm. Donc, nous ne pouvons pas exclure que, peut-être, la couche de CuI, pour l'exemple donné dans le tableau III-1, dans le cas de 22 nm BSTV, est légèrement inférieure à 1,5 nm annoncé. Pour cette épaisseur, il existe une petite erreur ($\pm 0,3$ nm) du moniteur de quartz. Une épaisseur plus faible CuI pourrait contribuer, en plus de celle de l'épaisseur de BSTV, à la grande variation de la valeur de J_{sc} dans le tableau III-1.

La variation des différents paramètres de ces cellules est en bon accord avec l'évolution de R_s et R_{sh} . En fait, la valeur de R_s est la plus petite obtenue dans ce travail, ce qui justifie la valeur élevée J_{sc} , tandis que R_{sh} est la plus petite jamais obtenue, ce qui justifie la faible valeur de FF et V_{oc} . Comme nous l'avons déjà montré si CuI améliore la conductivité des films organiques [20], il tend aussi à croître de façon non uniforme [21], ce qui peut induire des chemins de fuite de courant à travers le dispositif, ce qui diminue R_s et R_{sh} . Cette étude confirme que l'épaisseur optimale de la couche CuI est de 1,5 nm quand elle est déposée à 0,005 nm/s.

Nous avons vu que, à l'aide d'une CBL hybride nous améliorons les performances des cellules photovoltaïques, quel que soit le donneur d'électrons (tableaux III-2 et III-3). Ces résultats peuvent être discutés sur la base de la double fonction de Alq₃ et Ca. Alors que Alq₃ se comporte comme une EBL, et Ca réduit la barrière d'injection d'électrons en raison de son faible travail de sorti (2,9 eV).

Au cours du dépôt de l'électrode sur la matière organique, la diffusion de l'aluminium Al peut introduire des niveaux au sein de la bande interdite de l'EBL ce qui peut expliquer pourquoi le transport des électrons n'est pas affaibli malgré l'épaisseur de l'EBL. L'épaisseur optimale est justifiée par le fait que, si elle doit être suffisamment épaisse pour protéger la couche d'accepteur d'électrons de la diffusion des atomes de métal, elle doit également ne pas bloquer tous les porteurs de charge. Par conséquent, l'épaisseur de l'EBL doit être choisie de façon à permettre la collecte des électrons à la cathode et empêcher la contamination de l'accepteur d'électrons par des atomes métalliques.

Le faible travail de sorti Ca améliore l'accord de la structure de bande à l'interface accepteur / cathode [8-10]. Il a été démontré que le Ca abaisse le travail de sorti de l'ITO [9] et d'AZO [10], ce qui permet à ces matériaux d'être utilisés comme cathodes dans OPVCs inversées. En abaissant le travail de sorti de cathode, la collecte d'électrons est améliorée et les trous sont bloqués avant d'atteindre la cathode, ce qui réduit le courant de fuite. L'épaisseur optimale de Ca est de 3 nm, ce qui correspond à des couches continues ou presque continues. Pour des couches plus minces, Ca existe comme des îlots isolés et les courants de fuite peuvent avoir lieu entre eux, ce qui peut expliquer les valeurs plus petites de Voc (figure III-6). Pour des films plus épais, Jsc diminue, ce qui est similaire aux résultats qui ont déjà été obtenus dans le cas des cellules solaires inversées [9]. Cet effet est attribué à une possible oxydation partielle du Ca. Une autre contribution possible est que l'augmentation de l'épaisseur de Ca résulte en une réduction de Jsc, en raison d'une diminution de la réflectivité de la cathode (Tableau III-2) [22].

Par comparaison avec les travaux cités dans la référence [9], nos films minces de Ca sont légèrement plus épais, ce qui peut être expliqué par le fait que nos films de Ca sont déposés sur la partie supérieure des films organiques, ce qui signifie qu'ils sont assez rugueux, tandis que dans le cas de la référence [9], ils sont immédiatement déposés sur l'électrode inférieure ITO.

L'utilisation de BOTV seul comme donneur d'électrons dans les cellules classiques donne des OPVCs avec un rendement inférieur à celui obtenu avec le BSTV. Nous avons vu que l'origine de cet écart est principalement dû à la différence de Voc.

Un tel comportement peut être dû à différentes origines. Tout d'abord, il est maintenant bien admis que la valeur Voc est [23]:

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{e}\right) (LUMO_{AE} - HOMO_{DE}) - a \quad (1)$$

Avec e étant la charge élémentaire et "a" est un facteur empirique, sa valeur dépend de la courbe JV de l'OPVC. En fait, la plupart des OPVCs n'atteignent jamais la valeur maximale théorique du fait à la perte d'énergie attribuée à la recombinaison des porteurs de charges à l'interface [24]. Néanmoins, une différence dans la valeur des HOMOs des donneurs d'électrons peut justifier une valeur différente de Voc lorsque ces donneurs d'électrons sont utilisés avec le même accepteur d'électrons.

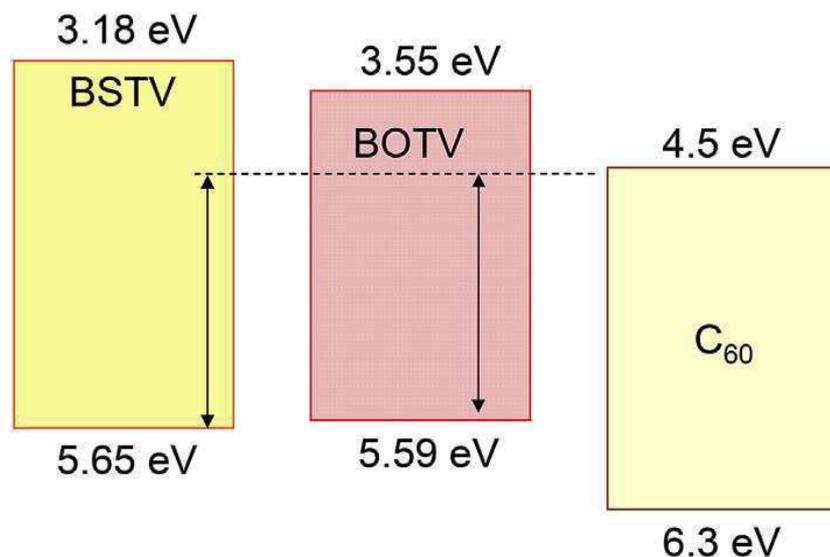


Figure III-22 : Diagramme d'énergie des valeurs des HOMO et LUMO des matériaux organiques donneurs et d'accepteur d'électrons

La structure de bande déduite des mesures de CV est représentée sur la figure III-22, la différence de la valeur HOMO des deux donneurs d'électrons, qui est de 0,06 eV, justifie, mais seulement en partie, la différence entre les valeurs Voc mesurées (0,17 eV).

Une autre source de diminution des performances d'OPVC est la morphologie des films [4]. Les figures III-14 et III-15 montrent que les couches de BSTV sont homogènes, alors que

celle des BOTV ne sont pas homogènes. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par AFM.

Nous avons estimé les valeurs de la résistance shunt (R_{sh}) et de la résistance série (R_s), afin d'évaluer l'effet de la différence de la morphologie du film sur les valeurs de R_s et R_{sh} . Les valeurs obtenues sont indiquées dans les tableaux III-2, III-3 et III-6. Dans le cas de BOTV, on peut voir que, pour les meilleurs OPVCs, si R_s est du même ordre de grandeur quelque soit la structure de la cellule (OPVC ou IOPVC) les valeurs de R_{sh} sont sensiblement différentes, la plus petite valeur de R_{sh} étant obtenue avec la configuration d'OPVC classique, à savoir pour les films qui sont moins homogènes.

Les courants d'obscurité en fonction de la tension appliquée aux OPVCs optimales sont rapportés dans la figure III-21. Le courant de fuite dans le cas de BSTV est négligeable jusqu'à ce que la jonction se rapproche des conditions de passage à l'état conducteur. En revanche, dans le cas de BOTV, le courant de fuite est significatif, ce qui se traduit par une diminution de V_{oc} et FF lorsque l'OPVC est soumis à une illumination. Ceci peut expliquer le meilleur rendement obtenu avec le BSTV. Cette hypothèse est corroborée par la dépendance avec le donneur, de la valeur du facteur empirique "a" dans l'équation (1). Dans le cas de BSTV: $V_{oc} = 0,84$ V et, par conséquent, $a = 0,31$ V. Dans le cas de BOTV, pour la meilleure cellule, $V_{oc} = 0,67$ V et $a = 0,42$ V et la valeur plus élevée mesurée de V_{oc} est $V_{oc} = 0,76$ V et $a = 0,33$ V.

En règle générale, il est bien admis que $a \approx 0,3$ V. Cela signifie que la valeur attendue est obtenue pour BSTV, mais pour BOTV il est plus grand, notamment dans le cas de la meilleure cellule.

On peut noter (tableau III-2) que V_{oc} ne varie pas beaucoup pour BSTV, alors qu'il varie beaucoup dans le cas de BOTV (tableau III-3), ce qui induit la variation de "a". Dans le cas du BOTV, pour les films épais, le courant de fuite est plus petit, alors V_{oc} est plus grand et la valeur de "a" correspond à peu près à la valeur attendue. Cependant, le film est trop épais pour un bon effet photovoltaïque et J_{sc} est faible. Pour le film de BOTV plus mince, "a" augmente, donc si J_{sc} est meilleur, V_{oc} diminue. Tout ceci confirme l'importance de l'homogénéité du film organique sur les performances des OPVCs.

Cet effet négatif est limité dans le cas des IOPVCs. Dans le cas de l'IOPVC, une couche homogène de C_{60} de 40 nm d'épaisseur, est déposée sur la cathode avant le dépôt BOTV. Ce

film organique continue empêche la formation de trajets de fuites, même si le BOTV est moins homogène que le BSTV (figure III-15b), et le courant d'obscurité pour les IOPVCs avec BOTV est encore plus élevé que celui obtenu avec BSTV (figure III-21). Cet effet protecteur de C_{60} dans les IOPVCs et la disparition des structures allongées dans les films de BOTV permettent d'atteindre le résultat attendu, c'est-à-dire, un meilleur rendement obtenu avec le donneur d'électrons avec le plus grand nombre d'unités, soit avec la plus petite bande interdite et la plage d'absorption la plus large.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons testé deux nouveaux donneurs d'électrons dans des cellules photovoltaïques organiques classiques et inverses, ces deux donneurs appartiennent à la même famille d'oligomères: (E)-Bis-1,2-(5,5''-Dimethyl-(2,2':3',2''-terthiophène) vinylène (BSTV) et (E)-Bis-1,2-(5,5''-Dimethyl-(2,2':3',2''':3',2''''-tetrathiophène) vinylène (BOTV).

Dans la première partie, nous avons utilisé le BSTV dans des cellules classiques, l'épaisseur de BSTV optimale est de 22 nm. Pour des films plus épais de BSTV, la résistivité BSTV induit une diminution J_{sc} , tandis que lorsque ce film est plus mince, J_{sc} et V_{oc} diminuent due à des inhomogénéités possibles qui pourraient provoquer une diminution de V_{oc} et une faible absorption lumineuse ce qui induit une limitation J_{sc} . L'étude consacrée à la CBL hybride montre que la structure bicouche optimale correspond à Alq_3 (6 nm) / Ca (3 nm). La courte durée de vie de l'amélioration due à Ca montre qu'il est nécessaire d'utiliser une encapsulation constituée de couches de barrières avec une très faible teneur en oxygène et une très faible perméabilité à l'eau.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé deux donneurs, BSTV et BOTV, dans les cellules classiques. Après l'étude des propriétés optiques de ces nouveaux donneurs d'électrons, nous montrons que l'intégration du couche tampon hybride Alq_3 / Ca au niveau de la cathode (CBL), dans les OPVCs, augmente J_{sc} , ce qui se traduit par une amélioration significative du rendement des OPVCs, quelque soit le donneur d'électrons. Cependant nous ne parvenons pas à améliorer le rendement des OPVC par l'utilisation de la bicouche BSTV / BOTV, quoiqu'ils aient une plage d'absorption différente. En fait, le BSTV seul permet d'obtenir les meilleures performances. Ce qui signifie que l'oligomère avec de bande interdite la plus large, le BSTV, permet d'atteindre le rendement le plus élevé. Ce fait est attribué à la valeur absolue la plus élevée de la HOMO de BSTV mais surtout à la très mauvaise homogénéité des films de BOTV. En fait, nous avons procédé à une étude systématique de la surface des nouveaux

donneurs d'électrons, BSTV et BOTV, par MEB et AFM et nous montrons que l'homogénéité de la surface de la couche de BSTV est meilleure que celle de BOTV. La conséquence est que les courants de fuites présents dans les cellules à base BOTV sont beaucoup plus élevés que dans les cellules utilisant le BSTV, ce qui permet aux cellules utilisant le BSTV de présenter un Voc plus élevé et par conséquent un meilleur rendement.

Dans la troisième partie, nous avons utilisé les deux donneurs BSTV et BOTV en structure inverse avec la couche tampon cathodique hybride Alq₃/Ca. Nous avons obtenu un rendement avec BOTV supérieur à celui de BSTV. Nous pouvons conclure que la configuration de la cellule inversée permet de diminuer le courant de fuite.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous concentrer encore une fois sur l'amélioration de la collecte des électrons, avec la même couche tampon cathodique hybride, Alq₃/Ca, mais avec un nouveau matériau organique, la subphthalocyanine, comme donneur d'électrons.

Références du chapitre III

- [1] A. Mishra and P. Bäuerle, *Angew. Chemie International Edition*, 51, 2020 (2012).
- [2] F. Martinez, G. Neculqueo, J. C. Bernède, L. Cattin, M. Makha. *Technology Letters*, 1, 5 (2014).
- [3] M. Jenart, C. Niebel, J.-Y. Balandier, J. Leroy, A. Mignolet, S. Stas, A. Van Vooren, J. Cornil, Y. H. Geerts. *Tetrahedron*, 68, 349 (2012).
- [4] F. Martinez, Z. El Jouad, G. Neculqueo, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, L. Pacheco, E. Lepleux, P. Predeep, J. Manuvel, P. Thappilly, M. Addou, J.C. Bernède. *Dyes and Pigments*, 132, 185-193 (2016).
- [5] B. P. Rand, J. Li, J. Xue, R. J. Holmes, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. *Advanced Materials*, 17, 2714 (2005).
- [6] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hoermann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brütting. *Journal of Applied Physics*, 111, 054509 (2012).
- [7] Y. Liu, Q. Ren, Z. Su, B. Chu, W. Li, S. Wu, F. Jin, B. Zhao, X. Yan, J. Wang, D. Fan, and F. Zhang. *Organic Electronics*, 13, 2156 (2012).
- [8] D. W. Zhao, S. T. Tan, L. Ke, P. Liu, A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, G. Q. Lo, and D. L. Kwong. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 985 (2010).
- [9] D. Chen, C. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, S. Tang, W. Wei, L. Sun, and Y. Hao. *Organic Electronics*, 15, 3006 (2014).
- [10] Z. Wang, C. Zhang, D. Chen, D. Chen, S. Tang, J. Zhang, L. Sun, T. Heng, and Y. Hao. *International Journal of Photoenergy*, ID209206 (2014).
- [11] Y. Berredjem, N. Karst, L. Cattin, A.L. Toumi, A. Godoy, G. Soto, F. Diaz, M. A. Del Valle, M. Morsli, A. Drici, A. Boulmouk, A. H. Gheid, A. H. Gheid, A. Khelil, J. C. Bernède. *Dyes Pigments*, 78, 148 (2008).
- [12] J. C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, V. Froger, M. Morsli, M. Addou. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110, 107 (2013).

- [13] L. Cattin, J. C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P. P. Zamora, F. R. Diaz, M. A. del Valle. *Physica status solidi A*, 210, 802 (2013).
- [14] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M. R. Wertheimer. *Thin Solid Films*, 511–512, 349 (2006).
- [15] M. O. Reese, S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. R. Kurtz, D. S. Ginley, D. C. Olson, M. T. Lloyd, P. Morvillo, E. A. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. R. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Inganäs, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S. J. Gowrisanker, M. Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D. M. DeLongchamp, R. Rosch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A. J. J. M. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, F. C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1253 (2011).
- [16] D. Chen, C. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, S. Tang, W. Wei, L. Sun, Y. Hao. *Organic Electronics*, 15, 3006 (2014).
- [17] B. A. Gregg. *MRS Bulletin*, 30, January (2005) 20-22.
- [18] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou. *Chemical Physics Letters*, 416 (2005) 42-46.
- [19] H.-W. Lin, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, C.-W. Chen, Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, F. Lin, K.-T. Wong. *Organic Electronics*, 13,1925 (2012).
- [20] P. P. Zamora, F. R. Diaz, M. A. del Valle, L. Cattin, G. Louarn, J. C. Bernède. *Natural Resources*, 4, 123 (2013).
- [21] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephan, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernède. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 51, 568 (2013).
- [22] H.W. Lin, H.W. Kang, Z.Y. Huang, C.W. Chen, Y.H. Chen, L.Y. Lin, F. Lin, K.T. Wong. *Organic Electronics*, 13,1925-1929 (2012).
- [23] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M.Ch. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos. *Applied Physics Letters*, 89, 163501 (2006).
- [24] Cnops K, Rand BP, Cheyns D, Heremans P. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).

Chapitre IV

Amélioration des cellules photovoltaïques organiques inverses à base de subphthalocyanine par utilisation d'une double couche tampon cathodique

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons utiliser un autre donneur d'électrons, la subphthalocyanine, dans des cellules inverses. Et nous allons utiliser la même couche tampon cathodique hybride que celle utilisée dans le chapitre précédent, soit Alq₃/Ca, dans le but de montrer l'efficacité de cette couche avec ce donneur [1].

Si Ca est très souvent utilisé dans le cas d'hétérojonction volumique (BHJ) [2-6], il n'est pas de même pour la structure hétérojonction plane (PHJ) [7]. Ici, nous montrons que si Ca est une couche tampon cathodique efficace dans cette structure, les meilleures performances sont obtenues avec la couche tampon cathodique hybride, Ca / Alq₃ [8].

La cellule déposée est : ITO / CBL / C₆₀ (40 nm) / CuPc (35 nm) (ou SubPc 14-23 nm) / MoO₃ (6 nm) / Al (120 nm).

Avec CBL soit Ca / Alq₃ soit Ca ou Alq₃ seul.

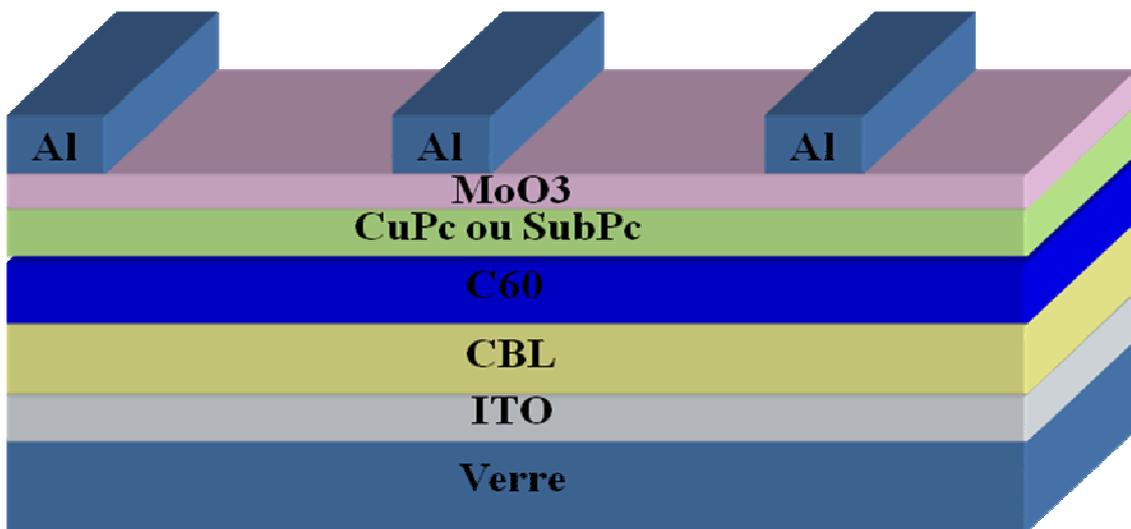


Figure IV-1 : Structure des IOPVCs déposées

A titre de comparaison, des IOPVCs avec CsI, Cs₂CO₃, ZnO, TiO₂ et sans CBL ont été déposées durant les mêmes cycles de dépôts. Des dépositions successives (3-4) ont été faites pour chaque configuration, ce qui correspond à 9 à 12 IOPVCs, afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

Le CsI a été sublimé selon les conditions décrites précédemment [9]. Les procédés utilisés pour la réalisation des couches minces de TiO₂ et de ZnO ont déjà été décrits dans les

manuscrits antérieurs [10-11]. Les conditions expérimentales de dépôt par Spin Coating ont été choisies afin de déposer environ 30 nm de TiO₂ et de ZnO.

La couche hybride Ca/Alq₃ est déjà optimisée dans le chapitre précédent, Nous utilisons cette couche dans des cellules inverses utilisant le CuPc comme donneur d'électrons, ensuite nous l'introduisons dans les IOPVCs avec SubPc comme donneur d'électrons, enfin, nous comparons les résultats obtenus avec ceux obtenus avec des couches tampons cathodiques plus classiques.

2. Les subphthalocyanines

Parmi les chromophores de phtalocyanine, on trouve les SubPhtalocyanines. Ils font l'objet d'un effort de recherche en expansion rapide. Leur découverte fortuite a été faite en 1972 par Meller et Ossko [12] quand ils ont essayé d'obtenir la phtalocyanine de bore. La réaction de cyclisation du phthalonitrile, en présence de trichlorure de bore dans du chloronaphtalène à 200 °C, a donné la formation d'un produit violet dont l'analyse montre la formation du chloro subphthalocyanine (figure IV-2).

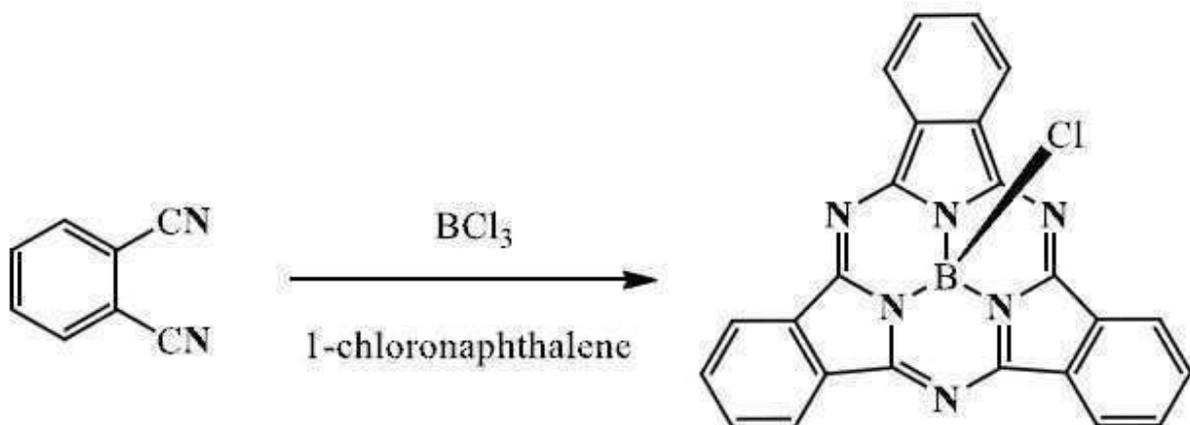


Figure IV-2 : La première synthèse de SubPc-Cl

La boro subphthalocyanine (C₂₄H₁₂BClN₆) [13] a reçu un intérêt considérable au cours des dernières années en raison de sa structure en forme de cône, qui non seulement lui confère des propriétés physiques intéressantes, mais peut aussi empêcher les effets d'agrégation en solution et à l'état solide [14-15]. Ces caractéristiques associées à sa synthèse pratique ont fait de la Sub-Pcs un bloc de construction attrayant pour l'électronique organique, [16] photonique [17-19] et le photovoltaïque [20-21].

Tandis que les molécules de SubPc ont été initialement utilisées comme matériaux donneurs dans des cellules solaires déposées sous vide, avec C₆₀ [20-23] ou C₇₀ [24-25], leurs propriétés acceptrices d'électrons ont également été étudiées récemment [26-28] et une bonne mobilité d'électrons de $8 * 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été rapportée [29].

3. Résultats expérimentaux

3.1. Cellules inverses avec CuPc comme donneur d'électrons

La figure IV-3 présente la caractéristique JV des IOPVCs avec CuPc comme donneur d'électrons avec différentes CBLs : ITO/Ca, ITO/Alq₃, ITO/Ca /Alq₃ et ITO/MoO₃ (OPVC classique).

Le tableau IV-1 présente les données des performances des IOPVCs en utilisant CuPc comme donneur d'électrons avec différentes configurations des couches CBLs

Tableau IV-1 : Les performances des IOPVCs en utilisant CuPc comme donneur d'électrons avec différentes configurations des couches CBL

CBL		Paramètres des IOPVCs					
Ca (nm)	Alq ₃ (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs	Rsh
0	9	0,45	4,33	38	0,73	45	360
5	0	0,43	4,32	54	1,01	8	1010
3	0	0,43	4,52	53	1,02	7	910
3	6	0,46	5,70	51	1,33	9	600
3	9	0,43	4,07	45	0,78	30	770
Sans CBL		0,33	3,20	40	0,41	59	325
Cellule classique		0,47	5,24	54	1,32	5	890

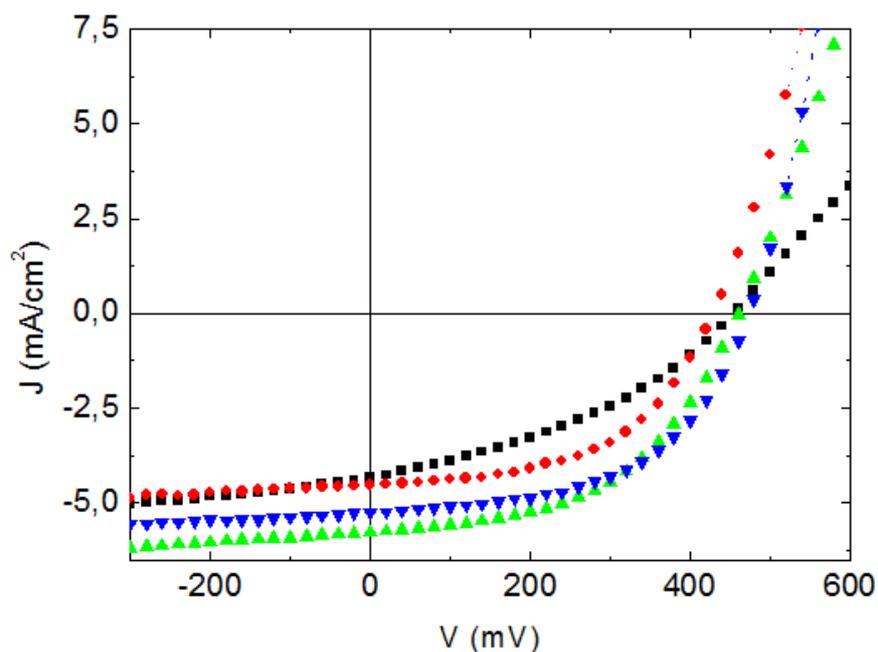


Figure IV-3 : Caractéristique J-V des IOPVCs avec CuPc comme donneur d'électrons avec différente CBL: ITO/Ca (5 nm) (■), ITO/Alq₃ (9 nm) (●), ITO/Ca (3 nm)/Alq₃ (6 nm) (▲) et ITO/MoO₃ (▼) (OPVC classique).

D'après le tableau IV-1 la cellule donnant le rendement plus élevé, correspond à l'IOPVC avec 3 nm Ca et 6 nm Alq₃ comme couche tampon cathodique hybride. Elle a donnée les résultats suivants : tension en circuit ouvert $V_{oc} = 0,46$ V, densité de courant court-circuit $J_{sc} = 5,70$ mA / cm², facteur de forme $FF = 51\%$ et rendement = 1,33%. Il faut noter que les performances de cette IOPVC sont similaires à celles obtenues avec l'OPVC classique (figure IV-3).

On peut voir dans le tableau IV-1 et la figure IV-3 que le FF des IOPVCs avec Ca (> 50%) est beaucoup plus élevé que celui avec Alq₃ seul comme couche tampon cathodique (38%). Ceci indique que la résistance à l'interface ITO / C₆₀ est largement réduite, ce qui est en bon accord avec la valeur de la résistance série R_s : 7 Ω - 9 Ω avec Ca et 45 Ω sans Ca.

La résistance de shunt, R_{sh} , avec Ca est beaucoup plus élevée (900 Ω-1000Ω) que celle sans Ca (360Ω), ceci est principalement attribué à la présence de recombinaisons de charges de surface à l'interface ITO / organique [30]. Lorsque la couche Alq₃ est trop épaisse, 9 nm, même avec Ca, il y a une augmentation de R_s et donc une diminution de FF. En fait, cette épaisseur correspond à l'épaisseur habituellement utilisée dans la configuration classique. Il est admis que si cette épaisseur, supérieure à celle admise pour que les électrons puissent la traverser par effet tunnel, ne pénalise pas la densité de courant cela est du à la diffusion

d'atomes de métal dans Alq₃ lors du dépôt de la cathode [31]. Dans le cas des IOPVCs, une telle diffusion de métal est exclue et donc l'épaisseur Alq₃ doit être plus petite. Et comme nous avons vu dans le chapitre précédent, l'insertion de la couche Ca facilite la collecte des électrons et le blocage des trous, conduisant à une meilleure sélectivité de charge et un courant de fuite réduit. Par conséquent, dans le cas des IOPVCs, la couche d'Alq₃ ne protège pas la couche d'accepteur d'électrons de la diffusion du métal au cours du dépôt, mais elle est efficace en tant qu'une couche de blocage d'excitons.

3.2. Cellules inverses avec SubPc comme donneur d'électrons

Après l'optimisation de la couche tampon cathodique hybride soit Ca (3 nm) / Alq₃ (6 nm), la bicouche a été introduite dans les IOPVCs en utilisant SubPc comme donneur et nous allons étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de SubPc sur les performances des IOPVCs. Enfin, différentes CBL ont été testées pour comparaison.

Pour commencer notre étude, nous avons utilisé comme épaisseur de SubPc, l'épaisseur optimale déterminée dans le cas des OPVCs classiques, c.-à-d. 20 nm [32]. Malheureusement, les résultats obtenus sont assez décevants, non reproductibles, avec des variations importantes dans les performances des cellules déposées au cours du même cycle. Comme on peut le voir sur la figure IV-4, ces mauvais résultats peuvent être attribués aux courants de fuites importants. En effet, comme le montre l'encadré de la figure IV-4, la densité de courant sous l'obscurité dépend de la diode et de plus elle est loin d'être négligeable. Sous illumination, nous pouvons voir que Voc a tendance à diminuer avec l'augmentation de la densité de courant de fuite. Pour surmonter cette difficulté, nous avons utilisé des couches plus épaisses de SubPc, mais, comme le montre la figure IV-3, où son épaisseur est de 23 nm, nous n'avons pas obtenu une amélioration significative.

Par exemple, sur le même substrat d'ITO (figure IV-3), la diode 1 a produit $J_{sc} = 4,12 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $V_{oc} = 0,65 \text{ V}$, $FF = 0,54$ et $\eta = 1,43 \%$, tandis que la diode 2 a produit $J_{sc} = 4,0 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $V_{oc} = 0,54 \text{ V}$, $FF = 0,33$ et $\eta = 0,71 \%$.

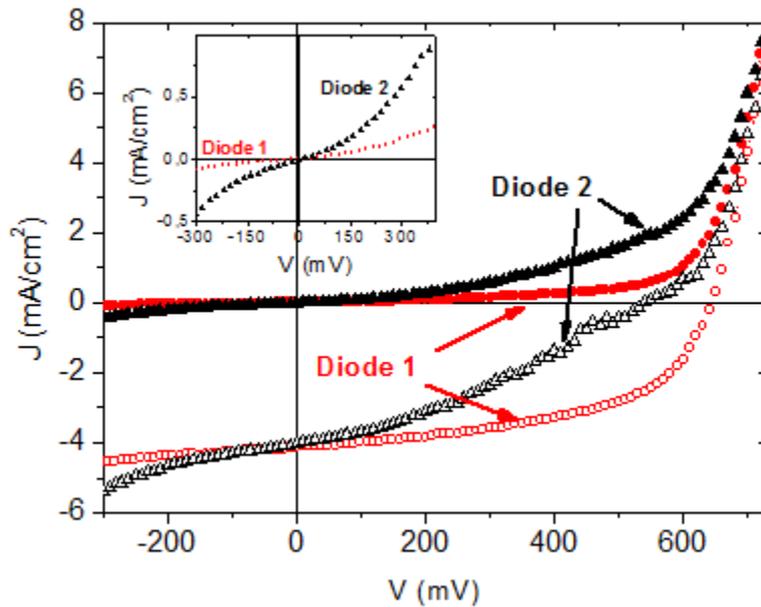


Figure IV-4 : Caractéristiques JV des IOPVCs avec SubPc utilisé comme donneur, les diodes 1 et 2 sont déposées dans la même série sur le même substrat

3.3. Etude de la morphologie de la structure ITO/Ca/Alq₃/C₆₀/SubPc par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique

Afin de trouver l'origine du problème, nous avons effectué des caractérisations supplémentaires des structures. Une surface typique des structures ITO / Ca / Alq₃ / C₆₀ / SubPc est visualisée sur la figure IV-5. On peut voir que la couche de SubPc n'est pas homogène, avec des zones poreuses (Figure IV-5a) réparties dans une matrice granulaire. L'image obtenue, dans le mode de rétrodiffusion, des électrons de la même zone de surface confirme que ces régions poreuses correspondent à des micro-trous ou au moins à une couche organique la plus mince (Figure IV-5b). En fait, dans le mode de rétrodiffusion des électrons, les images émises à partir des atomes légers sont plus sombres, alors que celles émises par des atomes plus lourds sont plus brillantes. Dans la figure IV-5b, les zones poreuses sont brillantes, ce qui signifie que la contribution de la couche inférieure ITO est beaucoup plus importante que dans la matrice de la couche. Donc, les micro-trous avec une taille de l'ordre de 100 nm peuvent être observées sur la surface des structures ITO / Ca / Alq₃ / C₆₀ / SubPc. Ces micro-trous vont induire des courants directement de l'anode au fullerène et la cathode, ce qui empêche l'effet photovoltaïque et implique un Voc de faible valeur. Par conséquent, ces inhomogénéités expliquent le caractère aléatoire des résultats, les courants de fuites provenant des régions poreuses.

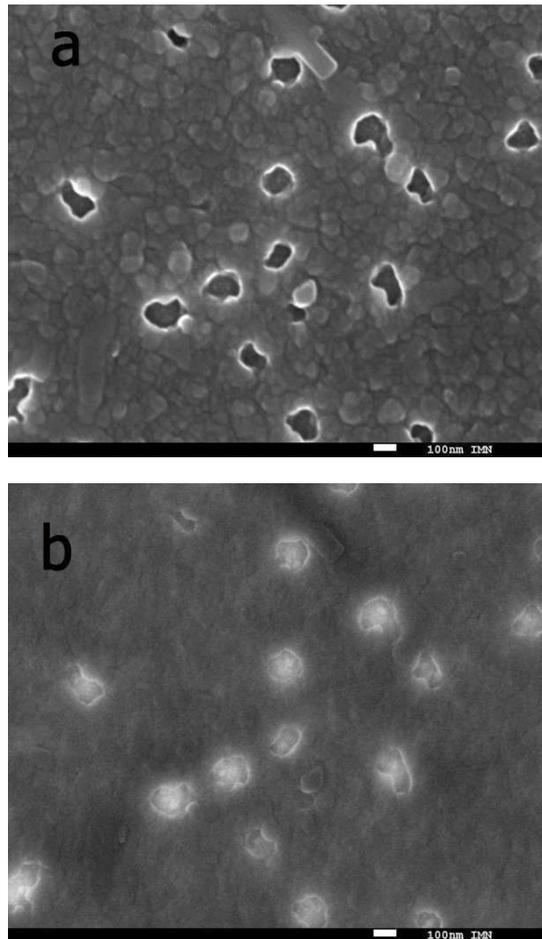


Figure IV-5 : Visualisation de la surface de la structure ITO/Ca/Alq₃/C₆₀/SubPc, la vitesse de dépôt de SubPc est 0,06 nm/s

Les images par AFM de la figure IV-6a confirment cette hypothèse. On peut voir que le film est assez inhomogène avec une distribution hétérogène de tas et de vallées, la rugosité quadratique moyenne (RMS) étant de 16 nm.

Jusqu'à présent, les films de SubPc ont été déposés à une vitesse de dépôt de 0,06 nm/s, Par conséquent, afin d'éviter la présence de domaines poreux dans les couches SubPc, nous sondons différentes vitesses de dépôt de SubPc: 0,1 nm/s et 0,02 nm/s. Malheureusement, aucune amélioration n'a été obtenue avec une vitesse de dépôt élevée (figure IV-7b). Au contraire, une amélioration très significative a été mise en évidence lorsqu'une vitesse de dépôt lente a été sélectionnée. Comme on le voit sur la figure IV-6a, lorsque la couche de SubPc a été déposée avec une vitesse de dépôt de 0,02 nm / s, les films SubPcs sont plus homogènes que ceux qui sont déposés à une vitesse de dépôt élevée (figure IV-7b, la vitesse

de dépôt de 0,1 nm / s). Lorsque cette vitesse de dépôt lente de SubPc de 0,02 nm / s a été utilisée, des IOPVCs reproductibles et très performantes ont été obtenues.

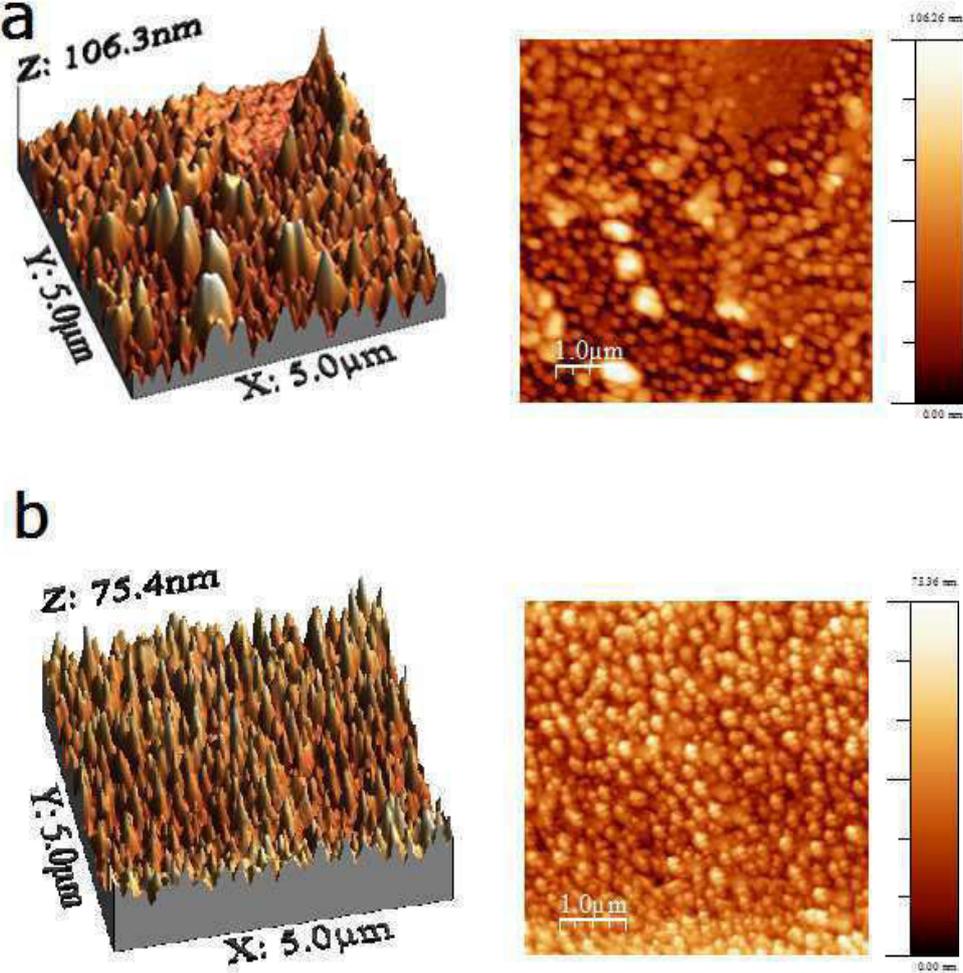


Figure IV-6 : Images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de la structure ITO/Ca/Alq₃/C₆₀/SubPc la vitesse de dépôt de SubPc est de : (a) 0,06 nm/s, (b) 0,02 nm/s

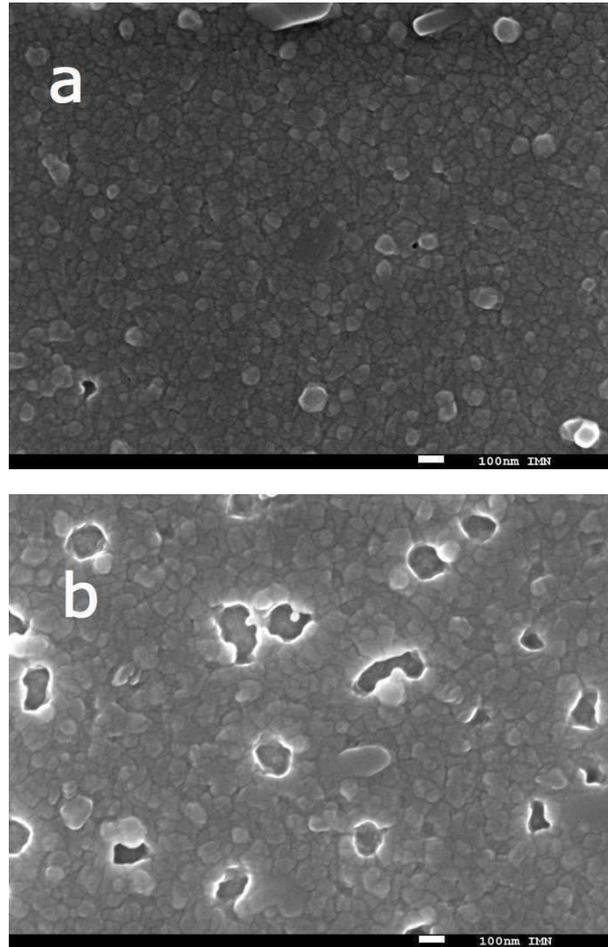


Figure IV-7 : Visualisation de surface de la structure ITO/Ca/Alq₃/C₆₀/SubPc la vitesse de dépôt de SubPc est : (a) 0,02 nm/s et (b) 0,1 nm/s

Par conséquent, en utilisant cette vitesse de dépôt lente, nous avons pu étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de SubPc. Le tableau IV-2 montre que l'épaisseur optimale est de 16 nm. La cellule donnant le rendement le plus élevé a donné les résultats suivant : $J_{sc} = 8,24 \text{ mA / cm}^2$, $V_{oc} = 0,85 \text{ V}$, $FF = 0,55$ et $\eta = 3,85\%$, alors que les valeurs moyennes sont rapportées dans le tableau IV-2. Au-delà de 16 nm, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de SubPc induit une baisse FF par rapport à celui du dispositif optimal à cause d'une augmentation de la résistance série R_s .

Tableau IV-2 : Les performances des IOPVCs en utilisant SubPc comme donneur d'électrons avec différentes configurations des couches CBL

Epaisseur de SubPc	Paramètres des IOPVCs					
	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ohm)	Rsh (Ohm)
14	0,78	7,88	48	2,95	10	385
16	0,83	8,04	55	3,67	12	600
16*	0,82	7,54	50	3,09	15	565
18	0,81	7,04	51	2,91	17	600
20	0,80	6,53	49	2,56	20	670
Cellule classique**	1,03	8,31	54,5	4,66		

* L'épaisseur d'Alq₃ est 8nm.

** Cellule classique: ITO/MoO₃ /CuI/SubPc/C60/Alq₃/Al [32]

Les performances des IOPVCs sont du même ordre de grandeur que celles des OPVCs classiques [32], la petite diminution du rendement étant due à la plus petite valeur de Voc. Cette plus petite valeur de Voc est probablement due au fait que, même à une vitesse de dépôt 0,02 nm/s, l'homogénéité des films de SubPc n'est pas aussi bonne que celle obtenue dans le cas des OPVCs classiques. Une tentative pour empêcher le courant de fuite a été faite en procédant à une augmentation de l'épaisseur d'Alq₃. Cette augmentation, de 6 nm à 9 nm, ne provoque aucune amélioration sur les performances de la cellule, au contraire, ce qui confirme qu'au-delà de 6 nm, la couche Alq₃ devient trop épaisse et trop résistive.

Comme nous l'avons vu, la visualisation de la surface des couches de SubPc (figure IV-7a) montre qu'elles sont homogènes, ce qui justifie les performances des IOPVCs et leur reproductibilité. Cette homogénéité est confirmée par l'étude l'AFM comme on peut le voir sur la figure IV-6b. La rugosité de surface RMS est de 11 nm, tandis que les caractéristiques à la surface du film SubPc apparaissent avec une répartition assez homogène.

3.4. Performances des cellules inverses en utilisant SubPc comme donneur avec différentes couches tampons cathodiques

Nous avons testé d'autres couches tampons cathodique. Les résultats sont présentés dans la figure IV-8 et le tableau IV-3. Nous pouvons voir que, si toutes les couches tampons cathodiques permettent d'améliorer les performances des IOPVCs, le meilleur rendement est obtenu avec la couche hybride Ca / Alq₃.

Sans couche tampon cathodique la forme de la courbe est en forme de S, ce qui témoigne de la faible concordance entre le travail de sorti de l'ITO et le LUMO de C₆₀.

Les dispositifs ayant une couche tampon cathodique, par rapport à ceux avec Ca / Alq₃, présentent une Rsh inférieure et une Rs plus élevée, ce qui induit des valeurs inférieures de Voc et FF, respectivement.

Tableau IV-3 : Performances des IOPVCs utilisant SubPc comme donneur d'électrons avec différentes configurations des couches CBL

CBL (nm)	SubPc (nm)	Paramètres des IOPVCs					
		Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η(%)	Rs (Ohm)	Rsh (Ohm)
CsI (2nm)	16	0,82	8,21	42,5	2,85	30	400
CsI (1nm)	16	0,76	7,72	43	2,54	15	415
TiO ₂	16	0,78	6,28	44	2,15	45	450
ZnO	16	0,71	7,58	46	2,48	16	560
Sans CBL	16	0,74	6,05	44	1,97	36	300
Ca/Alq ₃	16	0,83	8,04	55	3,67	12	600

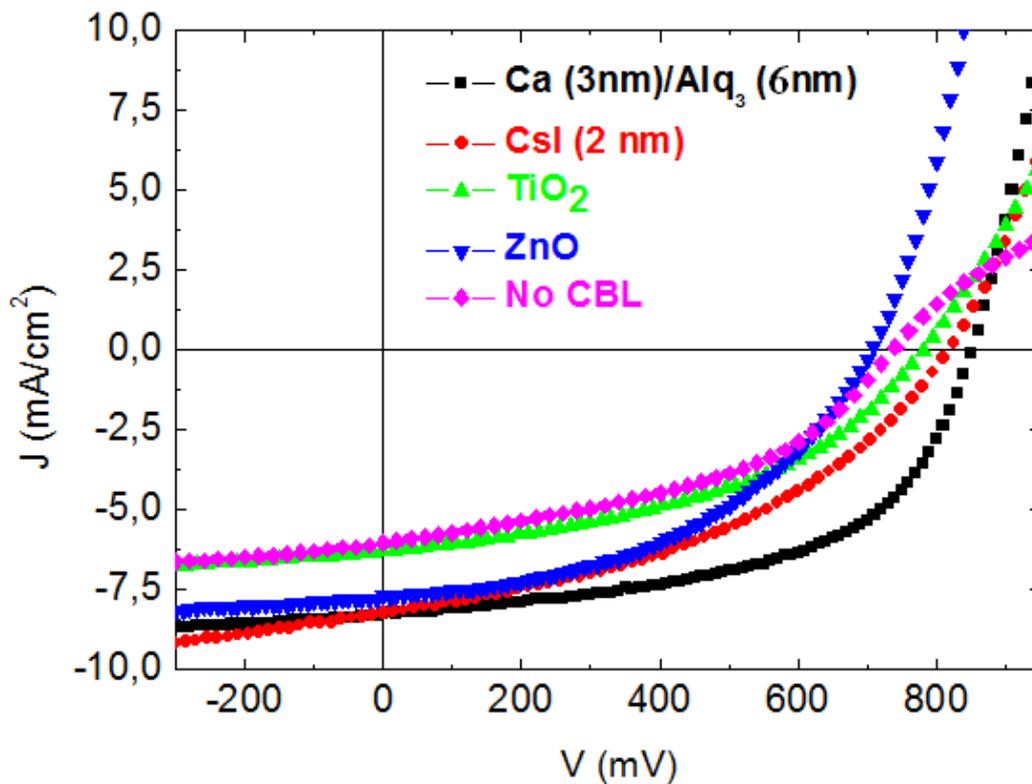


Figure IV-8 : Caractéristique JV des IOPVCs avec SubPc comme donneur d'électrons avec différent CBL: ITO/Ca/Alq₃ (■), ITO/CsI (●), ITO/TiO₂ (▲), ITO/ZnO (▼) et ITO (◆)

3.5. Interprétation et discussion des résultats

Tout d'abord, considérons l'effet de la double CBL Ca / Alq₃. Afin de minimiser les pertes de Voc, les contacts au niveau des interfaces électrodes / matériaux organiques doivent avoir un alignement énergétique favorable entre les semi-conducteurs organiques et les électrodes. Dans le cas des matériaux pour l'extraction d'électron ils doivent posséder un faible travail de sortie. Comme l'affinité électronique de C₆₀ est de 4,4 à 4,5 eV [33], cela indique que le travail de sorti du matériau d'extraction d'électrons devrait être égal ou inférieur à 4,4 eV. Et comme nous avons vu dans le chapitre précédant le Ca permet un bon contact avec C₆₀.

Il a déjà été montré, dans le cas où LiF / Alq₃ est utilisé comme CBL, que la couche d'Alq₃ augmente la différence de travail de sorti entre la cathode et l'anode, en raison de l'amélioration de contact ohmique avec une plus petite résistance de contact, ce qui participe à la bonne valeur de Voc [34]. De plus Alq₃ bloque les excitons. Cela signifie que cette couche doit être assez épaisse pour séparer la cathode de la couche C₆₀, mais pas trop épaisse pour empêcher toute augmentation de la résistance série.

Afin d'élucider l'influence de la vitesse de dépôt de SubPc sur les propriétés des IOPVCs, des études par AFM et MEB ont été réalisées. Elles ont montré que la vitesse de dépôt de SubPc est un paramètre décisif. La corrélation entre les études MEB et AFM est très bonne, lorsque la vitesse de dépôt de SubPc augmente, l'homogénéité de la couche SubPc diminue. La morphologie des films dans OPVCs joue un rôle crucial dans les performances de dispositifs [35], donc l'évaluation, par MEB et AFM des propriétés morphologiques du SubPc déposé avec différentes vitesses de dépôt, est importante. La figure IV-6 présente les topographies de films SubPc déposés avec des vitesses différentes sur des structures ITO / Ca / Alq₃ / C₆₀.

Les valeurs moyennes quadratiques de rugosité (RMS) des couches minces de SubPc déposées à 0,02 nm/s (figure IV-6a) et à 0,06 nm/s (figure IV-6b) sont 11 nm et 16 nm, respectivement, ce qui suggère que la vitesse de dépôt de SubPc sur le fullerène a une influence significative sur la croissance du film. En outre, la présence de zones poreuses avec micro-trous visualisées par l'étude MEB est confirmée par l'hétérogénéité des couches mises en évidence par les images AFM des films de SubPc déposées à 0,06 nm / s.

Ces différences morphologiques sont probablement causées par les interactions entre le fullerène en dessous et le SubPc au cours du processus de dépôt.

Nous avons cherché à comprendre son origine. Les mécanismes de croissance des films organiques minces sur des substrats sont compliqués en raison des problèmes spécifiques liées à chaque type de molécules organiques : par exemple, les effets de l'énergie de surface du substrat, des interactions non covalentes à l'interface molécule-substrat, et les forces intermoléculaires entre les molécules Les généralités sur la croissance des couches minces ont été décrites précédemment [36,37]. Principalement elle dépend des paramètres du matériau du substrat, du dépôt et de la sursaturation de la vapeur, trois modes différents de la croissance de film ont été observés (figure IV-9 [38]). La couche peut croître couche par couche (LG), îlot par îlot (IG) ou d'abord LG puis IG.

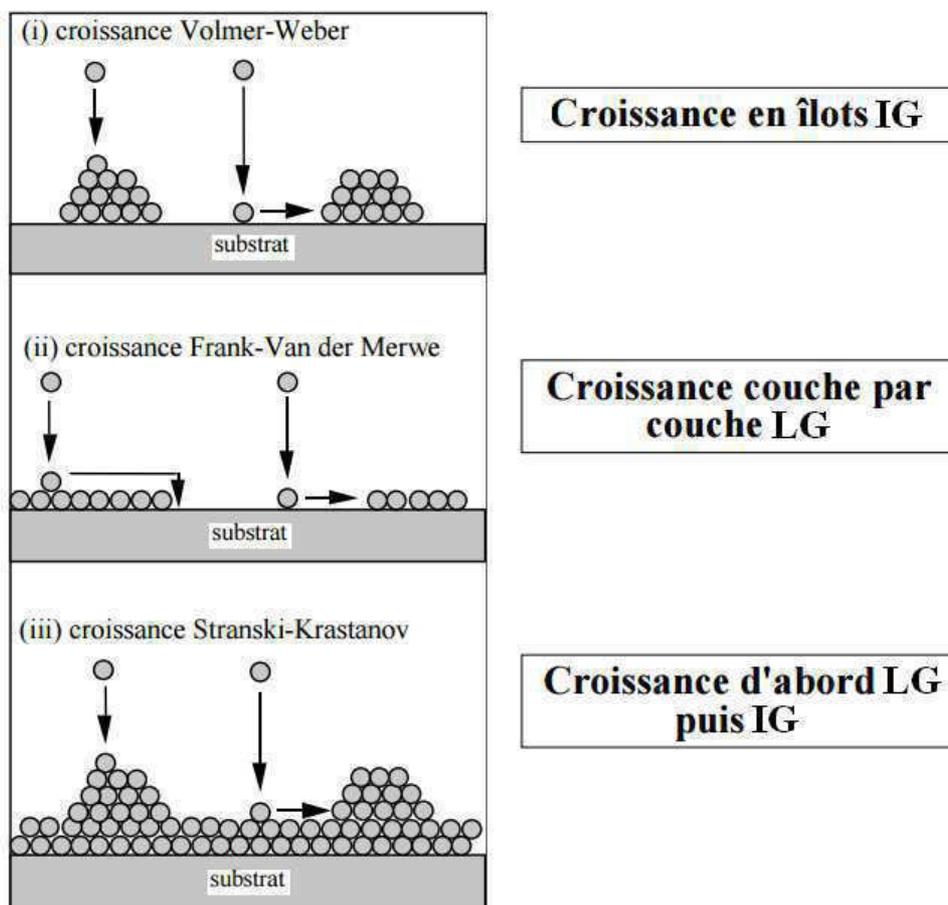


Figure IV-9 : Représentation schématique des trois modes de croissance

Si l'énergie d'interaction W_{SD} entre les atomes du substrat et le dépôt est plus grande que l'énergie d'interaction W_{DD} entre les atomes du dépôt, la deuxième couche va croître après l'achèvement de la première couche, il correspond à la croissance couche par couche. Au contraire, si W_{DD} est plus grande que W_{SD} , le mode de croissance en îlots prend la place. Le troisième mode de croissance du film, la croissance Stranski-Krastanov (SK) est un mélange

de le mode de croissance couche par couche et le mode de croissance en îlots. La croissance Stranski-Krastanov se produit si les deux énergies W_{SD} et W_{DD} dépendent de façons très différentes à la distance entre les atomes.

Le mode de croissance couche par couche conduit à des films homogènes, alors que le mode de croissance en îlots conduit aux grappes nucléation sur la surface du substrat et puis des formes des îlots, tandis que les micro-trous restent dans les films. La croissance Stranski-Krastanov est un cas intermédiaire. Après la formation de quelques monocouches, l'énergie W_{DD} devient plus grande que l'énergie W_{SD} en raison de l'augmentation de la distance entre les atomes de dépôt et les atomes du substrat, d'où la croissance d'îlots au dessus des premières couches existantes. La croissance Stranski-Krastanov tend à être le mode le plus fréquemment observé pour les petites molécules organiques sous les conditions d'évaporation thermique [39].

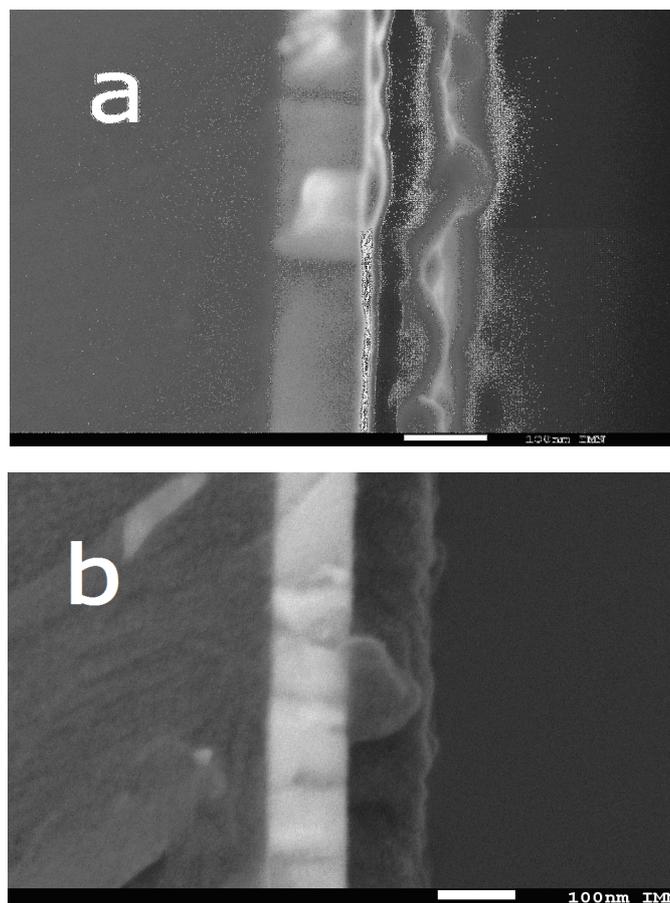


Figure IV-10 : Visualisation d'une coupe transversale de la couche de SubPc déposée à : (a) 0,06 nm/s et (b) 0,02 nm/s

Ici, le mécanisme de la formation de micro-trou n'est pas clair. L'augmentation de la vitesse de dépôt est obtenue par une augmentation de la température d'évaporation. En conséquence, la pression partielle et la concentration de matière organique augmentent, la densité de nucléation augmente, à son tour, avec la concentration des molécules organiques. Ces sites de nucléation plus denses agissent comme des perturbations à la surface, aussi favorisent-ils la formation de lobes, clairement visibles à la surface du film dans la section transversale vue dans la figure IV-10a. Ces perturbations rappellent la croissance Stransky-Krastanov [40]. Pour une vitesse de dépôt plus petite, la concentration des molécules diminue et la formation de lobes est moins fréquente (figure IV-10b).

Cette tendance peut être expliquée en tenant compte des processus de diffusion de surface des atomes, de la nucléation et de la coalescence des grappes pendant le dépôt [41]. Les molécules de SubPc arrivant sur la surface du substrat peuvent diffuser le long de la surface et forment des groupes qui peuvent à leur tour contribuer à la formation de grains. A faible vitesse d'évaporation et à des faibles températures de substrat, la diffusion de surface des molécules de SubPc et la formation de grappes de SubPc n'est pas importante. Par conséquent, la densité des noyaux, qui peuvent potentiellement se fusionner pour former des grains, est faible, ce qui entraîne la petite taille des grains. A des vitesses de dépôt plus élevées, le nombre de molécules de SubPc arrivant sur la surface par unité de temps est plus élevé. Par conséquent, le nombre de noyaux formés sur la surface est plus grand ce qui conduit à la formation de plus gros grains.

D'une manière générale, une croissance sous une forte sursaturation se produit parce que le flux de molécules attachées à un substrat dépasse le flux des molécules détachées de la surface. Une sursaturation suffisamment élevée est nécessaire pour former un cluster moléculaire avec une taille critique pour la nucléation et la croissance [42]. Avec l'augmentation de la sursaturation, à une température donnée, la croissance de film mince se change pour donner une surface rugueuse. Les instabilités morphologiques deviennent importantes dans la croissance du film mince. En raison de la faible température du substrat et la vitesse de croissance élevée, la diffusion de surface est supprimée et le temps de diffusion des molécules arrivant à la surface du substrat est insuffisant. Les molécules arrivant préférentiellement restent à des positions à proches de leur arrivée initiale et créer l'instabilité morphologique résultant dans des films poreux, avec des micro-trous.

4. Conclusion

Les dispositifs avec la cathode ITO / Ca / Alq₃ atteignent un Voc supérieur à ceux avec la cathode ITO. Cette augmentation indique que la couche de Ca crée un meilleur contact car il est bien entendu que Voc dépend de la qualité du contact des électrodes avec les matériaux organiques. En outre, comme discuté ci-dessus, nous pouvons sans doute en déduire que la couche Alq₃ ajoutée augmente la différence travail de sorti entre la cathode et l'anode. Cette couche doit être épaisse pour séparer la cathode de la couche C₆₀, mais elle ne doit pas être trop épaisse, sinon elle est isolante et elle s'oppose à la collecte des électrons.

Deux familles de IOPVCs ont été testées, l'une utilisant CuPc, l'autre SubPc, comme donneur. Dans le cas de CuPc, l'utilisation de la couche tampon cathodique hybride Ca / Alq₃ permet de réaliser un rendement égal à celui obtenu avec les OPVCs classiques. Dans le cas des IOPVCs utilisant de SubPc comme donneur et la couche tampon cathodique hybride Ca (3nm) / Alq₃ (6nm), nous avons pu de réaliser un grand rendement lorsque nous avons procédé à un contrôle prudent du processus de croissance de SubPc.

Une faible vitesse de dépôt du SubPc donne des dispositifs avec une grande valeur de Voc, un faible courant de fuite et des caractéristiques reproductibles. Le ralentissement de la vitesse de sublimation est plus favorable à la formation de couches de SubPc exemptes de micro-trous, ce qui est un facteur clé pour le succès des OPVCs.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser cette fois à l'amélioration de la collecte des trous, dans des cellules conventionnelles, à l'aide d'une double couche tampon anodique ABL, MoO₃ / CuI, et nous allons utiliser le même donneur que nous l'avons utilisé dans ce chapitre, le SubPc.

Références du chapitre IV

- [1] Z. El Jouad, L. Barkat, N. Stephant, L. Cattin, N. Hamzaoui, J.C. Bernède, M. Ghamnia, A. Khelil, M. Addou, M. Morsli, S. Béchu, C. Cabanetos, M. Richard-Plouet, P. Blanchard. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98, 128-135 (2016).
- [2] F-Z. Sun, A-L. Shi, Z-Q Xu, H-X Wei, Y-Q Li, S-T. Lee, J-X. Tang. *Applied Physics Letters*, 102, 133303 (2013).
- [3] D. W. Zhao, S. T. Tan, L. Ke, P. Liu, A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, G. Q. Lo, D. L. Kwong. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 985-991 (2010) .
- [4] D. Chen, C. Zhang, Z. Wang, J. Zhang, S. Tang, W. Wei, L. Sun. *Organic Electronics*, 15, 3006-3015 (2014).
- [5] J. Y. Lee, T. Lee, H. J. Park, L. J. Guo. *Organic Electronics* 15, 2710-2714 (2014).
- [6] Z. Wang, C. Zhang, D. Chen, S. Tang, J. Zhang, L. Sun, T. Heng, Y. Hao. *International Journal of Photoenergy*, ID 209206 (2014).
- [7] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, Jian Wang, Jin Wang, Z. Xu, Y. Wang. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1785-1799 (2011).
- [8] F. Martinez, Z. El Jouad, G. Neculqueo, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, L. Pacheco, E. Lepleux, P. Predeep, J. Manuvel, P. Thappilly, M. Addou, J.C. Bernède. *Dyes and Pigments*, 132, 185-193 (2016).
- [9] Z. El Jouad, G. Louarn, T. Praveen, P. Predeep, L. Cattin, J.C. Bernède, M. Addou, M. Morsli. *European Physical Journal Photovoltaics*, 5, 50401 (2014).
- [10] A. Karpinski, S. Berson, H. Terrisse, M. Mancini-Le Granvalet, S. Guillerez, L. Brohan, M. Richard-Plouet. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 27-33 (2013).
- [11] U. Vongsaysy, B. Pavageau, G. Wantz, D. M. Bassani, L. Servant, H. Aziz. *Advanced Energy Materials*, 4,1300752 (2014).
- [12] A. Meller, A. Ossko. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 103, 150-155 (1972).
- [13] C. G. Claessens, D. Gonzalez-Rodriguez, M. S. Rodriguez-Morgade, A. Medina, T. Torres. *Chemical Reviews*, 114, 2192 (2014).

- [14] H. Xu, X.J. Jiang, E. Y. M. Chan, W.P. Fong D. K. P. Ng. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 5, 3987 (2007).
- [15] B. Ebenhoch, N.B.A. Prasetya, V.M.Rotello, G. Cooke, I.D.W. Samuel. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14), 7345-7352 (2015).
- [16] G. E. Morse, T. P. Bender. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 5055–5068 (2012).
- [17] A. Sastre, T. Torres, M. A. Diaz-Garcia, F. Agullo-Lopez, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 2746 (1996).
- [18] D. Dini, S. Vagin, M. Hanack, V. Amendola, M. Meneghetti. *Chemical Communications*, 14 (30), 3796-3798 (2005).
- [19] D. D. D'iaz, H. J. Bolink, L. Cappelli, C. G. Claessens, E. Coronado, T. Torres. *Tetrahedron Letters*, 48, 4657 (2007).
- [20] K. L. Mutolo, E. I. Mayo, B. P. Rand, S. R. Forrest, M. E. Thompson. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 8108 (2006).
- [21] M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14, 759-792 (2010).
- [22] H. Kumar, P. Kumar, R. Bhardwaj, G. D. Sharma, S. Chand, S. C. Jain, V. Kumar. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 015103 (2009).
- [23] C.F. Lin, V. M. Nichols, Y.C. Cheng, C. J. Bardeen, M.K. Wei, S.W. Liu, C.C. Lee, W.C. Su, T.L. Chiu, H.C. Han, L.C. Chen, C.T. Chen, J.H. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122, 264 (2014).
- [24] R. Pandey, Y. Zou, R. J. Holmes. *Applied Physics Letters*, 101, 033308 (2012).
- [25] C.C. Lee, S.W. Liu, C.W. Cheng, W.C. Su, C.C. Chou, C.F. Lin, C.T. Chen. *International Journal of Photoenergy*, 2013, 585196 (2013).
- [26] P. Sullivan, A. Duraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipman, T. S. Jones. *Advanced Energy Materials*, 1, 352 (2011).
- [27] C. Romero-Nieto, A. Medina, A. Molina-Ontoria, C. G. Claessens, L. Echegoyen, N. Mart'ın, T. Torres, D. M. Guldi. *Chemical Communications*, 48, 4953 (2012).

- [28] N. Beaumont, J. S. Castrucci, P. Sullivan, G. E. Morse, A. S. Paton, Z.-H. Lu, T. P. Bender, T. S. Jones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 14813 (2014).
- [29] J. S. Castrucci, M. G. Helander, G. E. Morse, Z.-H. Lu, C. M. Yip, T. P. Bender. *Crystal Growth and Design*, 12, 1095 (2012).
- [30] F.J. Zhang, D. W. Zhao, Z. I. Zhuo, H. Wang, Z. Xu, Y. S. Wang. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2416-2421 (2010).
- [31] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee. *Journal of Applied Physics*, 100, 094506-094509 (2006).
- [32] Z. El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J. C. Bernède. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141, 429-435 (2015).
- [33] I. Hancox, E. New, T.S. Jones. *Organic Electronics*, 23, 105-109 (2015).
- [34] J. Y. Lee, T. Lee, H. J. Park, L. J. Guo. *Organic Electronics*, 15, 2710-2714 (2014).
- [35] X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakuri, S. Masuda, K. Akimoto. *Organic electronics*, 15, 1773-1779 (201).
- [36] K. Reichert, X. Hang. *Thin Solid Films*, 191, 91-126 (1990).
- [37] U. Haas, A. Haase, H. Maresch, B. Stadlober, G. Leising. *IEEE Polytronic, International Conference on Polymers & Adhesives*, 1-6 (2004).
- [38] <http://magnetism.eu/esm/2003-brasov/slides/andrieu-slides-1.pdf>
- [39] K-J. Huang, Y-S. Hsiao, W-T. Whang. *Organic Electronics*, 12, 1826-1834 (2011).
- [40] O. Shalev, S. Biswas, Y. Yang, T. Eddir, W. Lu, R. Clarke & M. Shtein. *Nature communications*, 204 (2014).
- [41] K. Bordo, H-G. Rubhan. *Materials Science*, 18, 313-317 (2012).
- [42] P. Niyamakom. Aachen University (2008).

Chapitre V

Amélioration des cellules photovoltaïques organiques à base de subphthalocyanine par l'utilisation d'une double couche tampon anodique

1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'amélioration des cellules photovoltaïques organiques classiques basées sur l'hétérojonction donneur d'électrons/accepteur d'électrons. Plus précisément, nous allons améliorer cette fois la collecte des trous à l'aide d'une bicouche tampon anodique, MoO₃/CuI [1]. Nous étudions les performances de ces cellules en fonction de la nature du donneur d'électrons, qui sera la subphthalocyanine. Elle possède une plus grande valeur de l'énergie de HOMO (5,6 eV) en comparaison avec CuPc (5,2 eV), et un coefficient d'absorption élevé de $\alpha^{-1}=53,4$ nm [2].

Si MoO₃ permet de réaliser une bonne collection des trous, les performances d'OPVC utilisant des chromophores de phtalocyanine dépendent aussi de l'empilement et de l'orientation de leurs molécules. Par exemple, dans le cas de CuPc, il a été montré qu'une couche tampon d'iodure de cuivre CuI modifie l'orientation des molécules de CuPc de perpendiculaire à parallèle au plan du substrat, ce qui permet une amélioration significative des performances des OPVCs [3,4], du fait l'augmentation de l'absorption de la lumière par la couche de CuPc ainsi orientée. SubPc est une phtalocyanine chromophore qui peut être utilisée soit comme donneur [3-14] soit comme accepteur d'électrons [3-15]. Cependant, il n'y a pas d'études basées sur SubPc comme donneur avec l'utilisation de CuI comme couche tampon anodique ABL.

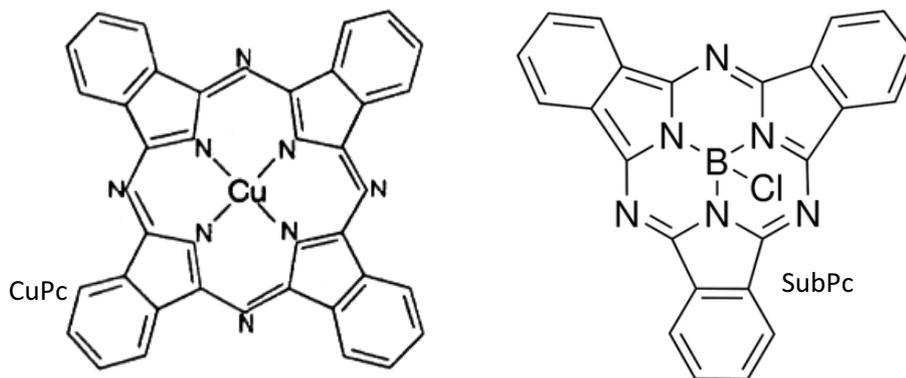


Figure V-1 : Molécules des donneurs d'électrons

La structure complète des cellules photovoltaïques organiques étudiées est présentée dans la figure V-2 (Avec ABL soit MoO₃, CuI ou MoO₃/CuI)

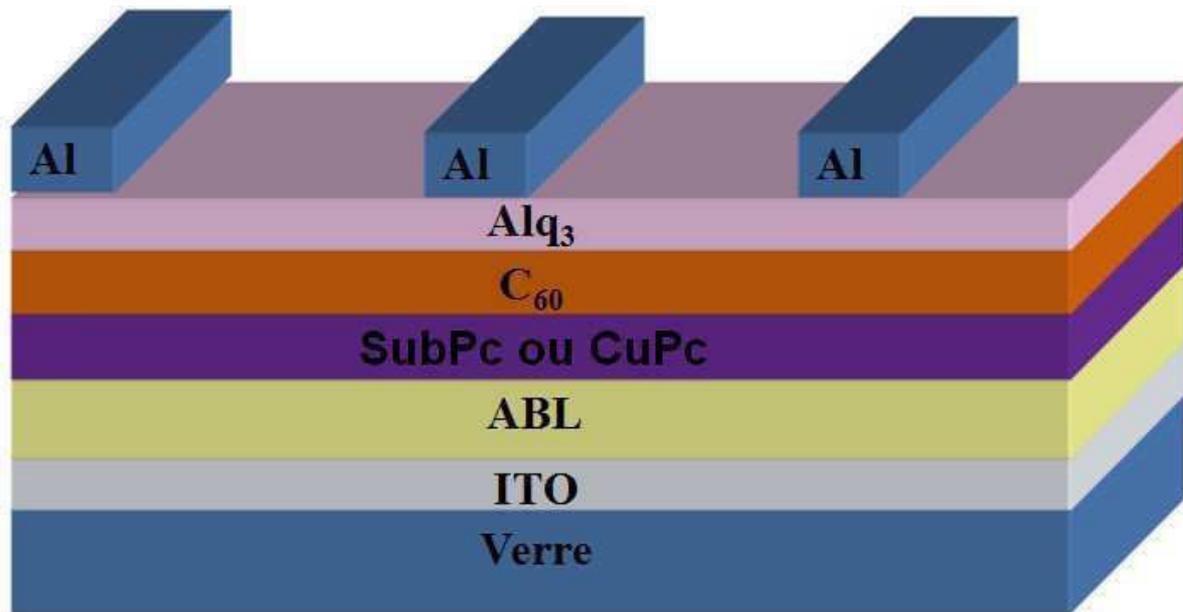


Figure V-2 : Structure des cellules photovoltaïques organiques déposées

Pour ce qui concerne les donneurs d'électrons la vitesse de dépôt est de 0,05 nm/s tandis que l'épaisseur est de 35 nm pour CuPc, et pour SubPc, plusieurs épaisseurs ont été étudiées.

Donc, la cellule finale est telle que:

Verre / ITO (100 nm) / ABL (MoO₃ (3nm) et/ou CuI (1,5nm ou 3,0 nm)) / SubPc / C₆₀ (40 nm) / Alq₃ (9 nm) / Al (100 nm)

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence de la nature de la couche tampon anodique, MoO₃, CuI ou MoO₃ / CuI, sur les performances de l'OPVC dont le SubPc est le donneur d'électrons. Afin d'optimiser les performances de l'OPVC, nous avons fait varier l'épaisseur de SubPc de 14 nm à 22 nm.

2. Résultats expérimentaux

2.1 Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques

La figure V-3 présente la caractéristique JV des deux cellule photovoltaïques organiques :

ITO / MoO₃ / CuI / CuPc / C₆₀ / Alq₃ / Al et ITO / MoO₃ / CuI / SubPc / C₆₀ / Alq₃ / Al.

Le tableau V-1 présente les données des performances des cellules photovoltaïques avec différentes épaisseurs de CuI et de SubPc.

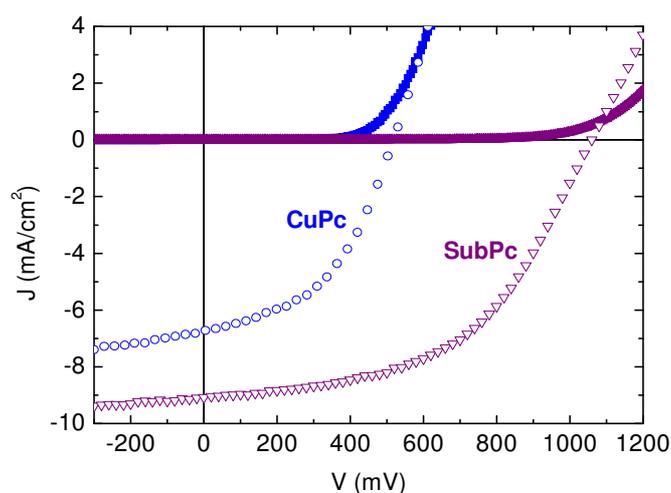


Figure V-3 : Caractéristiques J-V des cellules photovoltaïques avec différents donneurs (à l’obscurité : symboles pleins ; sous éclaircissement : symboles vides).

Tableau V-1 : Performances des OPVCs avec l’utilisation du SubPc comme donneur d’électrons, avec différentes épaisseurs de SubPc et de CuI sous des conditions d’éclaircissement AM1.5.

L’épaisseur de CuI (nm)	L’épaisseur du SubPc (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1,5	14	0,85	5,10	35	1,48
1,5	16	0,97	5,80	50	2,87
1,5	18	1,02	6,06	53,5	3,28
1,5	20	1,03	8,31	54,5	4,66
3,0	20	0,95	6,68	50	3,17
3,0	22	0,96	6,43	49	3,02
1,5	22	1,03	7,02	52,5	3,80

La cellule donnant le rendement le plus élevé a donné les résultats suivant : (η) = 4,97%, avec $V_{oc} = 1,06$ V, $J_{sc} = 9,0$ mA / cm² et FF = 52,5 % (figure V-3). Les valeurs présentées dans le tableau V-1 sont les valeurs moyennes obtenues pour la série de 6 cellules.

Jusqu’à 20 nm de SubPc le Voc augmente, puis il tend à saturer. De la même façon, J_{sc} et FF augmentent jusqu’à 20 nm de SubPc, puis ils diminuent.

Puis, nous avons vérifié que, la bicouche MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm) utilisée comme ABL, permet d’obtenir les meilleurs résultats. Ceci est confirmé par les résultats du tableau V-2. Quand une ABL simple est utilisée, MoO₃ permet l’obtention d’une bonne valeur de Voc, mais

une faible valeur de FF. Par contre, avec CuI seul, le Voc est plus petit, Jsc est plus grand, alors que FF est beaucoup plus élevé. De plus, on peut voir dans le tableau V-1 que, dans le cas d'une double couche MoO₃/CuI, lorsque l'épaisseur de CuI est augmentée, il y a une diminution de la tension de circuit ouvert Voc, et ceci, même si l'épaisseur de la couche de SubPc est augmentée. Sans couche tampon l'ensemble des paramètres est faible.

Tableau V-2 : Performances des cellules photovoltaïques utilisant SubPc comme donneur d'électrons, avec différentes couches ABL sous des conditions d'éclairement AM1.5.

L'épaisseur de l'ABL (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
MoO ₃ (3nm)	0,98	6,05	44	2,60
CuI (1,5nm)	0,85	6,38	56	3,07
MoO ₃ / CuI (3nm/1,5nm)	1,03	8,31	54,5	4,66
Sans ABL	0,27	3,25	44	0,37

Tableau V-3 : Paramètres photovoltaïques des cellules avec différents de-donneurs : CuPc et SubPc

Donneur d'électrons	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	HOMO (eV)
CuPc	0,53	6,71	57	2,01	5,2
SubPc	1,06	9,08	52	4,95	5,6

Dans le cas des cellules avec CuPc le meilleur rendement obtenu est de l'ordre de 2 % alors qu'il approche les 5% dans le cas des cellules SubPc. Comme on peut le voir dans figure V-3 et le tableau V-2. Cette différence de rendement est essentiellement liée au Voc qui a presque doublé alors que Jsc augmente de 35% et que le facteur de forme diminue de 8 %.

En dehors de la couche donneuse d'électrons, tous les constituants des cellules sont identiques. Les changements notés sont donc dus aux différences de propriétés des donneurs d'électrons. Pour comprendre ces améliorations quand le SubPc est substitué au CuPc nous avons procédé à l'étude des propriétés des couches de ces différents donneurs.

2.2 Niveaux des énergies aux contacts CuPc/C₆₀ et SubPc/C₆₀

Les niveaux d'énergie des deux donneurs d'électrons utilisés sont relativement différents. L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) est de 3,6 eV pour le CuPc et de 3,6 eV pour le SubPc ; tandis que l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la

plus élevée (HOMO) est de 5,2 eV pour le CuPc et de 5,6 eV pour le SubPc [16]. Pour ce qui concerne l'accepteur d'électron C₆₀ son LUMO est de 4,5 eV et son HOMO de 6,3 eV (figure III-18).

Il est établi que V_{OC} est déterminé par la relation ci-dessous :

$$V_{OC} = \left(\frac{1}{e}\right) (LUMO_{AE} - HOMO_{DE}) - a \quad (1)$$

avec :

e : charge élémentaire. La valeur de "a" déterminée empiriquement est de l'ordre de 0,3 eV à 0,4 V.

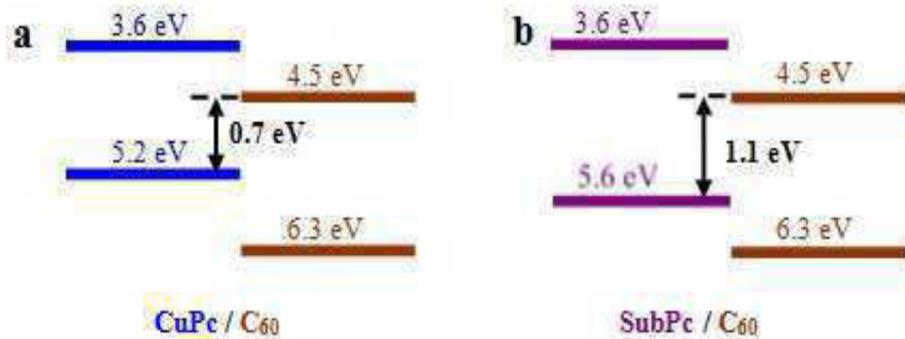


Figure V-4 : Niveau d'énergie aux contacts CuPc/C₆₀ (a) et SubPc/C₆₀ (b)

Ainsi, la valeur limite théorique de la tension de circuit ouvert V_{OC} correspond à la différence entre le LUMO de l'accepteur et l'HOMO du donneur. Cependant les cellules n'atteignent jamais cette valeur limite du fait de la présence de phénomènes de recombinaison de charge au niveau de l'interface. Les diagrammes de la figure V-4 montrent qu'il est normal que V_{OC} dans le cas du SubPc soit supérieur à celui obtenu dans le cas du CuPc. De plus on peut constater que l'écart entre la valeur théorique maximale et la valeur expérimentale mesurée est plus grande dans le cas du CuPc (0,17 V pour CuPc par contre 0,04 V pour SubPc). Ceci montre que les phénomènes de recombinaisons au niveau de l'interface donneur / accepteur est moindre dans le cas où le donneur est le SubPc, ce qui entraîne un faible courant d'obscurité.

La valeur de V_{OC} est influencée, non seulement par la différence de niveau d'énergie entre le LUMO de l'accepteur d'électrons et l'HOMO du donneur d'électrons, mais aussi par l'empilement moléculaire et les recombinaisons des porteurs de charge à l'interface [16].

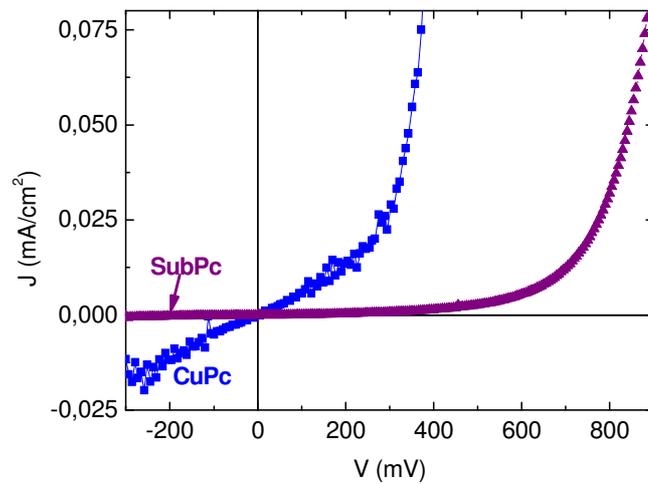


Figure V-5 : Caractéristiques J-V à l'obscurité des cellules ITO/MoO₃/CuI/SubPc/C₆₀/Alq₃/Al et ITO/MoO₃/CuI/CuPc/C₆₀/Alq₃AL

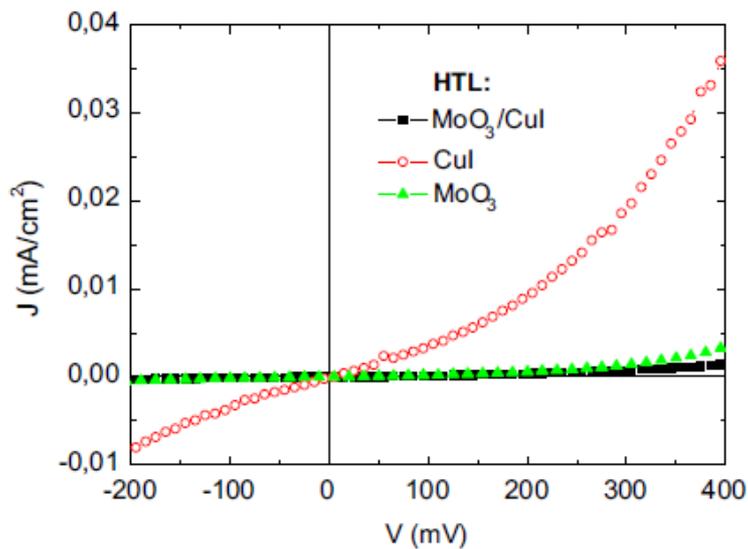


Figure V-6 : Caractéristiques J-V à l'obscurité des OPVCs en utilisant les différentes ABL CuI(○), MoO₃ (▲) et MoO₃/CuI (■) ABL.

Le SubPc minimise les phénomènes de recombinaison à l'interface comme en témoigne directement le plus faible courant d'obscurité mesuré dans les cellules utilisant le SubPc.

Ceci justifie les résultats décrits ci-dessus ; en effet la relation entre la densité de courant J et la tension V est la suivante [17] :

$$J = \left(\frac{R_p}{R_s + R_p} \right) \left\{ J_s \left[\exp \left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{V}{R_p} \right\} - J_{ph} \quad (2)$$

Avec J courant total, J_s courant inverse de saturation, n coefficient d'idéalité, R_s résistance série, R_p résistance parallèle, V tension de polarisation et J_{ph} le photocourant.

Si $J = 0$, on a :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{J_{ph}}{J_s} + 1 - \frac{V_{oc}}{R_p J_s} \right] \quad (3)$$

En général, $J_{ph} / J_s \gg 1$, et V_{oc} est proportionnel à $\ln (J_{ph} / J_s)$, ce qui montre que plus J_s est élevé, plus V_{oc} est faible. Ici J_s est plus élevé avec CuPc, il en résulte que la différence entre la valeur maximale possible de V_{oc} et la valeur expérimentale mesurée est plus grande que celle mesurée avec SubPc.

Le V_{oc} augmente lorsque le courant d'obscurité est réduit [18], dans le cas des OPVCs avec le SubPc comme donneur d'électrons, on peut voir dans le tableau V-2 que V_{oc} dépend d'ABL. En fait, dans la figure V-6 on peut voir que, avec l'utilisation de CuI seul comme ABL, le courant d'obscurité est supérieur d'un ordre de grandeur à celui des OPVCs avec MoO_3 comme ABL. Ainsi, le V_{oc} est donc amélioré dans les OPVCs avec MoO_3 . De la même façon, lorsque l'épaisseur de CuI, utilisé dans la bicouche ABL, dépasse la valeur optimale de 1,5 nm, on constate qu'il y a diminution des performances des cellules (tableau V-1).

La double couche tampon anodique, MoO_3/CuI , permet de cumuler les avantages de ses deux constituants.

Sans ABL, il n'y a pas une bonne adaptation de la structure de bande à l'interface (le travail de sortie de l'ITO est d'environ 4,7 eV) et il y a une barrière à l'interface ITO / SubPc et la performance de OPVC est très mauvaise (tableau V-2).

2.3 Etude des propriétés optiques des couches de SubPc déposées sur différentes couches tampons anodiques

Outre Voc, l'autre paramètre pertinent qui varie de manière significative grâce à l'utilisation des différentes couches tampons anodiques est Jsc. Ce paramètre dépend fortement de l'absorption de lumière, de la mobilité des porteurs et de l'efficacité de la collecte des porteurs.

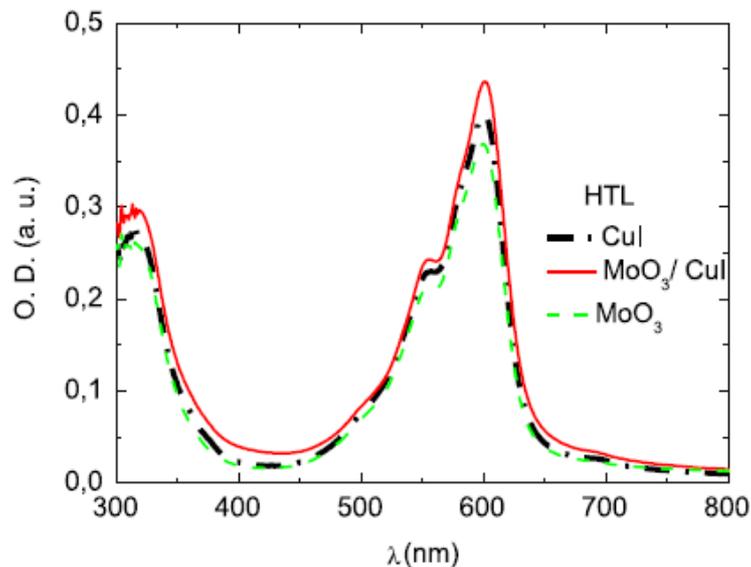


Figure V-7 : Spectres d'absorption du SubPc déposé sur : MoO₃/CuI (—), MoO₃ (---) et CuI (-)

Les spectres d'absorption, dans la figure V-7, présentent deux bandes d'absorption, une bande « Q » dans le domaine visible entre 500 nm et 650 nm et une bande de Soret dans la gamme UV, les deux sont supposées correspondre à la transition $\pi-\pi^*$ des liaisons C-N [19]. Le maximum de la bande Q est situé à 599 nm avec un épaulement à 555 nm et un plus petit à environ 500 nm [20]. La Figure V-7 montre que les spectres d'absorption des couches de SubPc ne dépendent pas de manière significative de la nature de l'ABL.

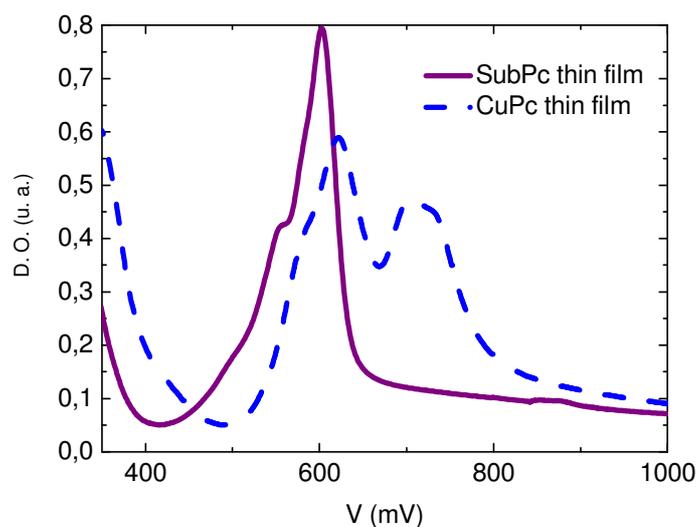


Figure V-8 : Courbes d'absorption optique de couches minces de SubPc (—) et CuPc (---).

Nous pouvons voir, sur figure V-8, les courbes d'absorption optique de couches minces de CuPc et de SubPc. On peut noter que, par rapport au SubPc, le domaine d'absorption du CuPc est plus large et qu'il est décalé vers le rouge. Par contre le maximum d'absorption du SubPc est plus élevé que celui du CuPc, ce qui est justifié par la différence de valeur des coefficients d'extinction k du CuPc et du SubPc ($k_{\max} = 0,75$ pour CuPc et $1,6$ pour SubPc) [21]. Ces différences de propriétés d'absorption des donneurs d'électrons utilisés justifient, au moins pour partie, la valeur plus élevée du courant de court-circuit obtenue avec le SubPc.

2.4 Etude par microscopie à force atomique des couches de SubPc déposées sur différentes couches tampons anodiques

Afin de vérifier l'effet des couches tampons anodiques sur la morphologie des couches de SubPc, nous avons examiné les surfaces des couches de SubPc en utilisant l'AFM. Les surfaces des couches de SubPc déposées sur MoO_3 et CuI sont présentées dans la figure V-9. Toutes les images ont été prises sur une surface identique de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. On peut voir que les couches présentent des structures différentes. Dans le cas des films de SubPc déposées sur MoO_3 , des grains sphériques sont clairement visibles sur la figure V-9a. Certains de ces grains se rassemblent entre eux donnant naissance à de petits groupes allongés, d'une longueur de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$. La moyenne quadratique de rugosité de surface (RMS) de ces couches est de $10,0 \pm 0,2 \text{ nm}$. Lorsqu'il est déposé sur CuI , la surface de la couche de SubPc est couverte de figures en forme de lianes allongées et ramifiées (figure V-9b). Ces lianes sont continues

tout au long des images AFM. Dans ce cas, la moyenne quadratique de rugosité de surface est 5.0 ± 0.2 nm, ce qui correspond à peu près à la moitié de celle des couches déposées sur MoO_3 . Des résultats similaires sont obtenus lorsque $\text{MoO}_3 / \text{CuI}$ est utilisé à la place de CuI . Par conséquent, on peut conclure que ces études par AFM suggèrent que la morphologie du film mince SubPc dépend de la nature de la couche tampon l'ABL.

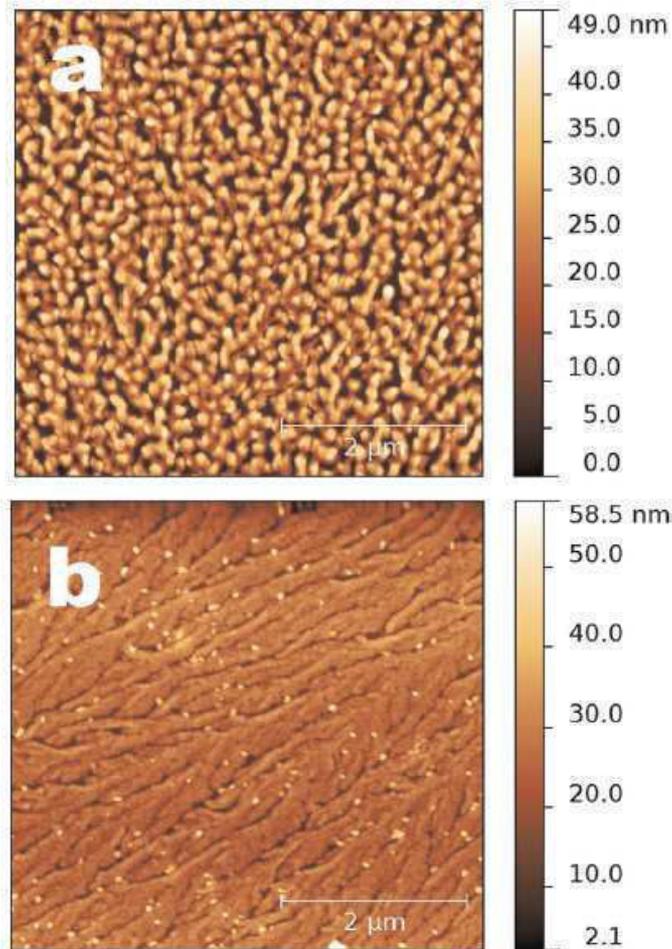


Figure V-9 : Images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) de : (a) ITO / MoO_3 / SubPc, et (b) ITO / CuI / SubPc.

Quelle que soit la couche tampon anodique, aucune différence n'est visible dans les diagrammes de diffraction des rayons X des couches de SubPc.

Si ni l'absorption, ni l'étude par diffraction des rayons X ne permettent d'expliquer les différents comportements des OPVCs avec les différentes ABLs, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'étude AFM qui a montré que des images différentes étaient obtenues suivant la couche tampon utilisée.

2.5 Structures à conduction par trous (hole-only)

Comme évoqué ci-dessus, la mobilité des porteurs est cruciale pour la valeur de J_{sc} . La conductivité des couches de SubPc est faible [20], ce qui limite J_{sc} et FF [8]. Par conséquent, toute amélioration de la mobilité des charges dans SubPc augmentera considérablement J_{sc} et par conséquent le rendement de l'OPVC. Il est connu que la mobilité des porteurs de charge peut être estimée à partir de la technique « SCLC » (space-charge limited current– voltage). Ce régime de conduction limitée par charge d'espace (SCLC) peut être obtenu en utilisant des structures à conduction par trous seuls. Dans ces structures une électrode, ici l'électrode ITO / ABL, doit efficacement injecter les trous dans le donneur d'électrons, tandis que l'autre électrode doit bloquer l'injection d'électrons. Ceci est réalisé par la mise en place d'une couche de MoO_3 entre l'électrode supérieure et le matériau organique (figure V-10) [22]. Dans ces structures de type sandwich, la couche organique doit être suffisamment épaisse pour empêcher que les phénomènes d'interface ne soient dominants, par conséquent, nous avons utilisé des couches de SubPc épaisses de 100 nm et non pas 20 nm comme c'est le cas dans les OPVCs.

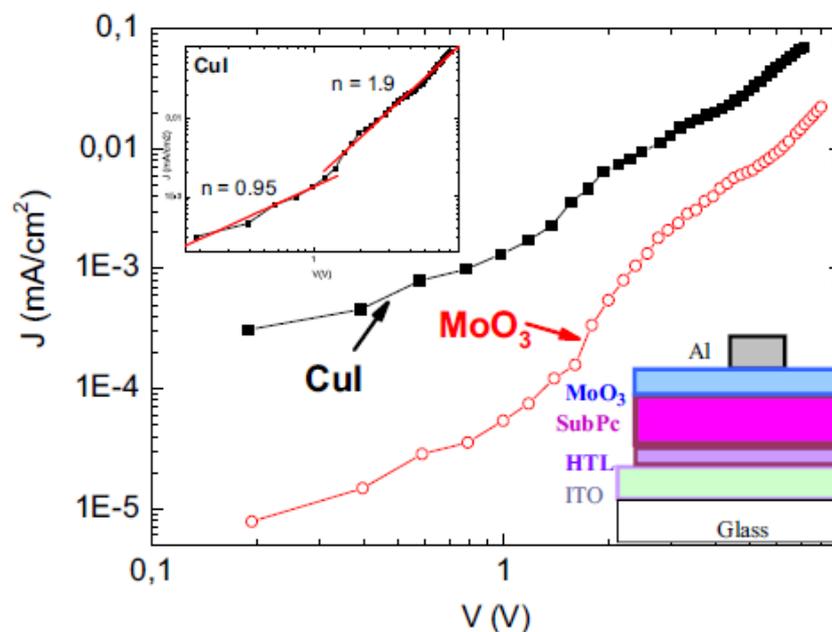


Figure V-10 : Courbes J-V (tracées en log - log) des dispositifs : ITO / ABL / SubPc / MoO₃ / Al, avec ABL MoO₃ (○) ou du Cul (■).

Encadré Figure V-10: Courbes J-V (tracées en log – log) des dispositifs: ITO / Cul / SubPc TDCV-TPA / MoO₃ / Al

Les résultats obtenus avec les structures à conduction par trous seuls, sont présentés dans la figure V-10. Les courbes obtenues avec CuI et MoO₃ / CuI sont similaires, aussi seules les courbes avec une seule ABL sont présentées dans la figure V-10. Les dispositifs avec Cul montrent la plus grande densité de courant pour les mêmes tensions par rapport aux dispositifs avec MoO₃. Les deux dispositifs présentent un comportement quasi-ohmique à basse tension comme cela peut se voir dans l'encadré de la figure V-10 dans le cas de Cul.

A une densité de courant plus élevée la pente augmente, ce qui correspond à une transition vers le domaine de conduction limitée par charge d'espace [23]. A une tension plus élevée, la pente est à peu près égale à 2, ce qui correspond à un comportement de conduction limitée par charge d'espace en l'absence des pièges ou lorsque les pièges sont remplis.

En supposant la mobilité des porteurs de charge uniforme, lorsque le régime SCLC est atteint, la courbe J-V suit la loi Mott-Gurney [24]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r est la constante diélectrique, μ_h est la mobilité des trous, V est la tension, et L est l'épaisseur de la couche organique.

Dans cette expression, la mobilité est supposée constante, indépendante du champ électrique et de la densité des charges. Cependant dans les matériaux organiques, elle peut évoluer fortement avec le champ électrique (effet Poole-Frenkel).

L'effet Poole-Frenkel est l'abaissement de la hauteur de barrière énergétique permettant à la charge de s'échapper grâce à l'application d'un champ électrique.

La mobilité dans ce cas suit la loi suivante [25] :

$$\mu_h = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}) \quad (5)$$

Où μ_0 représente la mobilité quand V tend vers 0 et γ est le paramètre qui décrit la dépendance de l'effet de champ, E et le champ électrique.

La dépendance avec le champ provient de quelque désordre ou de piégeages peu profonds.

D'après les formules (4) et (5), Murgatroyd a approximé ce qui suit:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{V^2}{L^3} \mu_0 \exp\left(0,89\gamma\sqrt{\frac{V}{L}}\right) \quad (6)$$

Comme cela est montré dans l'encart de la figure III-8, à basse tension, la courbe J-V peut être décrite par une loi ohmique, avec une pente $n \approx 1$, ce qui correspond à un contact ohmique:

$$J_{ohm} = qn\frac{V}{L}\mu \quad (7)$$

Où q est la charge élémentaire, et n la densité de porteurs de charge.

La figure V-11 représente une illustration de la reproduction de données expérimentales par les équations (4) et (6). On distingue deux régimes de fonctionnement : ohmique et SCLC. Dans le cas de SCLC, le courant évolue en V^2 traduisant une mobilité constante (figure III-11 (a)). Sinon, il est nécessaire de prendre en compte la dépendance de μ au champ électrique (figure III-11(b)).

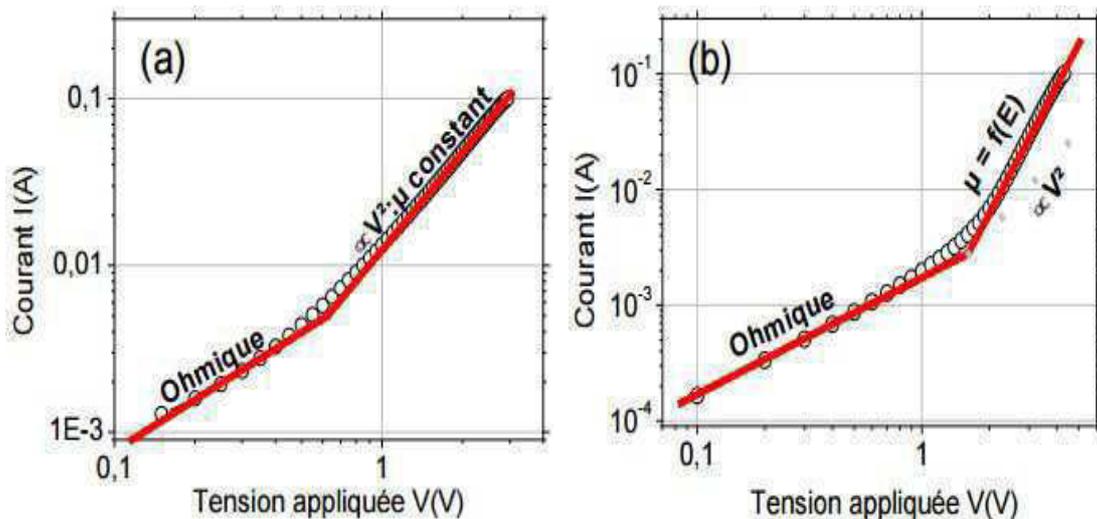


Figure V-11 : Courbes typiques de courant-tension en échelle log-log : (a) mobilité constant ; (b) mobilité dépendante du champ électrique [26]

Généralement, on extrait directement la valeur de la mobilité lorsque le courant suit les équations (4) ou (6). Cependant, la valeur de la mobilité extraite n'est correcte que si le courant est limité par la charge d'espace. Il a été montré que si les électrodes ne forment pas un contact ohmique avec le matériau [26], on assiste à un courant limité par la barrière énergétique et non par la charge d'espace [27]. Mathématiquement, il est tout à fait possible de décrire ces dispositifs par le modèle du courant limité par la charge d'espace. Il est important alors de s'assurer de la nature du contact entre le métal et le matériau [26].

À une tension plus élevée, nous avons dans l'encadré de la figure V-10, $n = 2$ ce qui signifie que le régime de courant limité par charge d'espace est atteint. Nous avons procédé à l'ajustement des courbes J-V avec l'équation (6) en faisant varier γ et μ_0 . Il faut être très prudent avec les valeurs obtenues. En effet, la validité du calcul suppose que plusieurs conditions soient réalisées telles que : une injection de charge efficace, une résistance série qui ne soit pas dominante, et que les dispositifs soient vraiment unipolaires [28].

Tableau V-4 : Les paramètres déduits de l'ajustement de la courbe J-V avec équation (6)

ABL	μ_0 (cm ² /(V.s))	γ ((cm/V) ^{1/2})
CuI	1,69*10 ⁻⁵	0,00033
MoO ₃	1,41*10 ⁻⁶	0,00167

Bien que les résultats du tableau V-4 ne donnent qu'un ordre de grandeur de la valeur absolue des mobilités, les valeurs relatives d'un échantillon à l'autre sont plus significatives. Venant conforter nos résultats, il faut noter que les valeurs de γ estimées sont du même ordre de grandeur que celles déjà rencontrées dans la littérature [18,20] [23,25] [28-29].

Dans le cas de CuI la mobilité estimée est $\mu_0 = 1,69*10^{-5}$ cm²/(V.s), tandis qu'elle est seulement $\mu_0 = 1,41*10^{-6}$ cm²/(V.s), avec la MoO₃. Cela signifie que la mobilité des trous dans SubPc est significativement améliorée par CuI.

Une telle variation de la valeur de la mobilité avec la couche ABL utilisée peut être liée aux changements de la morphologie des films de SubPc, changements qui ont été mis en évidence par l'étude de l'AFM. En présence de CuI, comme montré par les valeurs de RMS, les films de SubPc sont plus homogènes ce qui diminue les effets des joint de grains et augmente la mobilité des porteurs de charges. L'amélioration mesurée de la mobilité des trous à l'aide de MoO₃ / CuI peut justifier le fait que l'épaisseur de SubPc optimum estimée dans mon étude est supérieure à celle qui est généralement utilisée.

Une épaisseur optimale de SubPc de 15 nm a été obtenue par Chi-Feng Lin et al. avec mCP (N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene) utilisée comme ABL[13]. Mais, il y a une autre étude faite par Jonathan H. Beck et al. qui montre qu'une épaisseur de 40 nm peut également être utilisée avec succès [8].

Certains auteurs ont montré que l'augmentation de la vitesse de dépôt permet de réduire la cristallisation SubPc, ce qui induit une grande valeur d'HOMO et par conséquent des grandes

valeurs de Voc et du rendement [13]. Nous ne voyons pas le même effet dans notre étude, peut-être parce que tous nos films de SubPc sont amorphes quelle que soit la vitesse de dépôt que nous avons utilisé.

Le meilleur résultat est obtenu avec la couche tampon anodique MoO₃ / Cul. Nous supposons que la raison de cette amélioration peut-être la double fonction de MoO₃ et de Cul. Cul améliore la conductivité des films de SubPc par une augmentation de la mobilité des trous et MoO₃ prévient la formation de chemin de fuite dans les OPVCs ce qui permet de réaliser une bonne adaptation de la bande à l'interface anode/donneur.

2.6 Evolution des paramètres au cours du temps des OPVCs

Enfin, nous présentons l'effet du vieillissement sur nos dispositifs. Les dispositifs ont été encapsulés par une couche de sélénium amorphe, contenant de l'arsenic (4%), pour étudier la durée de vie des cellules, car celle-ci permet d'améliorer la précision de l'étude du vieillissement des OPVCs. Sans couche de protection, les performances de l'OPVC se dégradent rapidement [30]. Afin de limiter cette instabilité, une couche d'encapsulation de sélénium amorphe (Se-a), contenant de l'arsenic (4%), a été évaporée thermiquement avant d'exposer les dispositifs aux conditions atmosphériques. Une couche protectrice de sélénium (PSe) permet une protection efficace des dispositifs contre l'oxygène et de l'eau [31], pendant au moins quelques heures à l'air, en fonction de son épaisseur [32]. La plus longue durée de vie des dispositifs ainsi obtenus permet une analyse plus précise des effets causant les dégradations. En suivant le protocole proposé dans la référence [33], la procédure utilisée pour étudier le processus de vieillissement de notre OPVC correspond au niveau intermédiaire appelé " Niveau 2 ". Les durées de vie opérationnelles ont été mesurées sous éclairage de type AM1.5, dans l'air et à la température ambiante. Deux procédés ont été utilisés. Pour le premier, entre chaque mesure les échantillons ont été stockés à l'air et à la lumière du jour, les cellules étant dans les conditions de circuit ouvert ce processus est appelé «illumination intermittente». Pour le deuxième procédé, les OPVCs ont été soumis à un éclairage continu, tandis que la température du substrat a été stabilisée à 35 °C.

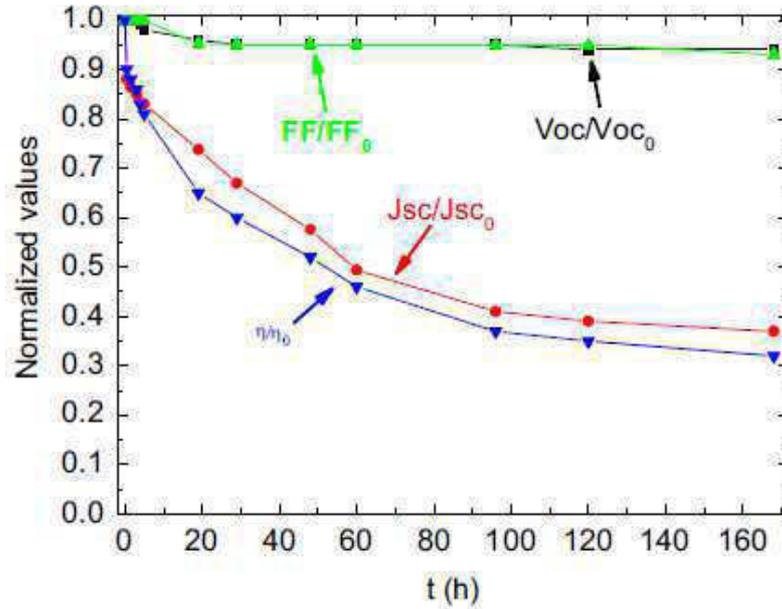


Figure V-12 : Evolution dans le temps des différents paramètres d'une OPVC sous éclairage continu avec SubPc comme donneur des électrons et MoO₃ / CuI comme ABL.

Les courbes typiques de dégradation pour les dispositifs exposés aux conditions atmosphériques sous illumination continue sont présentées sur les figures V-12 et V-13 dans le cas de ABL MoO₃ / CuI .

On peut voir sur la figure V-12 que Voc reste presque constant au cours du temps à l'échelle de l'expérience, tandis que Jsc et η suivent plus ou moins la même tendance. Des courbes similaires sont obtenues quels que soient les procédés utilisés, sous une lumière continue ou intermittente. La durée de vie opérationnelle $t_{\eta/2}$ est définie comme le temps pour lequel les performances initiales ont été divisées par deux [30]. On peut voir sur la figure V-13 que $t_{\eta/2}$ est d'environ 50 h. La durée de vie est la même sous une lumière permanente ou intermittente, cela signifie qu'il n'y a pas de forte dégradation sous la lumière des molécules organiques présentes dans les OPVCs. Il faut noter que des courbes similaires ont été obtenues avec CuPc comme donneur d'électrons, ce qui suggère que la durée de vie de ces OPVCs dépend principalement de l'accepteur d'électron.

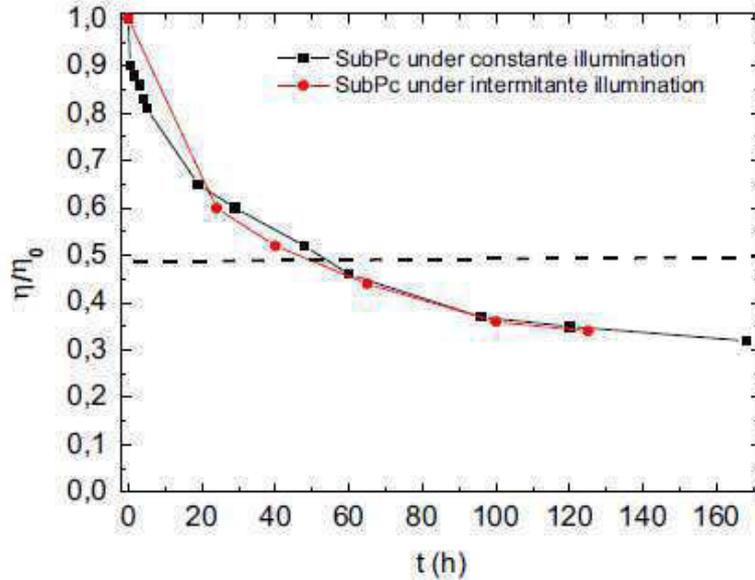


Figure V-13 : Variation de rendement en fonction du temps, des OPVCs avec SubPc comme donneur et MoO₃/CuI comme ABL

Cette étude montre que le temps de vie de l'OPVC dépend essentiellement de l'accepteur d'électron, indépendamment du fait que le dispositif est éclairé ou non. Dans une étude précédente, il a été montré que lors d'une exposition à long terme à la lumière il y avait un « photoblanchiment » significatif de SubPc; « photoblanchiment » attribué à la cristallisation progressive de SubPc [34]. Nous ne constatons pas un tel comportement avec nos dispositifs, en fait, nous avons montré que notre couche SubPc reste amorphe, ce qui peut être dû à des conditions de dépôt différentes et en raison de la thermalisation de la température du substrat au cours de l'exposition en continu à la lumière. Par conséquent, on considère que la diminution de la conductivité du film C₆₀ due à la vapeur d'eau et à l'oxygène pénétrant à travers la cathode d'aluminium déposée thermiquement est la raison de la dégradation des performances des cellules (figures V-12, V-13) [35].

3. Conclusion

Nous avons montré que les performances de l'OPVC à base de l'hétérojonction SubPc / C₆₀ peuvent être améliorées par l'utilisation d'une double couche tampon anodique, MoO₃ / CuI. Un fort courant de court-circuit a été observé pour une double ABL, MoO₃ / CuI.

Nous avons comparé deux types de cellules organiques planaires, les cellules utilisant le CuPc comme donneur d'électrons et celles utilisant le SubPc. Les résultats montrent que les rendements des cellules utilisant le SubPc sont très supérieurs à ceux utilisant le CuPc. Ceci

est essentiellement dû au fait que les valeurs de Voc et Jsc sont nettement plus grandes avec le SubPc. L'analyse des courbes J-V associée à l'étude optique montre que ces améliorations sont dues d'une part au coefficient d'absorption plus élevé du SubPc et d'autre part à la valeur de son HOMO.

Les études AFM montrent que la morphologie des films de SubPc dépend de la nature de la couche tampon anodique, MoO₃ ou CuI, les films étant plus homogènes avec CuI. L'étude électrique des dispositifs à conduction par trous seuls montre que la morphologie, induite par la couche tampon anodique CuI, est plus favorable à la mobilité des trous dans le film, ce qui justifie la grande valeur de Jsc. Dans les conditions expérimentales de la présente étude, la durée de vie de fonctionnement des différentes OPVCs dépend principalement de la contamination par l'air de la couche de C₆₀.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser encore une fois à l'amélioration de la collecte des trous, dans des cellules conventionnelles, à l'aide de la même couche tampon anodique utilisée dans ce chapitre, MoO₃ / CuI, mais avec un autre donneur qui sera le pentathiophène.

Références du chapitre V

- [1] Z. El Jouad, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J. C. Bernède. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 141, 429-435 (2015).
- [2] J.H. Beck, B. Ray, R.R. Grote, R.M. Osgood, C.T. Black, M.A. Alam, I. Kymissis. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4, 1100–1106 (2014).
- [3] L. Cattin, J.C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P. P. Zamora, F.R. Diaz, M.A. del Valle. *Physica status solidi A*, 210, 802 (2013).
- [4] J.C. Bernède, L. Cattin, M. Makha, V. Jeux, P. Leriche, J. Roncali, V. Froger, M. Morsli, M. Addou. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 107 (2013).
- [5] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyons, B. Veet, M.A. Empl, P. Heremans. *Nature Communications*, 5, 3406 (2014).
- [6] J.T. Chen, C.S. Hsu. *Chemistry*, 2, 2707 (2011).
- [7] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyons, P. Heremans. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).
- [8] J.H. Beck, B. Ray, R.R. Grote, R.M. Osgood, C.T. Black, M.A. Alam, I. Kymissis. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4, 1100–1106 (2014).
- [9] L. Cattin, S.Tougaard, N. Stephant, S. Morsli, J.C. Bernède. *Gold Bulletin*, 44, 199 (2011).
- [10] J. Mayer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalski, T. Riedl, A. Kahn. *Advanced Materials*, 24, 5408 (2012).
- [11] J.C. Bernède, L. Cattin, M. Morsli. *Technology Letters*, 1 (2), 5 (2014).
- [12] J.C. Bernède, L. Cattin, S. Ouro Djobo, M.Morsli, S.R.B. Kanth, S. Patil, P. Leriche, J. Roncali, A. Godoy, F.R. Diaz, M.A. del Valle. *Physica status solidi A*, 208, 1989 (2011).
- [13] C. F. Lin, V.M. Nichols, Y.C. Cheng, C.J. Bardeen, M.K. Wei, S.W. Liu, C.C. Lee, W.C. Su, T.L. Chiu, H.C. Han, L.C. Chen, C.T. Chen, J.H. Lee. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122, 264 (2014).
- [14] X. Tong, B.E. Lassiter, S.R. Forrest. *Organic Electronics*, 11, 705 (2010).

- [15] N. Beaumont, S.W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K.E. Smith, T.S. Jones. *Advanced Functional Materials*, 22, 561, (2012).
- [16] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).
- [17] N. Li, B. E. Lassiter, R. R. Lunt, G. Weil, S. R. Forrest. *Applied Physics Letters*, 94, 023307 (2009).
- [18] S.W. Liu, W.C. Su, C.C. Lee, C.C. Chou, C.W. Cheng. *ECS Solid State Letters*, 1, 70 (2012).
- [19] H. Gommans, D. Cheyns, T. Aernouts, C. Girotto, J. Poortmans. *Advanced Functional Materials*, 17, 2653 (2007).
- [20] P. Heremans, D. Cheyns, B.P. Rand. *Accounts of Chemical Research*, 42, 1740 (2009).
- [21] H. Gommans, D. Cheyns, T. Aernouts, C. Girotto, J. Poortmans, P. Heremans. *Advanced Functional Materials*, 17, 2653-2658 (2007).
- [22] L. Cattin, F. Dahou, Y. Lare, M. Morsli, R. Tricot, S. Houari, A. Mokrani, K. Jondo, A. Khelil, K. Napo, J.C. Bernède. *Journal of Applied Physics*, 105, 034507 (2009).
- [23] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Diakonov, J.C. Hummelen. *Journal of Applied Physics*, 93, 3376 (2003).
- [24] P. Qin, G. Fang, W. Zeng, X. Fan, Q. Zheng, F. Cheng, J. Wan, X. Zhao. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 3311 (2011).
- [25] P.N. Murgatroyd. *Journal of Applied Physics* D3, 151 (1970).
- [26] Thèse de Sadiara FALL, Université de Strasbourg (2013).
- [27] Z.B. Wang, M.G. Helander, M.T. Greiner, J.Qiu, Z. H. Lu. *Journal of Applied Physics*, 107, 034506 (2010).
- [28] J.C. Blakesley, F.A. Castro, W. Kylberg, G.F.A. Dibb, C. Arentes, R. Valaski, M. Cremona, J.S. Kim, J.S. Kim. *Organic Electronics*, 15, 1263 (2014).
- [29] <http://www.npl.co.uk/science-technology/electrochemistry/research/organic-electronics/mobility-protocol>, 2014.

- [30] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M.R. Wertheimer. *Thin Solid Films*, 349, 511–512 (2006).
- [31] A. Latef, J.C. Bernède. *Physica Status Solidi A*, 124, 243 (1991).
- [32] Y. Berredjem, N. Karst, A. Boulmouk, A.H. Gheid, A. Drici, J.C. Bernède. *The European Physical Journal Applied Physics*, 40, 163 (2007).
- [33] M.O. Reese, S.A. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S.R. Kurtz, D.S. Ginley, D.C. Olson, M.T. Lloyd, P. Morvillo, E.A. Katz, A. Elschner, O. Hailant, T. R. Currier, Vi Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K.R. Kirov, G. Trimmel, T. Rath, O. Ingan as, F. Zhang, M. Andersson, K. Tvingstedt, M. Lira-Cantu, D. Laird, C. McGuinness, S.J. Gowrisanker, M.Pannone, M. Xiao, J. Hauch, R. Steim, D.M. DeLongchamp, R.R osch, H. Hoppe, N. Espinosa, A. Urbina, G. Yaman-Uzunoglu, J.-B. Bonekamp, A.J.J.M. van Breemen, C. Girotto, E. Voroshazi, F. C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1253 (2011).
- [34] N. Wang, X. Tong, Q. Burlingame, J. Yu, S.R. Forrest, Photodegradation of small-molecule organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 125, 170–175 (2014).
- [35] A. Hamed, Y.Y. Sun, Y.K. Tao, R.L. Meng, P.H. Hor. *Physical Review B*, 47, 10873 (1993).

Chapitre VI

Première étude du potentiel du pentathiophène comme donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques

1. Introduction

Comme nous avons dit dans le chapitre III, les oligothiophènes et leurs dérivés sont parmi les plus prometteurs des matériaux semi-conducteurs organiques. Parmi les oligomères de thiophènes, une étude dédiée aux « Phenyl-capped oligothiophènes » (PnT) a montré que quand ils sont utilisés comme donneurs d'électrons dans des cellules photovoltaïques, les meilleurs résultats sont obtenus avec le P5T [1].

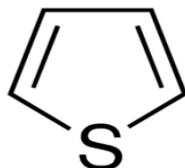


Figure VI-1 : la molécule de thiophène

Comme nous l'avons déjà évoqué, une des possibilités pour augmenter le rendement des cellules, consiste en l'utilisation de 3 couches organiques pour élargir le domaine d'absorption de la cellule et donc son courant. Il se trouve que des oligomères de thiophène ont déjà été utilisés avec succès comme couche donneuse d'électrons dans une structure composée de trois couches organiques [2].

Tous ces avantages font que nous avons choisi le pentathiophène (5T) comme possible donneur d'électrons performant. Dans un premier temps nous l'avons utilisé comme simple donneur dans une cellule où il est couplé avec le C₆₀ [3]. Ce travail préalable doit nous permettre à l'avenir de l'introduire dans une couche triple.

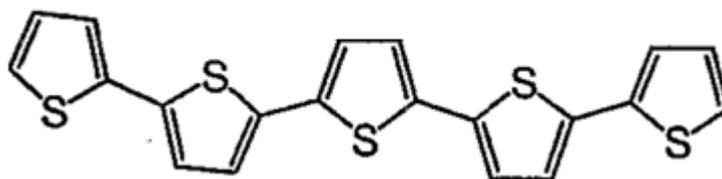


Figure VI-2 : Molécule pentathiophène (5T)

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet des différentes ABL (MoO₃, CuI, MoO₃ / CuI) sur les propriétés des couches de 5T.

La structure de la cellule qu'on veut étudier est : verre / ITO / ABL / 5T (x nm) / C₆₀ (40nm) / Alq₃ (9nm) / Al (120nm) / Se, avec ABL soit MoO₃, CuI, MoO₃ / CuI,

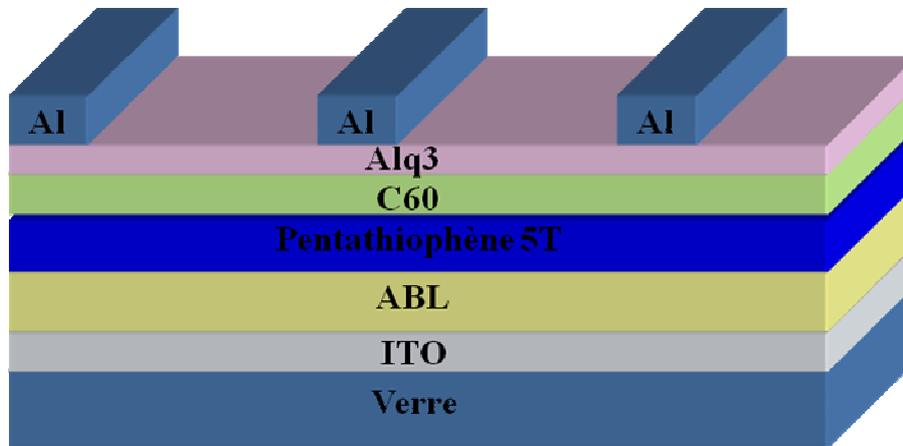


Figure VI-3 : Structure des OPVCs déposées

2. Résultats expérimentaux

2.1 Optimisation de l'épaisseur de la couche de pentathiophène (5T) et de l'interface ITO/5T

Habituellement, la bicouche MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm) permet d'obtenir les rendements les plus élevés [4,5], nous avons donc utilisé ces épaisseurs pour l'optimisation de l'épaisseur de la couche de pentathiophène. Et nous avons vérifié que MoO₃ / CuI est effectivement plus efficace que MoO₃ ou CuI seul.

Les courbes typiques J-V obtenues, en utilisant l'épaisseur optimale de 5T, avec différentes ABL sont visualisées sur la figure VI-4 et résumées dans le tableau VI-1. On peut voir que, comme prévu, le meilleur résultat est obtenu avec la double couche tampon anodique.

On peut voir dans le tableau VI-1 que l'épaisseur optimale de 5T est de 70 nm. Cette épaisseur optimale est plus épaisse que celle habituellement rencontrée avec les phtalocyanines. Ceci peut être dû à la grande mobilité des porteurs dans les oligomères de thiophène [6].

Tableau VI-1: Performances des OPVCs utilisant PHJ 5T / C₆₀, avec différentes ABL, dans les conditions d'éclairage de AM1.5

ABL	Epaisseur de 5T (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)
MoO ₃ /CuI	60	0,39	2,54	52	0,52	2,6	850
MoO ₃	70	0,40	2,36	59	0,54	4,4	1500
CuI	70	0,30	3.34	34	0,35	4,5	150
MoO ₃ /CuI	70	0,40	3.64	56	0,81	4,6	1100
MoO ₃ /CuI	80	0,40	2.43	47	0,45	7	1100
MoO ₃ /CuI	85	0,41	2,36	44	0,43	12	1150

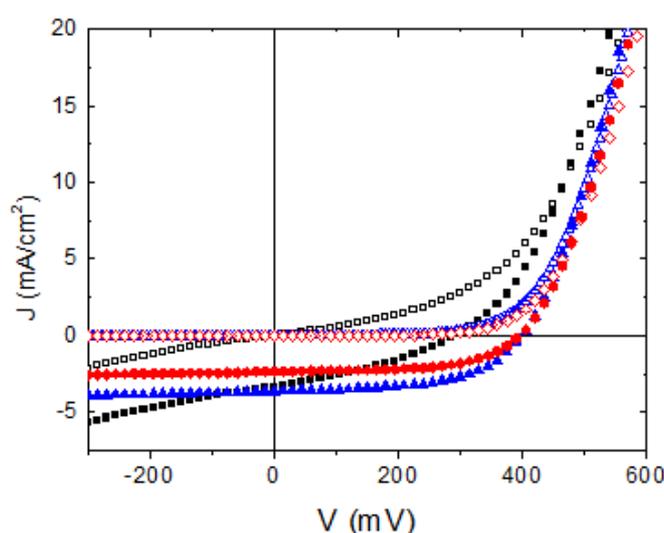


Figure VI-4 : Caractéristiques JV OPVCs utilisant 5T comme donneur d'électrons et C60 comme accepteur, avec différentes ABL : CuI (■), MoO₃/CuI (▲) et MoO₃ (●) dans l'obscurité (symboles pleins) et sous irradiation AM1.5 (symboles ouverts)

L'épaisseur du film de 5T, qui a été mesurée à l'aide d'une balance à quartz, a été vérifiée par la visualisation par MEB de la section transversale d'un film 5T. Dans la figure VI-5, nous pouvons voir la section transversale d'un film de 5T ayant une épaisseur de 100 nm, selon le quartz, déposée sur un film d'ITO d'épaisseur de 100 nm. On peut conclure qu'il existe une bonne corrélation entre l'épaisseur mesurée par le quartz et celle déduite de la section transversale de visualisation. La section transversale permet de voir que des protubérances sont visibles à la surface de la couche de 5T.

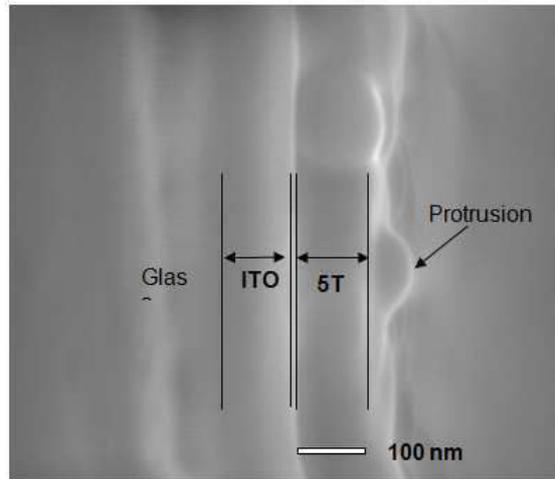


Figure VI-5: Visualisation de la section transversale du film de 5T (100 nm) déposé sur ITO / MoO₃ / CuI

2.2 Etude par voltamétrie cyclique du pentathiophène

Les valeurs de LUMO et HOMO calculées à partir du potentiel d'oxydation-réduction (figure VI-6), sont de 3,77 eV et 5,35 eV respectivement, (figure VI-4). Ces valeurs confirment que 5T peut être un bon donneur d'électrons. La différence d'énergie entre le LUMO et le HOMO peut être utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite qui est $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ soit 1,98 eV.

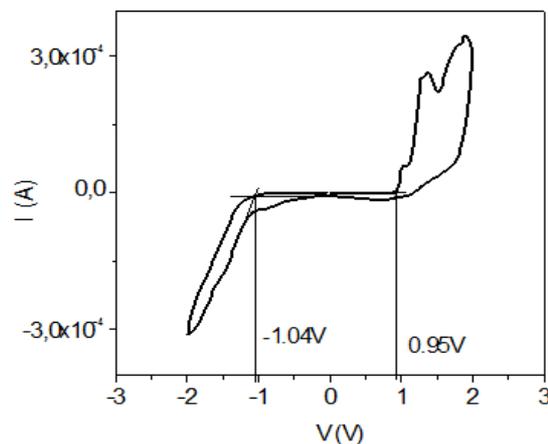


Figure VI-6 : Cycle voltammogramme de 5T

2.3 Etude des propriétés optiques des couches de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques

Le spectre d'absorption optique d'un film de 5T (100 nm d'épaisseur) est présenté dans la figure VI-7. Des courbes similaires sont obtenues quel que soit la couche tampon anodique. Le pic

d'absorption de 5T est aussi élevé que ceux rencontrés dans d'autres matières organiques comme la phtalocyanine, mais à une longueur d'onde inférieure à 400 nm, ce qui est très inférieure à celle des valeurs rencontrées dans les phtalocyanines métalliques. Puisque, par ailleurs, l'absorption de C₆₀ apparaît pour des valeurs inférieures à 500 nm, le spectre d'absorption de ces cellules ne correspond pas bien au spectre solaire.

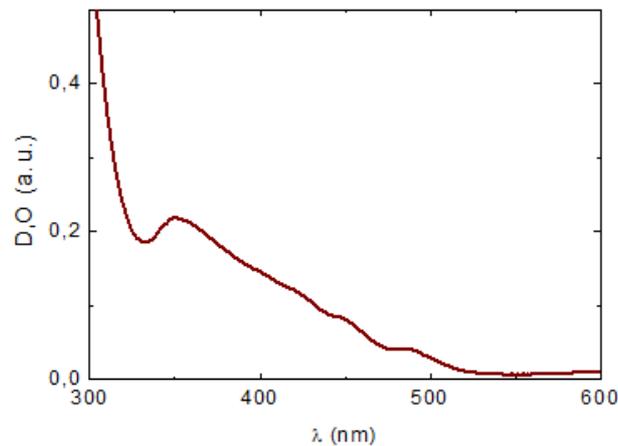


Figure VI-7 : Spectre d'absorption d'un film mince 5T déposé sur ITO / MoO₃ / CuI

2.4 Etude par diffraction des rayons X des couches minces de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques

L'étude par diffraction des rayons X montre que la structure des films dépend de l'ABL. La figure VI-8 montre que lorsque les films 5T sont déposés sur MoO₃, ils sont amorphes tandis que des pics de diffraction sont visibles lorsqu'ils sont déposés sur CuI. Plus précisément, lorsque les films 5T sont déposés sur CuI, les films sont au moins en partie cristallisés, ce qui améliore la mobilité des trous et permet de travailler efficacement avec des couches plus épaisses de donneur d'électrons.

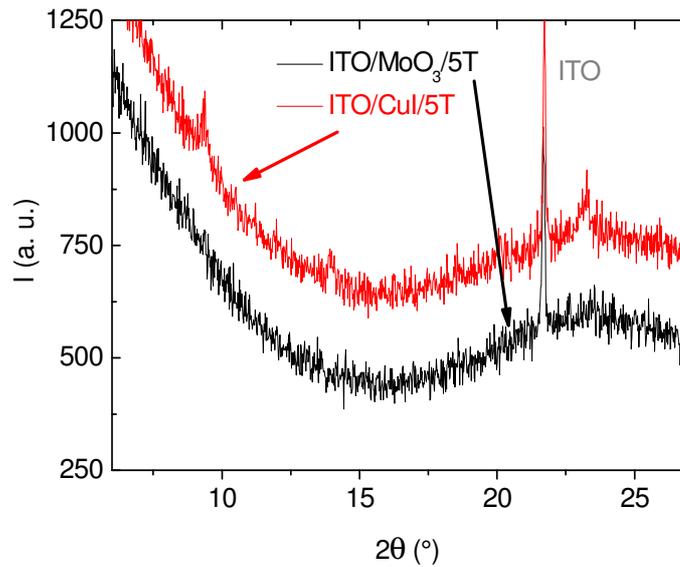


Figure VI-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches de 5T déposées sur MoO₃ et sur CuI.

2.5 Etude par microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique des couches minces de pentathiophène déposées sur différentes couches tampons anodiques

La visualisation de la surface par MEB et AFM des images de couches de 5T déposées sur différentes couches tampons anodiques ABL sont rapportés sur la figure VI-9.

Compte tenu de la différence d'échelle, nous pouvons voir que les images de l'AFM des surfaces sont en bon accord avec celles visualisées par MEB. Ces figures montrent différentes morphologies suivant les différentes sous-couches.

Dans la figure VI-9a, la microphotographie MEB des films 5T déposés sur ITO / CuI présente certaines structures en forme de branches réparties de manière aléatoire. Si l'image AFM (figure VI-9d) montre que le film 5T est constitué de petits grains en forme de tige, une partie de ces grains sont reliés entre eux ce qui donne lieu à des agrégats sous la forme de branches telles que visualisées par MEB (figure VI-9a et d).

Dans le cas de films 5T déposés sur ITO / MoO₃ / CuI, les branches sont plus grandes avec des "formes cristallines" ceci aussi bien pour les images MEB et que les images AFM. Elles sont en dehors du plan du substrat (figure VI-9b et 9e).

Ces grains sont clairement visibles dans la visualisation de la section transversale de la figure VI-5. Au contraire, dans le cas de couches 5T déposées sur ITO / MoO₃, les ramifications décrites ci-dessus ne sont pas présentes. Et les grains sont tout le long de la surface du substrat (figure VI-9c et 9f)

Cela montre que CuI influence de manière significative la structure des films de 5T. Ce fait est corroboré par l'étude de diffraction des rayons X.

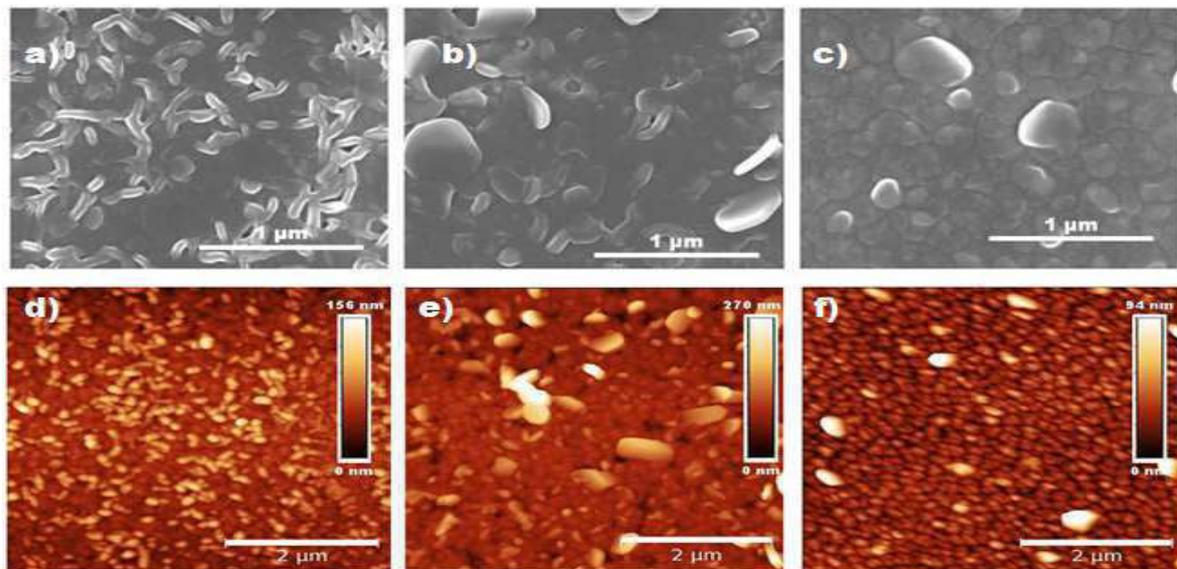


Figure VI-9 : Images MEB (a) et AFM (d) du couche 5T déposée sur ITO/CuI
 Images MEB (b) et AFM (e) du couche 5T déposée sur ITO/MoO₃/CuI
 Images MEB (c) et AFM (f) du couche 5T déposée sur ITO/MoO₃

Les caractérisations ci-dessus vont maintenant être utilisées pour justifier les valeurs des paramètres J_{sc} , V_{oc} et FF mesurées dans les OPVCs. Dans le cas des hétérojonctions planes 5T / C₆₀ les valeurs optimales obtenues sont $J_{sc} = 3,64 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $V_{oc} = 0,40 \text{ V}$, $FF = 56 \%$, ce qui correspond à $\eta = 0,81 \%$.

La valeur de la RMS des films 5T déposés sur MoO₃ est de $13,0 \pm 0,2 \text{ nm}$, elle est de $30 \pm 2 \text{ nm}$ lorsqu'ils sont déposés sur MoO₃ / CuI. Ces valeurs, principalement dans le cas de MoO₃ / CuI sont assez élevées. A première vue, une rugosité élevée de la couche de donneur permet d'augmenter la surface de la zone d'interface donneur/ accepteur, ce qui a un effet positif sur la séparation de charge et donc sur J_{sc} . Dans le cas de la double couche tampon MoO₃ / CuI, l'hétérojonction peut être assimilée à un pseudo milieu interpénétré (bulk-hétérojonction), ce qui justifie les meilleurs résultats obtenus avec cette couche tampon. Cependant, cette grande rms n'est pas sans inconvénients, surtout si les rugosités sont issues de l'électrode inférieure,

le MoO₃ empêche la formation de chemins de fuites et permet de réaliser une adaptation optimale de la bande entre l'anode et la couche tampon anodique.

Une autre source de diminution des performances d'OPVC est la qualité de l'interface donneur / accepteur [9]. En fait, la valeur de Voc est influencée non seulement par la différence de niveau d'énergie entre la LUMO de l'accepteur d'électron et l'HOMO du donneur d'électron, mais aussi par l'empilement moléculaire et la recombinaison des porteurs de charges à l'interface [10-11].

3. Conclusion et perspectives

Même si l'absorption de 5T ne correspond pas très bien au spectre solaire, la mobilité très élevée de trous permet d'utiliser des couches de donneurs des électrons plus épaisses que d'habitude, ce qui permet d'obtenir un rendement d'OPVC significatif. Le rendement est amélioré par l'utilisation de la double ABL MoO₃ / CuI, ce qui confirme que cette couche tampon fonctionne avec les donneurs d'électrons quel qu'ils soient.

La perspective de cette étude, sera l'utilisation trois couches simples superposées comprenant deux accepteurs et un donneur [12], dans lequel le domaine d'absorption sera élargi et un relais cascade d'énergie permet un processus de dissociation des excitons en deux étapes efficaces. Les deux accepteurs seront le C₆₀ et le SubPc [13] et le donneur sera le pentathiophène.

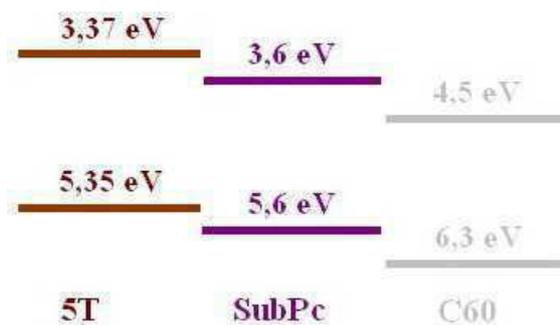


Figure VI-11 : Niveau d'énergies aux contacts 5T/SubPc/C₆₀

Références du chapitre VI

- [1] C. R. Mc Neill, M. J. Clifton-Smith, J. S. Quinton, B. V. King, S. Hotta, P. C. Dastoor. *Current Applied Physics*, 4, 335-338 (2004).
- [2] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M/ A. Empl, P. Heremans. *Nature Communications* (2014).
- [3] Z. El Jouad, L. Cattin, F. Martinez, G. Neculqueo, G. Louarn, M. Addou, P. Predeep, J. Manuvel, J.C. Bernède. *The European Physical Journal Applied Physics*, 74, 24603 (2016).
- [4] M. Makha, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, E. Arca, J. Velez, N. Stephant, M. Morsli, M. Addou, J. C. Bernède. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 51, 569-582 (2013).
- [5] L. Cattin, J.C. Bernède, Y. Lare, S. Dabos-Seignon, N. Stephant, M. Morsli, P.P.Zamora, F.R. Diaz, M.A. del Valle. *Physica Status Solidi A*, 210, 802, (2013).
- [6] J. Sakai, T. Taime, K. Saito. *Organic Electronics*, 9, 582-590 (2008).
- [7] F.Z. Dahou , L. Cattin, J. Garnier, J. Ouerfelli, M. Morsli, G. Louarn, A. Bouteville, A. Khellil, J.C. Bernède. *Thin Solid Films*, 518, 6117–6122 (2010).
- [8] M. Makha, L. Cattin, S. Ouro Djobo, N. Stephant, N. Langlois, B. Angleraud, M. Morsli, M. Addou, J.C. Bernede. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60, 31302 (2012).
- [9] Y. Abe, T. Yokoyama, Y. Matsuo. *Organic Electronics*, 14, 3306 (2013).
- [10] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).
- [11] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schuppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle. *Advanced Materials*, 18, 2872 (2006).
- [12] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, P. Heremans. *Applied Physics Letters*, 101, 143301 (2012).
- [13] N. Beaumont, S.W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K.E. Smith, T.S. Jones. *Advanced Functional Materials*, 22, 561 (2012).

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, plus précisément l'influence des couches tampons anodiques et cathodiques sur les performances des cellules classiques et inverses avec différents donneurs d'électrons. Les résultats obtenus étaient comparés avec des cellules photovoltaïques utilisant des structures référentielles.

Dans la première partie, nous avons amélioré la collecte des électrons, dans trois structures des cellules photovoltaïques organiques différentes.

La première structure était des cellules inverses à base de CuPc, nous avons optimisé ces cellules via une couche mince d'un composé de césium, CsI et Cs₂CO₃, comme couche tampon cathodique. Nous avons montré que CsI est plus efficace que Cs₂CO₃. Lorsque CsI est déposé sous vide par chauffage thermique, il présente une carence en iode. Ce déficit est amplifié par le recuit des structures ITO/CBL ce qui permet d'obtenir une collection d'électrons plus efficace. Les meilleurs IOPVCs ont été obtenus après un recuit de 5 min à 150 °C, avec une épaisseur de 1,5 nm de CsI.

Dans la deuxième structure, nous avons utilisé deux nouveaux donneurs des électrons, ils appartiennent à la même famille d'oligomères, BSTV et BOTV. Nous avons commencé par l'utilisation de BSTV dans des cellules classiques. Son épaisseur optimale était 22 nm. Nous avons montré que la couche tampon cathodique hybride, Alq₃ (6nm) / Ca (3 nm), améliore les performances de ces cellules. Nous avons combiné les avantages de ces deux couches, l'Alq₃ se comporte comme une couche bloqueuse des excitons et Ca réduit la barrière d'injection d'électrons, en raison de son faible travail de sorti (2,9 eV).

Ensuite nous avons utilisé BSTV et BOTV, dans des cellules classiques dans le but de comparer les résultats de ces deux donneurs d'électrons. Après l'étude des propriétés optiques de ces deux donneurs d'électrons, nous avons montré que l'intégration de la couche tampon hybride Alq₃/Ca au niveau de la cathode, dans les OPVCs, augmente Jsc, ce qui se traduit par une amélioration significative du rendement des OPVCs, quelque soit le donneur d'électrons. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec BSTV due à sa bande interdite plus large par rapport à celle de BOTV, l'homogénéité de la surface de la couche de BSTV est meilleure que celle de BOTV et les courants de fuites dans le cas de BOTV sont plus élevés que dans le cas de BSTV.

Par contre l'utilisation de ces deux donneurs d'électrons dans des cellules inverses avec la même couche tampon cathodique hybride utilisée dans le cas classique, Ca/Alq₃ montre que le rendement obtenu avec des cellules utilisant BOTV donne un rendement supérieur à celui obtenu avec des cellules utilisant BSTV. Nous avons conclu que la configuration de la cellule inversée permet de diminuer le courant de fuite.

Dans la troisième structure, nous avons utilisé une couche hybride, la même couche employée dans les cellules utilisant BSTV comme donneur d'électrons, Ca / Alq₃ et nous avons introduit un autre donneur d'électrons, le subphthalocyanine SubPc, dans des cellules inverses. Et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux du CuPc. L'épaisseur optimale de SubPc est 16 nm. Nous avons montré que la couche hybride, Ca (3nm) / Alq₃ (9 nm), est efficace quand CuPc est substitué par SubPc dans ces cellules. Nous avons obtenu un rendement de 3,85 %. Et nous avons terminé par l'étude de l'effet de la vitesse de dépôt de la couche SubPc sur sa morphologie, nous avons montré que la faible vitesse de dépôt du SubPc (0,02 nm / s) donne des dispositifs avec grande valeur de Voc, faible courant de fuite et des caractéristiques reproductibles.

Dans la deuxième partie, nous avons amélioré la couche de transport de trous dans deux structures des cellules photovoltaïques organiques différentes.

La première structure était à base de SubPc/C₆₀. L'épaisseur optimale de SubPc est 20 nm. La meilleure couche de transport des trous utilisée était la double couche MoO₃ (3 nm) / CuI (1,5 nm). Et les résultats obtenus ont été comparé avec ceux du CuPc. Les résultats montrent que les rendements des cellules utilisant le SubPc sont très supérieurs à ceux utilisant le CuPc. Le rendement approche les 5% avec SubPc. Ceci est essentiellement dû au fait que les valeurs de Voc et Jsc sont nettement plus grandes avec le SubPc. L'analyse des courbes J-V associée à l'étude optique a montré que ces améliorations sont dues d'une part au coefficient d'absorption plus élevé du SubPc et d'autre part à la grande valeur de son HOMO (5,6 eV) par rapport au CuPc (5,2 eV). Nous avons montré que la morphologie des films de SubPc dépend de la nature de la couche de transport de trous.

Dans la deuxième structure, nous avons étudié des cellules photovoltaïques organiques classiques avec la même double couche tampon anodique utilisée dans le cas de SubPc, MoO₃ / CuI, mais nous avons substitué le SubPc par le pentathiophène (5T). L'épaisseur optimale de 5T est 70 nm. Cette épaisseur optimale est plus épaisse que celle habituellement rencontrée avec les phtalocyanines. Ceci du à la grande mobilité des porteurs dans les oligomères de

thiophène, ce qui permet d'obtenir un rendement de OPVC significative, 0,81 %. Le rendement est amélioré par l'utilisation de la double couche tampon anodique $\text{MoO}_3 / \text{CuI}$.

Dans cette dernière étude, il reste à utiliser le pentathiophène comme donneur d'électrons en PHJ comprenant trois couches, deux accepteurs des électrons et un donneur d'électrons, dans lequel le domaine d'absorption sera élargi et un relais cascade d'énergie permet un processus de dissociation exciton en deux étapes efficaces. Les deux accepteurs des électrons seront le C_{60} et le SubPc.

PUBLICATIONS

1- L. Barkat, M. Hssein, **Z. El Jouad**, L. Cattin, G. Louarn, N. Hamzaoui, N. Stephant, A. Khelil, M. Addou, M. Ghamnia, M. Morsli, J.C. Bernède. Journal Physica Status Solidi (Accepted 2016)

2- **Z. El Jouad**, L. Barkat, N. Stephant, L. Cattin, N. Hamzaoui, J.C. Bernède, M. Ghamnia, A. Khelil, M. Addou, M. Morsli, S. Béchu, C. Cabanetos, M. Richard-Plouet, P. Blanchard. Journal of Physics and Chemistry of Solids 98 (2016) 128–135

3- **Z. El Jouad**, L. Cattin, F. Martinez, G. Neculqueo, G. Louarn, M. Addou, P. Predeep, J. Manuvel, J.C. Bernède. Eur. Phys. J. Appl. Phys. (2016) 74: 24603

4- F. Martinez, **Z. El Jouad**, G. Neculqueo, L. Cattin, S. Dabos-Seignon, L. Pacheco, E. Lepleux, P. Predeep, J. Manuvel, P. Thappilly, M. Addou, J.C. Bernède. Dyes and Pigments 132 (2016) 185-193

5- **Z. El Jouad**, M. Morsli, G. Louarn, L. Cattin, M. Addou, J. C. Bernède. Solar Energy Materials & Solar Cells 141 (2015) 429-435

6- K El Assad Zemallach Ouari, **Z El Jouad**, K Benchouk, B Kouskoussa, L Cattin, M Makha, A Khelil, M Morsli, M Addou & J C Bernède. Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 52, 2014,

7- **Z. El Jouad**, G. Louarn, T. Praveen, P. Predeep, L. Cattin, J.C. Bernède, M. Addou, M. Morsli. EPJ Photovoltaics 5 (2014) 50401.

ENGAGEMENT DE NON PLAGIAT

Je, soussigné(e) Zouhair EL JOUAD
déclare être pleinement conscient(e) que le plagiat de documents ou d'une
partie d'un document publiée sur toutes formes de support, y compris l'internet,
constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée.
En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées
pour écrire ce rapport ou mémoire.

signé par l'étudiant(e) le **18 / 10 / 2016**

**Cet engagement de non plagiat doit être signé et joint
à tous les rapports, dossiers, mémoires.**

Présidence de l'université
40 rue de rennes – BP 73532
49035 Angers cedex
Tél. 02 41 96 23 23 | Fax 02 41 96 23 00

